

# Einblicke in die Vanadium- und Molybdän-katalysierte Sulfoxidation

**Dissertation**

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium  
(Dr. rer. nat.)



---

seit 1558

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Biochem. Robert Debel  
geboren am 18. Dezember 1974 in Jena

Gutachter

1. Prof. Dr. W. Plass
2. Prof. Dr. G. Kreisel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 16.12.2009

*Meinen Eltern*



---

## Danksagung

Diese Arbeit wurde von April 2005 bis November 2009 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Winfried Plass angefertigt.

Mein erster Dank gilt meinem wissenschaftlichen Betreuer Herrn Prof. Winfried Plass für die Überlassung der interessanten Themenstellung und die Gelegenheit diese Dissertation in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich außerdem für die großzügige wissenschaftliche Freiheit und das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Prof. Dr. Günter Kreisel danke ich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dr. Axel Buchholz danke ich für seine immerwährende Hilfsbereitschaft und für seine Unterstützung bei kleineren und größeren technischen Problemen.

Allen MitarbeiterInnen der Serviceabteilungen des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie sowie des Instituts für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie danke ich für ihre Mitarbeit, ohne die meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen wäre. Ein spezieller Dank geht an Herrn Dr. Helmar Görls für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Des Weiteren danke ich meinen zahlreichen Forschungsstudenten, die durch ihr Engagement ebenfalls zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ganz besonderer Dank geht an meine aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen der Arbeitsgruppe Plass, die neben ihrer fachlichen Kompetenz vor allem über ein enormes Durchhaltevermögen und humoristische und menschliche Qualitäten verfügen.

Ein herzlicher Dank geht an Dr. Arne Roth, Juliane Bauer und Juliane Kolbinger für das Korrekturlesen der Arbeit.

Der größte Dank richtet sich an meine geliebten Eltern, die mir mein Studium ermöglichten und mir auch in turbulenten Phasen stets freundschaftlich zur Seite standen.

Zu guter Letzt richte ich ein liebevolles Dankeswort an meine Lebenspartnerin Susi.

---

## Publikationsliste

Im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit entstanden folgende

### Publikation:

- ▶ **Structural and Catalytic Aspects of Dioxomolybdenum(VI) Complexes with omega-Hydroxy Functionalized N-Salicylidene Hydrazides.** Debel, Robert and Buchholz, Axel and Plass, Winfried, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, *634*, 2291–2298.

### Poster:

- ▶ 11.–14 September 2005: GDCH-Jahrestagung, Düsseldorf, Deutschland.  
**Cis-Dioxomolybdän-Komplex mit Haloperoxidase-Aktivität** Robert Debel, Winfried Plass.
- ▶ 24.–26. Februar 2008: 4. Deutsches Koordinationschemietreffen, Gießen, Deutschland.  
**Dioxomolybdenum(VI) complexes as sulfoxidation catalysts: A mechanistic study.** Robert Debel, Rainer Wilcken, Daniel Geibig Winfried Plass.
- ▶ 16.–20. September 2008, 2<sup>nd</sup> EuCheMS Chemistry Congress, Italien.  
**Molybdenum- and Vanadium-promoted Enantioselective Sulfoxidation.** Robert Debel, Winfried Plass.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Katalyse</b>	<b>3</b>
1.1 Enzym-katalysierte Sulfoxidation . . . . .	4
1.2 Metall-katalysierte Sulfoxidation . . . . .	7
1.2.1 Titan-basierte Sulfoxidation . . . . .	8
1.2.2 Mangan-basierte Sulfoxidation . . . . .	9
1.2.3 Eisen-basierte Sulfoxidation . . . . .	9
1.2.4 Vanadium- und Molybdän-basierte Sulfoxidation . . . . .	10
<b>2 Zielsetzung</b>	<b>17</b>
<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>19</b>
<b>3 V- und Mo-Komplexe mit N-Salicylidenhydrazid Liganden</b>	<b>21</b>
3.1 Allgemeine Synthese der Liganden . . . . .	21
3.2 Allgemeine Synthese der Komplexe . . . . .	22
3.3 Komplexe von <i>para</i> -substituierten R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup> Benzoessäuresalicylidenhydrazid- Liganden . . . . .	22
3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	23
3.3.2 Strukturelle Charakterisierung . . . . .	24
3.4 <i>Ortho</i> -Substitution R <sup>3</sup> und R <sup>4</sup> . . . . .	29
3.4.1 Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	32
3.4.2 Strukturelle Charakterisierung . . . . .	33
3.5 Monoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexe . . . . .	38
3.5.1 Synthese . . . . .	38
3.5.2 Strukturelle Charakterisierung . . . . .	39

3.5.3	Spektroskopische Charakterisierung . . . . .	42
3.5.4	Oxidationsaktivität . . . . .	46
3.6	Sulfoxidationskatalyse . . . . .	48
3.6.1	<i>Para</i> -Substitution R <sup>1</sup> und R <sup>2</sup> . . . . .	48
3.6.2	<i>Ortho</i> -Substitution R <sup>3</sup> und R <sup>4</sup> . . . . .	57
3.6.3	Molybdän-Komplexe von $\omega$ -Hydroxy- <i>N</i> -Salicylidenehydraziden . . . . .	59
3.6.4	Postulierter Mechanismus . . . . .	61
<b>4</b>	<b>V- und Mo-basierte Komplexe mit asymmetrischen Schiff-Base Liganden</b>	<b>65</b>
4.1	Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren von Schiff-Basen des Amino- substituierten $\alpha$ -D-glucopyranosid . . . . .	65
4.1.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	66
4.1.2	Asymmetrische Sulfoxidationskatalyse . . . . .	69
4.2	Vanadium-Katalysatoren von Schiff-Basen der L- $\alpha$ -Aminosäuren und eines BINOL-Derivates . . . . .	73
4.2.1	Synthese und Charakterisierung . . . . .	75
4.2.2	Asymmetrische Sulfoxidationskatalyse . . . . .	75
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>79</b>
	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>Material Methoden</b>	<b>87</b>
<b>7</b>	<b>Liganden</b>	<b>89</b>
7.1	Schiff-Basen von <i>N</i> -Salicylidenhydraziden . . . . .	89
	H <sub>2</sub> salhyph ( <b>1</b> ) . . . . .	89
	H <sub>2</sub> sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph ( <b>2</b> ) . . . . .	89
	H <sub>2</sub> sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph ( <b>3</b> ) . . . . .	90
	H <sub>2</sub> salhyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> ( <b>4</b> ) . . . . .	90
	H <sub>2</sub> salhyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> ( <b>5</b> ) . . . . .	91
	H <sub>2</sub> sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> ( <b>6</b> ) . . . . .	91
	H <sub>2</sub> sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> ( <b>7</b> ) . . . . .	91
	H <sub>2</sub> sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> ( <b>8</b> ) . . . . .	92
	H <sub>2</sub> sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> ( <b>9</b> ) . . . . .	92
	H <sub>2</sub> sal <sup>Br</sup> hyph ( <b>10</b> ) . . . . .	93



H <sub>2</sub> salhyph <sup>OH</sup> ( <b>11</b> ) . . . . .	93
H <sub>2</sub> salhyph <sup>NH<sub>2</sub></sup> ( <b>12</b> ) . . . . .	93
H <sub>2</sub> salhyph <sup>CH<sub>2</sub>OH</sup> ( <b>13</b> ) . . . . .	94
H <sub>2</sub> salhyph <sup>(OH)<sub>2</sub></sup> ( <b>14</b> ) . . . . .	94
H <sub>2</sub> salhyhb ( <b>15</b> ) . . . . .	94
H <sub>2</sub> salhyhp ( <b>16</b> ) . . . . .	95
H <sub>2</sub> salhyhh ( <b>17</b> ) . . . . .	95
7.2 Schiff-Basen von Amino-substituierten α-D-glucopyranosid . . . . .	96
H <sub>2</sub> SalGlc ( <b>18</b> ) . . . . .	96
H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc ( <b>19</b> ) . . . . .	97
H <sub>2</sub> SalGlc <sup>46Bn</sup> ( <b>20</b> ) . . . . .	98
H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> ( <b>21</b> ) . . . . .	99
7.3 Schiff-Basen von L-α-Aminosäuren . . . . .	100
HSalVal ( <b>22</b> ) . . . . .	100
HSal <sup>tBu</sup> Val ( <b>23</b> ) . . . . .	100
HSalTrp ( <b>24</b> ) . . . . .	101
HSal <sup>tBu</sup> Trp ( <b>25</b> ) . . . . .	101
HSalTyr ( <b>26</b> ) . . . . .	102
HSal <sup>tBu</sup> Tyr ( <b>27</b> ) . . . . .	102
HSalPhe ( <b>28</b> ) . . . . .	102
HSal <sup>tBu</sup> Phe ( <b>29</b> ) . . . . .	103
<b>8 Komplexe</b>	<b>105</b>
8.1 V <sup>V</sup> -Komplexe mit N-Salicylidenhydraziden . . . . .	105
K[VO <sub>2</sub> (salhyph)] ( <b>30</b> ) . . . . .	105
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph)] ( <b>31</b> ) . . . . .	105
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph)] ( <b>32</b> ) . . . . .	106
K[VO <sub>2</sub> (salhyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>33</b> ) . . . . .	106
K[VO <sub>2</sub> (salhyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>34</b> ) . . . . .	107
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>35</b> ) . . . . .	107
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>36</b> ) . . . . .	108
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>37</b> ) . . . . .	108
K[VO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>38</b> ) . . . . .	108
8.2 Mo <sup>VI</sup> -Komplexe mit N-Salicylidenhydraziden . . . . .	109
[MoO <sub>2</sub> (salhyph)] ( <b>39</b> ) . . . . .	109

	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph)] ( <b>40</b> ) . . . . .	110
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph)] ( <b>41</b> ) . . . . .	110
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>42</b> ) . . . . .	110
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>43</b> ) . . . . .	111
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>44</b> ) . . . . .	111
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>45</b> ) . . . . .	111
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )] ( <b>46</b> ) . . . . .	112
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )] ( <b>47</b> ) . . . . .	112
	[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>Br</sup> hyph)] ( <b>48</b> ) . . . . .	113
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>OH</sup> )] ( <b>49</b> ) . . . . .	113
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>NH<sub>2</sub></sup> )] ( <b>50</b> ) . . . . .	113
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>CH<sub>2</sub>OH</sup> )] ( <b>51</b> ) . . . . .	114
	[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>(OH)<sub>2</sub></sup> )] ( <b>52</b> ) . . . . .	114
	[MoO <sub>2</sub> (salhyhb)] ( <b>53</b> ) . . . . .	115
	[MoO <sub>2</sub> (salhyhp)] ( <b>54</b> ) . . . . .	115
	[MoO <sub>2</sub> (salhyhh)] ( <b>55</b> ) . . . . .	115
8.3	Peroxo-Mo <sup>VI</sup> -Komplexe mit <i>N</i> -Salicylidenhydraziden . . . . .	116
	[MoO(O <sub>2</sub> )(salhyph)] ( <b>56</b> ) . . . . .	116
	[MoO(O <sub>2</sub> )(salhyph <sup>OH</sup> )] ( <b>57</b> ) . . . . .	117
	[MoO(O <sub>2</sub> )(salhyph <sup>CH<sub>2</sub>OH</sup> )] ( <b>58</b> ) . . . . .	117
8.4	V <sup>V</sup> -Komplexe mit Schiff-Basen des Amino-substituierten α-D-glucopyranosid . . . . .	118
	K[VO <sub>2</sub> (SalGlc)] ( <b>59</b> ) . . . . .	118
	K[VO <sub>2</sub> (SalGlc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>60</b> ) . . . . .	119
	K[VO <sub>2</sub> (Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>61</b> ) . . . . .	120
8.5	Mo <sup>VI</sup> -Komplexe mit Schiff-Basen des Amino-substituierten α-D-glucopyranosid . . . . .	121
	[MoO <sub>2</sub> (SalGlc)] ( <b>62</b> ) . . . . .	121
	[MoO <sub>2</sub> (SalGlc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>63</b> ) . . . . .	122
	[MoO <sub>2</sub> (Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>64</b> ) . . . . .	123
<b>9</b>	<b>Sulfoxidationskatalyse</b> . . . . .	<b>125</b>
9.1	Vorschrift bei Verwendung von <i>cis</i> -Dioxo-Metall-Komplexen . . . . .	125
9.2	Vorschrift bei Verwendung von <i>in situ</i> generierten Katalysatoren . . . . .	125
9.3	Vorschrift zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses ( <i>ee</i> ) . . . . .	126
	<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	<b>127</b>

<b>Anhang</b>	<b>135</b>
<b>Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen</b>	<b>137</b>
<b>Antibakterielle und antifungizide Aktivitätstests</b>	<b>151</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>156</b>
<b>Selbständigkeitserklärung</b>	<b>159</b>
<b>Curriculum Vitae</b>	<b>160</b>



# Einleitung



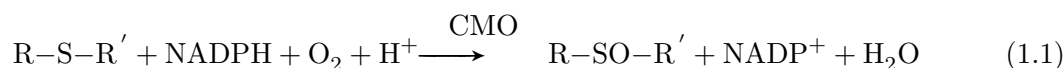
# 1 Katalyse

Der Begriff Katalyse (griechisch - die Auflösung) wurde erstmals von dem schwedischen Chemiker Jöns Jakob Berzelius im Jahre 1836 erwähnt. Er beschrieb die Notwendigkeit eines weiteren Stoffes während der Reaktion zur Produktbildung, ohne selbst verbraucht zu werden. Die genauen wissenschaftlichen Ursachen seiner Beobachtung blieben ihm jedoch auf Lebenszeit unklar. Erst der deutsche Chemiker Wilhelm Ostwald fand eine zeitgemäße Definition der Katalyse, indem er einen Katalysator als einen Stoff beschrieb, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die endgültige Lage des thermodynamischen Gleichgewichts dieser Reaktion zu verändern.

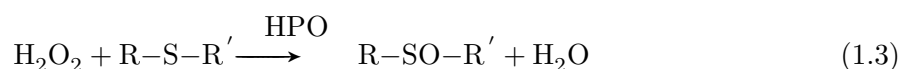
Grundsätzlich lassen sich zwei Arten der Katalyse unterscheiden. Liegt der eingesetzte Katalysator bzw. alle anderen Komponenten vollständig gelöst im Reaktionsmedium vor, dann spricht man von einer *homogenen Katalyse*, wohingegen bei der *heterogenen Katalyse* immer mindestens zwei Phasen vorliegen. In den letzten Jahren gewinnt die Enzym- oder Biokatalyse an Bedeutung für die Katalysatorforschung, da Enzyme, verglichen mit den klassischen industriellen Katalysatoren, häufig eine höhere katalytische Aktivität und/oder Selektivität aufweisen. Insbesondere mit der Entdeckung der Metalloenzyme, die immerhin etwa 30% aller Enzyme ausmachen, rücken die Metalle in den Fokus des Interesses. Hierbei seien die 3d- und 4d-Übergangsmetalle erwähnt, da sie die Fähigkeit zur Bildung koordinativer Bindungen besitzen und deshalb die Möglichkeit bieten ungewöhnliche Reaktionen sehr schonend und selektiv zu katalysieren. In diesem Zusammenhang sollte die *asymmetrische Katalyse*, welche zumeist chirale Metallkomplexe als Katalysator beinhaltet, besonders hervorgehoben werden, da mit Hilfe der Koordination eines chiralen Liganden stereogene Informationen auf das Substrat übertragen werden können. Enantioselektive Katalysatoren spielen eine Schlüsselrolle in der Synthese enantiomerenreiner molekularer Substanzen, die als Wirkstoffe in der pharmazeutischen Chemie von großer Bedeutung sind. Die Bioanorganische Chemie, die somit an der Grenze zwischen den klassischen Gebieten der Anorganischen Chemie und der Biologie angesiedelt ist, beschäftigt sich unter anderem mit der Entwicklung neuer Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren auf Basis der erworbenen Kenntnisse aus der Enzymchemie.

## 1.1 Enzym-katalysierte Sulfoxidation

Die Entdeckung, dass viele Enzyme ein breites Substratspektrum zeigen, hat in den letzten Jahren zu einer stark wachsenden Zahl von Arbeiten auf dem Gebiet der Enzym-katalysierten Sulfoxidation geführt. So wurde erstmals Anfang der Achtziger Jahre die aus der Schweineleber isolierte FAD-abhängige Monooxygenase erfolgreich zur Oxidation des prochiralen *p*-Tolyethylsulfid eingesetzt.<sup>1</sup> Mit ihr konnte ein Enantiomerenüberschuss von 90% *ee* des *R*-Sulfoxids erzielt werden. Dagegen wurde für die Flavin-abhängige Cyclohexanon-Monooxygenase (CMO) aus *Acinetobacter* das korrespondierende *S*-Enantiomer mit einem Überschuss von 64% isoliert. Zahlreiche weitere Untersuchungen zeigten, dass die CMO sehr effektiv mit einer breiten Substratakzeptanz die enantioselektive Sulfoxidation zu katalysieren vermag.<sup>2</sup> Außerdem wurde für die CMO festgestellt, dass abhängig vom verwendeten Substrat eines der beiden Enantiomere in hohen Überschüssen isoliert werden kann. Gleichung 1.1 gibt die katalysierte Gesamtreaktion der CMO an.

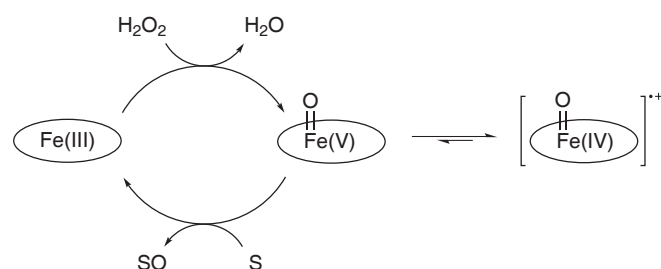


Die zweite für Sulfoxidationsreaktionen bedeutende Klasse von Enzymen sind die Haloperoxidasen. Die Haloperoxidasen (HPO) gehören zu den Oxidoreduktasen. Sie katalysieren die Zweielektronenoxidation von Halogenid ( $\text{X}^-$ ) durch Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zur korrespondierenden hypohalogenigen Säure (HOX) (Gl. 1.2), sind jedoch in Gegenwart eines Sulfids ebenso in Lage die Oxidation zum Sulfoxid zu katalysieren (Gl. 1.3).



Die Nomenklatur der Enzyme bezieht sich auf das elektronegativste Halogenid, das oxidiert werden kann. So kann eine Chlorperoxidase die Oxidation von Chlorid, Bromid und Iodid katalysieren. Dagegen kann die Bromperoxidase nur Bromid und Iodid oxidieren. Bisher sind zwei Arten von Haloperoxidasen identifiziert worden. Die Klasse der Häm-abhängigen Haloperoxidasen, die erstmals in dem Pilz *Caldariomyces fumago* nachgewiesen wurde und in ihrem aktiven Zentrum als prosthetische Gruppe ein Eisen(III)-Protoporphyrinsystem(IX) trägt.<sup>3</sup> Inzwischen sind eine Reihe von weiteren Häm-abhängigen Haloperoxidasen mit Sulfoxidationsaktivität beschrieben worden, deren gemessene Aktivitäten jedoch signifikant kleiner

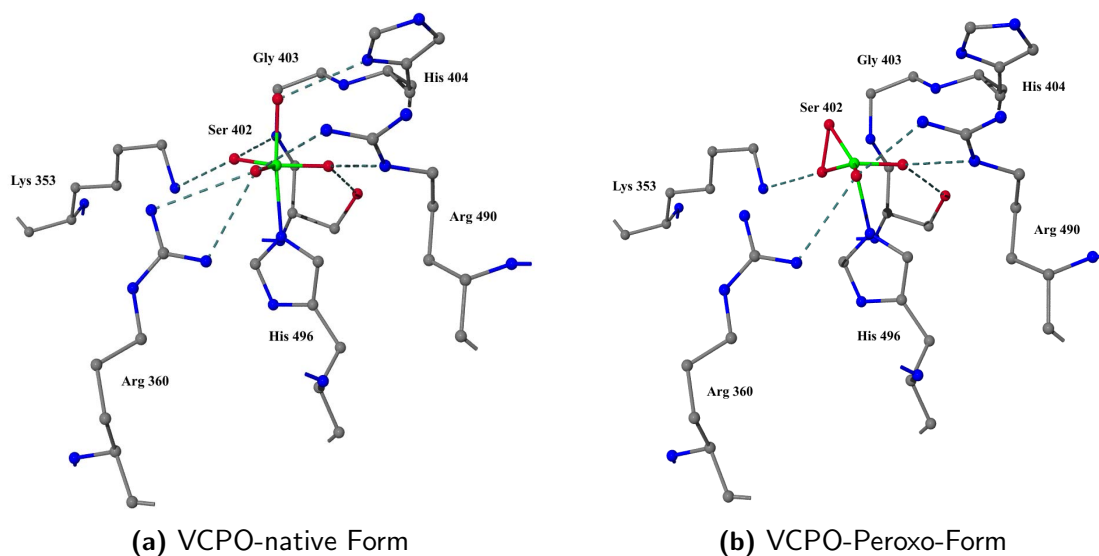




**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der katalysierten Sufoxidation von den Häm-abhängigen Haloperoxidasen.

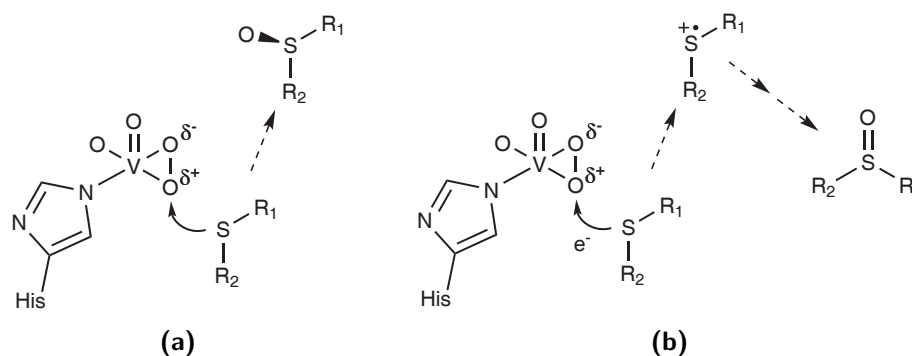
sind als die der Chloroperoxidase aus *Caldariomyces fumago*.<sup>4-7</sup> Für die Häm-abhängigen HPO wird durch Oxidation mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> im Verlauf der Katalyse formal eine Fe(v)=O Spezies gebildet, die vermutlich zu einem diakationischen Oxoferryl(IV)-Zentrum mit koordinierten Porphyrinradikalanion führt. Die darauffolgende Sauerstoffübertragung von der Fe(v)=O Spezies auf Sulfid setzt das entsprechende Sulfoxid frei und bedingt gleichzeitig die Regeneration des Metallzentrums zu Fe(III) (siehe Abb. 1.1).<sup>8</sup>

Die erste nicht Häm-abhängige Haloperoxidase wurde erstmals 1983 in der marinen Braunalge *Ascophyllum nodosum* entdeckt und trägt in ihrem aktivem Zentrum eine Orthovanadat-Einheit (VO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) in der Oxidationsstufe +5.<sup>9</sup> Die am besten untersuchte Vanadium-Haloperoxidase (VHPO) ist die Chloroperoxidase (VCPO) aus *Curvularia inaequalis*. An Kristallstrukturanalysen konnte gezeigt werden, dass die Chloroperoxidase als Monomer vorliegt und eine Bindungsstelle für Vanadat besitzt.<sup>10</sup> Für den Cofaktor Vanadat ist eine trigonal-bipyramidale Koordinationsumgebung mit einem NO<sub>4</sub>-Donorsatz vorgeschlagen, wobei das Vanadat über das N<sup>ε2</sup>-Atom des His<sup>496</sup> kovalent an das Proteinrückrat gebunden ist. Zahlreiche Wasserstoffbrückenbindungen mit Aminosäuren der ersten Koordinationssphäre stabilisieren zusätzlich das Vanadat im aktiven Zentrum (siehe Abb. 1.2a). Der größte Unterschied zu den Häm-abhängigen HPO ist, dass für die VHPO im Verlauf der Katalyse kein Wechsel der Oxidationsstufe zu beobachten ist. Durch Reaktion mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kommt es zur Bildung einer side-on gebundenen Peroxo-Spezies, die kristallographisch bestätigt werden konnte (siehe Abb. 1.2b).<sup>11</sup> Lys<sup>353</sup> ist die einzige Aminosäure des aktiven Zentrums, die eine starke Wasserstoffbrückenbindung mit dem gebundenen Peroxid bildet. Es wird angenommen, dass diese Wasserstoffbrückenbindung eine Verringerung der Elektronendichte an der Sauerstoff-Sauerstoff-Peroxo-Bindung hervorruft und den nukleophilen Angriff des Haloginds erleichtert.<sup>12-15</sup> Diese Fähigkeit von Vanadium-Haloperoxidasen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid eine reaktive Peroxo-Spezies zu bilden, ermöglicht ihnen die Oxidationen anderer Substrate. So konnte erst kürzlich gezeigt



**Abbildung 1.2:** Ausschnitt aus dem aktiven Zentrum. (a): Struktur des aktiven Zentrums der VCPO aus *C. Inaequalis* (PDB ID: 11DQ) mit einem gebundenen Vanadat. (b): Aktives Zentrum der VCPO-Peroxo-Spezies (PDB ID: 11DU). Wasserstoffbrückenbindungen sind als gestrichelten Linien dargestellt.<sup>10,11</sup>

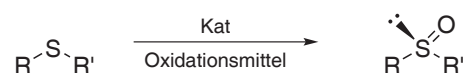
werden, dass VHPO die asymmetrische Oxidation prochiraler Sulfide katalysieren.<sup>16–19</sup> Die Vanadium-Bromoperoxidase (VBPO) der marinen Rotalge *Corallina officinalis* katalysiert die stereoselektive Oxidation bicyclischer aromatischer Sulfide mit Enantiomerenüberschüssen von bis zu 91% zu dem entsprechenden *S*-Sulfoxid. Allerdings erwies sich die VBPO als unfähig die Umwandlung von Phenylmethylsulfid (Thioanisol) zu dem Sulfoxid zu katalysieren.<sup>16</sup> Im Gegensatz dazu katalysiert die VBPO aus *Ascophyllum nodosum* die Sulfoxidation des Phenylmethylsulfid mit 91% ee zu dem entsprechenden *R*-Enantiomer.<sup>19</sup> Interessanterweise konnte für die rekombinante Vanadium-Chloroperoxidase (r-VCPO) aus *Curvularia inaequalis* nur ein Racemat isoliert werden. Das ist insofern erstaunlich, als dass der strukturelle Aufbau beider Enzyme rund um das aktive Zentrum sehr ähnlich ist und lediglich das Phe<sup>397</sup> der VCPO durch Histidin in VBPO ersetzt ist.<sup>10,20</sup> Die Stereoselektivität der VBPO katalysierten Sulfoxidation wird dennoch von mehreren Faktoren beeinflusst. So wird durch partielle Zugabe von organischem Lösungsmittel eine signifikante Verringerung von Umsatz und Selektivität der Sulfoxidation beobachtet. Bei Anwesenheit von Bromid kommt es sogar zu einem vollständigen Verlust der Sulfoxidationsaktivität und Stereoselektivität, hervorgerufen durch die bevorzugte Reaktivität der VBPO gegenüber dem Bromid zu dem entsprechenden Hypobromid.<sup>17,21</sup> Große Unterschiede der Enantioselektivität der VBPO konnten außerdem durch Verwendung von verschiedenen *para*-Substituenten am Aromaten des Phenylmethylsulfid hervorgerufen werden. Elektronenschiebende Substituenten wirken dabei aktivierend und bewirken eine Erhöhung



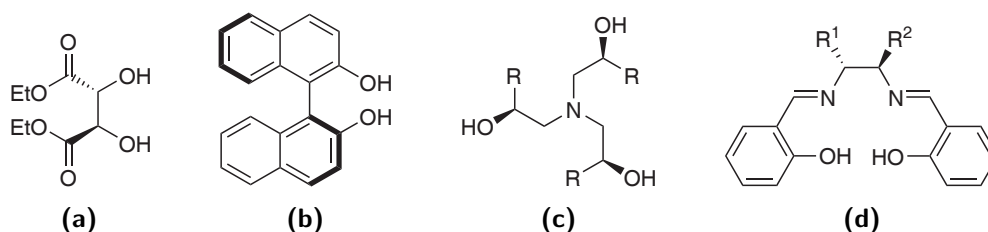
**Abbildung 1.3:** Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus der Sauerstoffübertragung auf Phenylmethylsulfid für die VBPO aus *A. nodosum* (a) und die rekombinante VCPO aus *C. inaequalis* (b).<sup>19</sup>

die Stereoselektivität, während elektronenziehende Substituenten deaktivieren und niedrigere Enantiomerenüberschüsse hervorbringen. Stark elektronenziehende Substituenten, wie die Cyano- und Nitro-Gruppe, wirken derart deaktivierend, dass es zum vollständigen Verlust der Sulfoxidationsaktivität des Enzyms kommt.<sup>18</sup> Aus Untersuchungen mit  $\text{H}_2^{18}\text{O}_2$  konnte gezeigt werden, dass die VBPO im Gegensatz zur VCPO eine direkte selektive Sauerstoffübertragung von dem Vanadium-gebundenen Peroxid auf das Substrat unterstützt. Ausgehend davon wird für die VBPO ein nukleophiler Angriff des Sulfids am Peroxo-Intermediat postuliert (vgl. Abb. 1.3a), wohingegen im Fall der VCPO ein radikalischer Mechanismus vorgeschlagen wird (vgl. Abb. 1.3b).<sup>11,19</sup> Ein solcher radikalischer Mechanismus, wie er im Fall der VCPO postuliert wird, wäre konsistent mit der Bildung eines Racemat und erklärt die signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Stereoselektivität beider Enzyme.

## 1.2 Metall-katalysierte Sulfoxidation



Die Metall-katalysierte Sulfoxidation lässt sich prinzipiell in zwei Bereiche unterteilen. Zum einen in die *in situ* Katalyse, bei der zu Beginn der Katalyse ein Metall-Precursor und ein geeigneter Ligand zum Reaktionsmedium gegeben werden. Die reaktive Spezies wird erst im Reaktionsverlauf erzeugt und ist somit nicht direkt charakterisierbar. Daher besteht ein wesentlicher Nachteil der *in situ* Katalyse darin, dass Informationen und Zusammenhänge über die mechanistischen Abläufe der Katalyse nur schwer zugänglich sind. Im Gegensatz zu einem *in situ* generierten Metall-Katalysator verfolgt der zweite Bereich eine andere Strategie. Hierbei wird ein zuvor isolierter Metall-Komplex mit bekannter Struktur zur Katalyse eingesetzt und



**Abbildung 1.4:** Ausgewählte Beispiele für untersuchte chirale Ligandtypen der Titan-katalysierten asymmetrischen Sulfoxidation.

auf Sulfoxidationsaktivität untersucht. In diesem Zusammenhang ist für beide Bereiche die asymmetrische Reaktionsführung als zusätzliches Charakteristikum der Sulfoxidation hervorzuheben, bei welcher durch asymmetrische Induktion mit Hilfe eines chiralen Katalysators ein bestimmtes Stereoisomer bevorzugt gebildet werden soll.

Die am weitesten verbreitete Anwendung der Metall-katalysierten Sulfoxidation ist die Aktivierung des reaktionsträgen  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch *d*-elektronenarme Übergangsmetallionen der Nebengruppen IV-VII zu den entsprechenden Peroxo-Komplexen. Häufig werden aber auch andere Peroxide wie das *tert*-Butylhydroperoxid (TBHP) oder das Cumolhydroperoxid (CHP) als Oxidationsmittel zur Sulfoxidationskatalyse eingesetzt.

### 1.2.1 Titan-basierte Sulfoxidation

Das erste Beispiel für die Metall-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation wurde erfolgreich mit einem modifizierten Sharpless-Katalysator durchgeführt. Dabei handelte es sich um das bekannte chirale Titan(IV)-Reagenz, bestehend aus  $\text{Ti}(\text{O}-i\text{Pr})_4$ , dem chiralen Diethyltartrat (DET, siehe Abb. 1.4a) und Wasser entweder im Verhältnis 1:2:1<sup>22</sup> oder 1:4:1<sup>23</sup>. Insbesondere die Zugabe von nur einem Äquivalent Wasser ist dabei entscheidend für die Sulfoxidationsaktivität des Titan-Komplexes, so dass mit dem modifizierten Sharpless-Reagenz Enantiomerenüberschüsse von bis zu 90% (*ee*) mit TBHP als Oxidationsmittel erzielt werden konnten. Mit dem ‘nackten’ Sharpless-Reagenz konnte nur das Racemat isoliert werden. Trotz allem sind die mechanistischen Details des modifizierten Sharpless-Katalysator noch weitgehend umstritten. Jedoch wird postuliert, dass der dimere Ti-Komplex im Verlauf der Katalyse zerfällt und die monomere Form vorliegt. Eine weiteres sehr erfolgreich eingesetztes katalytisches Titansystem, das anstatt des DET das chirale *R*-Binaphtol verwendet (siehe Abb. 1.4b), lieferte Enantiomerenüberschüsse von bis zu 96%.<sup>24,25</sup> Basierend auf dem  $C_2$ -symmetrischen chiralen Ligandensystem von DET wurden noch eine Reihe anderer Ti-Katalysatoren vorgestellt, die ebenfalls recht gute Enantiomerenüberschüsse erzielten.<sup>26–29</sup> Darüber hinaus existieren aber auch noch andere Ligandensysteme, die erfolgreich für die Titan-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation zum Einsatz kamen. In

Abbildung 1.4c ist ein  $C_3$ -symmetrischer chiraler Ligand dargestellt, dessen Ti-Katalysator Enantiomerenüberschüsse von bis zu 80% hervorbrachte.<sup>30</sup>

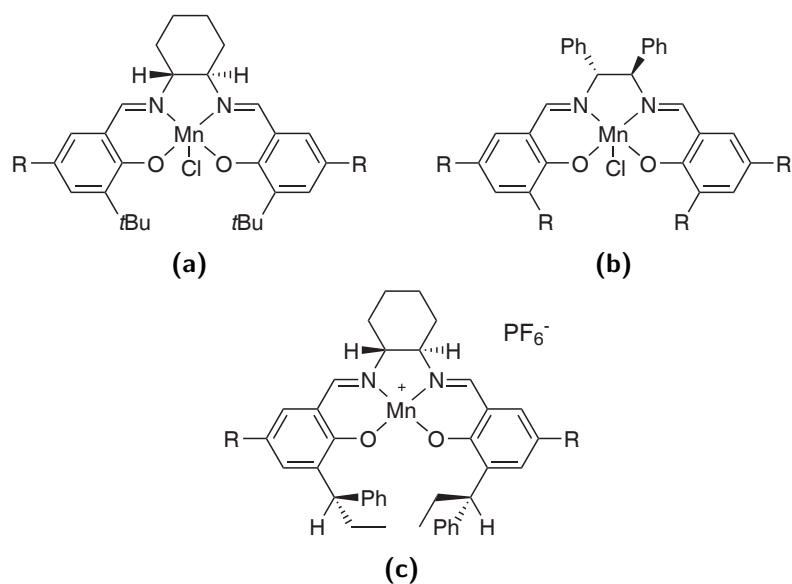
Ein entscheidender Nachteil der Titan-basierten Katalyse ist zum einen die schwierige Handhabung des Metall-Precursor  $Ti(O-iPr)_4$  bzw. des Titan-Reagenz. Zum anderen besitzen die vorgestellten Titansysteme eine geringe katalytische Effizienz gegenüber den verwendeten Substraten, weshalb große Menge des entsprechenden Katalysators zur Sulfoxidation benötigt werden. Einzig der in Abbildung 1.4d dargestellte chirale tetradentate Schiff-Base Salen-Ligand bzw. dessen Ti-Katalysator bilden in dieser Hinsicht eine Ausnahme.<sup>31</sup> Mit diesem Ti-Katalysator konnten in deutlich günstigeren Stoffmengenverhältnissen von Katalysator:Substrat (1:1000 bis 1:1500) mit  $H_2O_2$  als Oxidationsmittel gute Ergebnisse von bis zu 60% *ee* erhalten werden.

### 1.2.2 Mangan-basierte Sulfoxidation

Das von JACOBSEN bereits erfolgreich für die asymmetrische Epoxidierung getestete Mn-Salen System (siehe Abb. 1.5a und 1.5b) wurde auch für die asymmetrischen Sulfoxidation eingesetzt, lieferte jedoch nur moderate Enantiomerenüberschüsse von bis zu 47%.<sup>32</sup> Der Einfluss von Substitutionen am Salicylaromaten mit elektronenziehenden und -schiebenden Gruppen wurde getestet, wobei elektronenziehende Reste eine höhere Katalyseaktivität, jedoch eine schlechtere Enantioselektivität, ergaben. Auf Grundlage der Untersuchungen wurde die Vermutung aufgestellt, dass die elektronenziehenden Substituenten dem Metallzentrum in höher oxidierten Zwischenstufen eine gesteigerte Reaktivität verleihen. Der von Katsuki leicht veränderte, etwas sterisch anspruchsvollere Mn-Salen Komplex zeigte gegenüber den klassischen von Jacobsen verwendeten Mn-Salen Systemen eine signifikant höhere Enantioselektivität mit Überschüssen von bis zu 90% *ee* (siehe Abb. 1.5c).<sup>33,34</sup>

### 1.2.3 Eisen-basierte Sulfoxidation

Die enantioselektive Oxidation von Sulfiden, katalysiert durch Eisen(III)-Komplexe in Analogie zur Häm-abhängigen HPO, ist im Vergleich zum prominenten Ti-System nur wenig untersucht. Einige wenige Beispiele von Eisen-Porphyrin Komplexen mit Sulfoxidationsaktivität sind in der Literatur beschrieben. Diese Fe-Systeme zeichnen sich durch recht gute Umsätze aus, zeigen dennoch nur moderate Enantioselektivitäten von bis zu 50% *ee*.<sup>35,36</sup> Mit einem kürzlich vorgestellten Fe(III)-System basierend auf dem bekannten Salen-Liganden (vgl. Abb. 1.4d) konnten sehr gute Umsätze und gute *ee*-Werte von bis zu 84% erreicht werden.<sup>37</sup> Aktuellere Untersuchungen zur asymmetrischen Sulfoxidation mit chiralen *in situ* generierten Fe(III)-

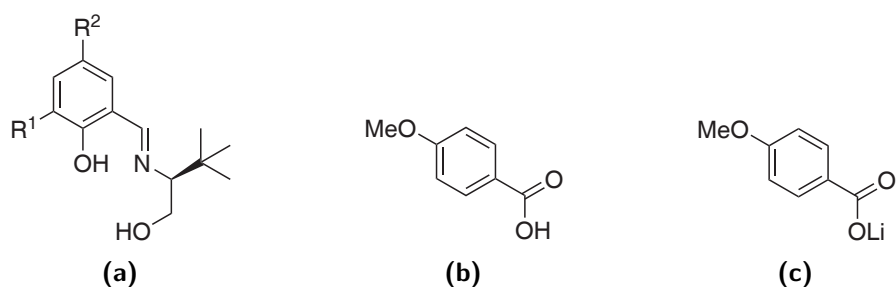


**Abbildung 1.5:** Ausgewählte Beispiele von chiralen Mn-Salen Komplexen, eingesetzt in der asymmetrischen Sulfoxidation.

Komplexen von Schiff-Base-Liganden des *tert*-Leucinol und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel zeigten relativ geringe Umsätze mit hoher Enantioselektivität (siehe Abb. 1.6).<sup>38,39</sup> Es wurden die Einflüsse von unterschiedlichen Substituenten am Salicylaromat auf die Enantioselektivität betrachtet. Dabei konnten die Brom- und Iod-substituierten Fe-Katalysatoren sowohl höhere Umsätze als auch größere Enantiomerenüberschüsse aufweisen, wohingegen größere, sterisch anspruchsvolle Substituenten keinen Einfluss auf die Stereoselektivität der Katalyse hatten. Untersuchungen mit verschiedenen *para*-substituierten Phenylmethylsulfiden zeigten für das Nitro-substituierte Substrat einen stark aktivierenden Effekt auf die Enantioselektivität mit einem ee von 90%.<sup>38</sup> Des Weiteren konnte durch Zugabe von einem halben Äquivalent eines Additivs (siehe Abb. 1.6b und 1.6c) zur Reaktionslösung eine deutliche Verbesserung des Fe-Systems hinsichtlich Umsatz und Selektivität erzielt werden.<sup>39</sup> Über die genauen mechanistischen Abläufe der *in situ* Fe-basierten Katalyse herrscht jedoch noch weitgehend Unklarheit.

#### 1.2.4 Vanadium- und Molybdän-basierte Sulfoxidation

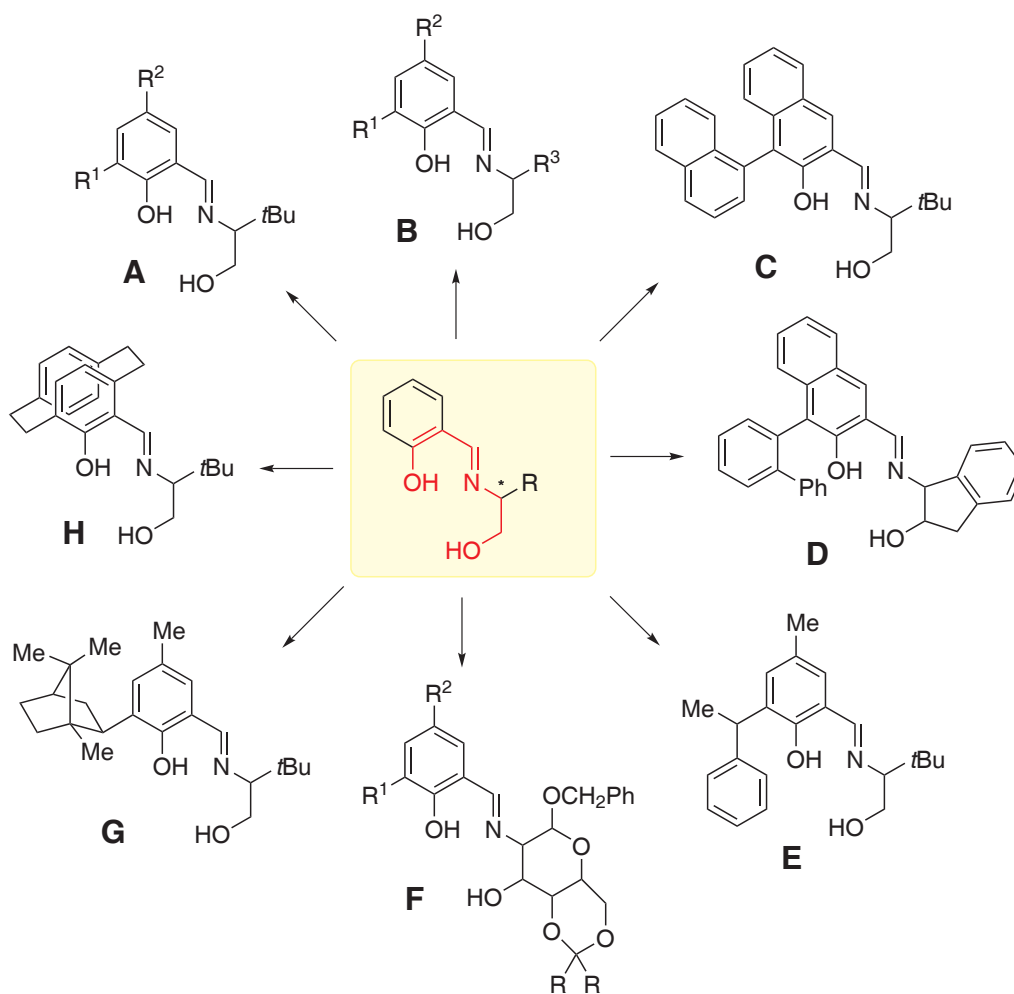
Vanadium und Molybdän nehmen unter den für die Sulfoxidation relevanten Übergangsmetallen eine besondere Stellung ein, da beide als Folge der Schrägbeziehung im Periodensystem ein ähnliches chemisches Verhalten aufweisen. Als natürliches Vorbild dient die V-abhängige Haloperoxidase (VHPO), die wie im vorherigen Kapitel bereits beschrieben, außerordentlich effektiv Sulfoxidation katalysieren kann. Bei der Betrachtung von Vanadium- und Molybdän-



**Abbildung 1.6:** (a): Darstellung des von BOLM für die Eisen-katalysierte Sulfoxidation verwendete chirale Schiff-Base Ligandensystem. Zur Übersichtlichkeit wurden die Substituenten  $R^1$  und  $R^2$  nicht abgebildet. (b) und (c): Beispiele für die verwendeten Additive der Eisen-katalysierten asymmetrischen Sulfoxidation.

Komplexen in der Sulfoxidationskatalyse kann somit zwischen Struktur- und Funktionsmodellen der VHPO unterschieden werden. Da die Funktion von der Struktur mitbestimmt wird, lassen sich beide Punkte nicht strikt voneinander trennen. Strukturmodelle sollen geometrische Eigenheiten modellieren, wie sie im Enzym zu finden sind. So sollten Strukturmodelle der VHPO zwar einen  $\text{NO}_4$ -Donorsatz des Vanadats, wie er im aktiven Zentrum des Enzyms zu finden ist, wiedergeben, jedoch ist dieses Bindungsmotiv für die Generierung von Funktion und damit Reaktivität nicht zwingend notwendig.

Als besonders populärer Ligandtyp zur Darstellung von Struktur- und Funktionsmodellen der VHPO ist in diesem Zusammenhang die Klasse der Schiff-Base Liganden zu nennen. Diese Liganden sind einfach synthetisch zugänglich und lassen sich nahezu beliebig baukastenartig den Erfordernissen anpassen. Erstmals wurde 1986 von einer erfolgreichen asymmetrischen Sulfoxidation mit chiralen Vanadium-Salen Komplexen berichtet.<sup>40</sup> Mit Cumolhydroperoxid als Oxidationsmittel konnten mit diesen Katalysatoren *ee*-Werte von bis zu 40% erreicht werden. Eine enorme Verbesserung der Enantioselektivität erlangte BOLM mit seinem chiralen Schiff-Base Liganden des *tert*-Leucinol (Abb. 1.7 gelb unterlegt). Unter sehr milden Reaktionsbedingungen und mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidationsmittel wurden Enantiomerenüberschüsse von bis zu 85% erzielt.<sup>41</sup> Von dem BOLM-Liganden gibt es mittlerweile eine fast unüberschaubare Vielfalt an Modifikationen mit ebenso vielen Untersuchungen zur Sulfoxidationsaktivität.<sup>41–50</sup> In Abbildung 1.7 sind einige ausgewählte Beispiele von modifizierten BOLM-Liganden für V-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation dargestellt. Mit dem BOLM-Liganden können hinsichtlich der Struktur eine große Anzahl unterschiedlicher Sulfide enantioselektiv oxidiert werden. Dennoch besteht ein wesentlicher Nachteil bei nahezu allen bisher eingesetzten BOLM-Vanadium-Katalysatoren in der *in situ* Erzeugung der reaktiven Spezies, weshalb noch immer der mechanistische Verlauf der Vanadium-katalysierten Sulfoxidation Gegenstand von Diskussionen ist. Aus Untersuchungen zur enantioselektiven Oxidation von Alkyldisulfid wurde vorgeschlagen, dass im Verlauf der

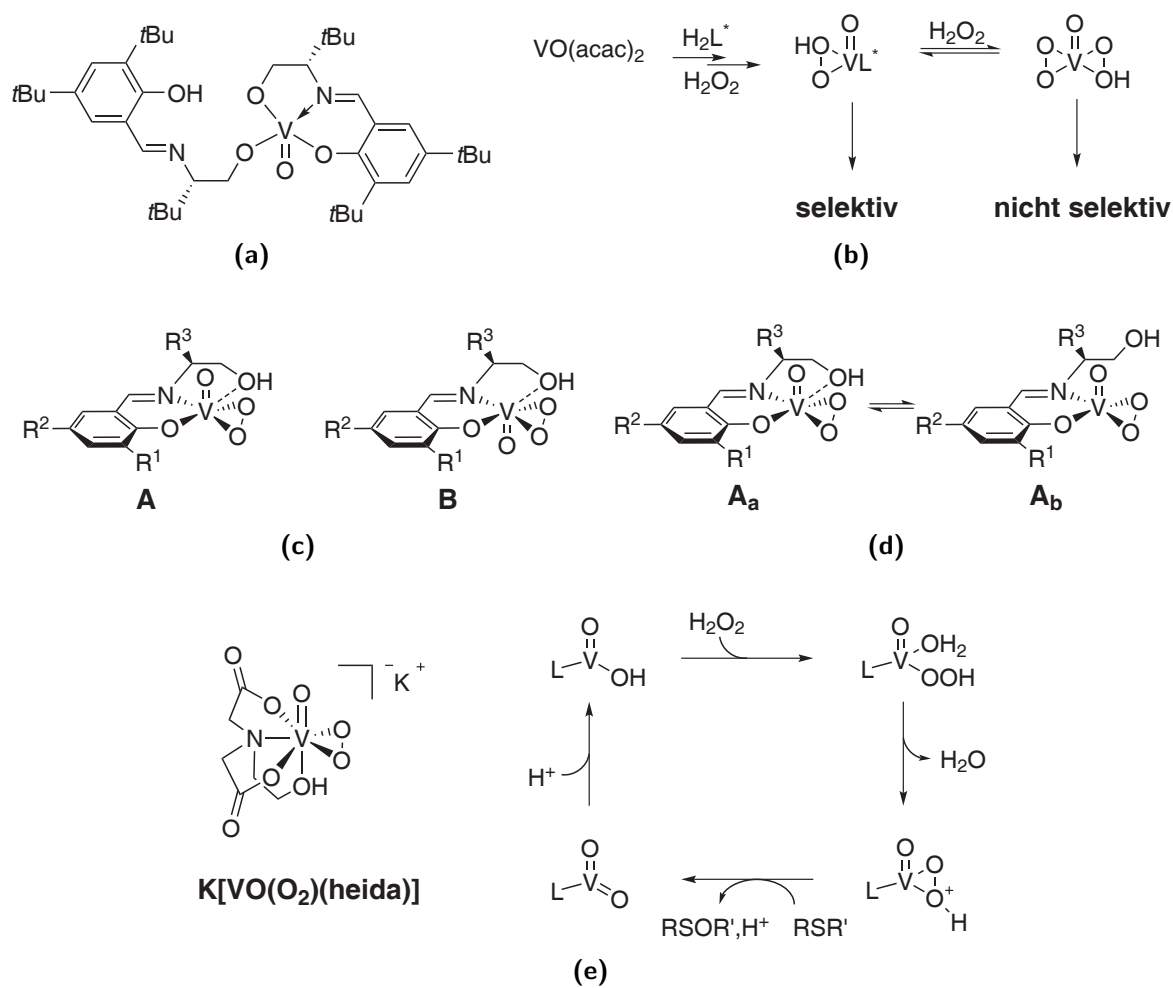


**Abbildung 1.7:** Ausgewählte Beispiele von modifizierten chiralen BOLDM-Liganden für V-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation (A,<sup>41-44,46</sup> B,<sup>45-47</sup> C,<sup>48</sup> D,<sup>49</sup> E,<sup>48</sup> F,<sup>50</sup> G,<sup>48</sup> H<sup>48</sup>).

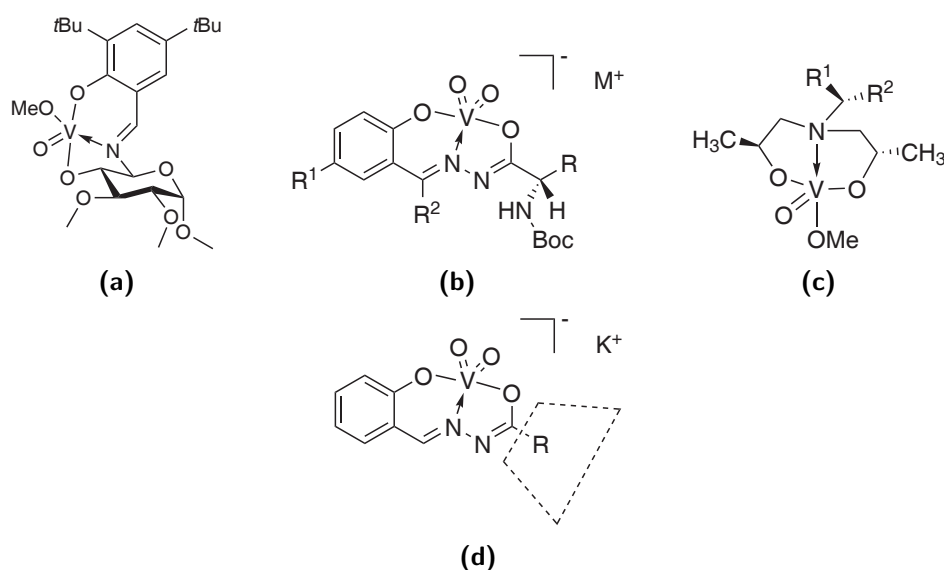


Katalyse zunächst ein Vanadium(v)-Precursor mit zwei koordinierenden Ligandmolekülen der Zusammensetzung  $[\text{VO}(\text{L})(\text{HL})]$  gebildet wird (Abb. 1.8a).<sup>51</sup> Ebenso wie mit *in situ* generiertem Katalysator konnte mit dem zuvor isolierten Vanadium(v)-Komplex  $[\text{VO}(\text{L})(\text{HL})]$  bei langsamer  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zugabe ein hoher Umsatz mit großen Enantiomerenüberschuss von 92% erzielt werden. Eine schnelle Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  verursacht den vollständigen Verlust der Enantioselektivität, weshalb ein Zerfall des Komplexes zu einer Oxobisperoxo-Spezies postuliert wird (siehe Abb. 1.8b). NMR-Studien zum BOLM-System unter katalytischen Bedingungen offenbarten das Vorhandensein von zahlreichen Vanadium(v)-Spezies.<sup>41,44,52,53</sup> Auf Basis dieser Ergebnisse wurde vorgeschlagen, dass erstens im Verlauf der Reaktion zwei diastereomere V-Komplexe vorliegen (siehe Abb. 1.8c) und zweitens die terminale Hydroxyl-Gruppe des Liganden nicht an das Vanadiumzentrum koordiniert sein muss, wodurch der Ligand vom dreizähligen in einen zweizähligen Bindungsmodus wechselt (siehe Abb. 1.8d). DFT-Untersuchungen an diesem Katalysatorsystem bestätigten das Vorliegen solcher Diastereomere, zeigten aber auch, dass jedes Diastereomer im Zuge der Katalyse ein bestimmtes Enantiomer bevorzugt bildet.<sup>54</sup> Darüber hinaus konnte ein Einfluss der Substituenten  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^1$  auf die Enantioselektivität theoretisch nachgewiesen werden. So hat insbesondere die Gruppe  $\text{R}^3$  einen erheblichen Effekt auf die asymmetrische Sulfoxidation, wohingegen die Gruppe  $\text{R}^2$  praktisch keinen Einfluss auf die Enantioselektivität ausübt. Jedoch muss angemerkt werden, dass die DFT-Studien der Substituenten  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  ausschließlich sterische Einflüsse und keine elektronischen Effekte betrachtet. Im Zusammenhang mit einer möglichen Protonierung der Peroxo-Gruppe im Verlauf der Sulfoxidationskatalyse konnten PECORARO et al. kürzlich mit Untersuchungen an dem Peroxo-Vanadium(v)-Komplex  $\text{K}[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{heida})]$  zeigen, dass die katalytische Menge von einem Äquivalent Säure die Geschwindigkeit der Sulfoxidation signifikant erhöht.<sup>55</sup> Ausgehend von diesem Ergebnis wurde ein Mechanismus für eine elektrophile Oxidation des Sulfids vorgeschlagen (siehe Abb. 1.8e).

Nahezu alle Untersuchungen zur asymmetrischen Sulfoxidation von chiralen Aminoalkoholen und Aminozuckern abgeleiteten Schiff-Base Liganden wurden mit *in situ* hergestellten Komplexen durchgeführt. Bisher existieren nur wenige Beispiele zur katalytischen Sulfoxidationsaktivität von zuvor isolierten chiralen Vanadium-Komplexen. In Abbildung 1.9 sind einige Vanadium(v)-Komplexe, die auf Sulfoxidationsaktivität getestet wurden, dargestellt.<sup>56–59</sup> Die katalytischen Untersuchungen der isolierten chiralen Vanadium(v)-Komplexe zeigen zwar recht hohe Selektivitäten, aber im Vergleich zu den *in situ* Katalysatoren deutlich niedrigere oder keine Enantiomerenüberschüsse. Dennoch sei in diesem Zusammenhang der Einsatz von *N*-Salicylidenhydrazid Liganden besonders erwähnt, da dieser Ligandentyp ebenfalls nach einem Baukastenprinzip durch Kondensation eines aromatischen Aldehyds und eines Hydrazids

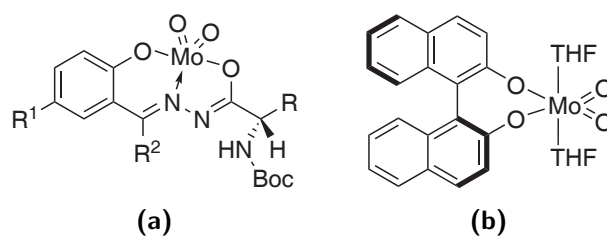


**Abbildung 1.8:** (a): Isolierter Vanadium(v)-Komplex [VO(L)(HL)],<sup>51</sup> (b): Schematische Darstellung für eine selektive und nicht selektive Sulfoxidation.,<sup>51</sup> (c): Diastereomere Vanadium(v)-Spezies.,<sup>41,44,52,53</sup> (d): Mono-Peroxo-Vanadium(v)-Spezies mit zwei- und dreizähligen Liganden.,<sup>53</sup> (e): Postulierter Mechanismus für eine elektrophile Oxidation des Sulfids katalysiert durch K[VO(O<sub>2</sub>)(heida)].<sup>55</sup>



**Abbildung 1.9:** Auswahl von isolierten chiralen Vanadium-Komplexen, die auf Sulfoxidationsaktivität getestet wurden.<sup>56–59</sup>

vielseitig variiert werden kann. Mit diesem Ligandtyp lassen sich sowohl Vanadium(V)- als auch Molybdän(VI)-Komplexe isolieren.<sup>60–67</sup> Trotz des in vielerlei Hinsicht ähnlichen chemischen Verhaltens von Molybdän und Vanadium, ist insbesondere die Zahl an publizierten Molybdän(VI)-Komplexen mit Sulfoxidationsaktivität sehr gering.<sup>65,68–71</sup> Dennoch konnte für eine ganze Reihe verschiedener Molybdän-haltiger Materialien wie Molybdänsalzen,<sup>72</sup> gemischten Metalloxiden,<sup>73</sup> Molybdät-dotierten porösem Kohlenstoff<sup>74</sup> und Molybdän-haltigen Molekularsieben<sup>75</sup> Sulfoxidationsaktivität nachgewiesen werden. Berichte über Molybdän-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation gibt es kaum im Vergleich zur Vanadium-katalysierten asymmetrischen Sulfoxidation.<sup>57,69,71</sup> Die bisher publizierten Molybdän-Komplexe besitzen zwar eine deutlich größere Reaktivität als ihre analogen Vanadium-Komplexe, zeigen aber eine geringe Tendenz zur Enantioselektivität. Für die von unserer Arbeitsgruppe auf Sulfoxidation getesteten chiralen *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe von Aminosäure-funktionalisierten *N*-Salicylidenhydrazid Liganden konnte ein Enantiomerenüberschuss von maximal 9% erzielt werden (siehe Abb. 1.10a).<sup>57</sup> Der kürzlich von COSTA getestete chirale *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex mit einem koordinierenden BINOL erreichte nur etwa 5% *ee*.<sup>71</sup> Die Hauptursache für die schlechten Ergebnisse der enantioselektiven Sulfoxidation ist die Bildung von Oxobisperoxo-Verbindungen. In Analogie zu dem für Vanadium vorgeschlagenen Mechanismus oxidiert eine Oxobisperoxo-Spezies ein prochirales Sulfid zwar schnell, aber nicht enantioselektiv. Seit MIMOUN erstmals ausführlich über die Bedeutung der Klasse der Peroxo-Molybdän-Komplexe für klassische Oxidationsreaktionen berichtete, ist das Interesse an solchen Peroxo-Molybdän-Verbindungen rasant gestiegen.<sup>76</sup>



**Abbildung 1.10:** Auswahl von chiralen Molybdän-Komplexen, die auf Sulfoxidationsaktivität getestet wurden.<sup>57,71</sup>

Zahlreiche solcher Peroxo-Molybdän-Komplexe konnten erfolgreich isoliert werden und zeigten in stöchiometrischen Umsätzen mit Sulfiden zum Teil beachtliche Sulfoxidationsaktivität.<sup>77–82</sup> DFT-Untersuchungen zu Sauerstoff-Transfer-Reaktionen von MIMOUN-Komplexen auf Dimethylsulfid (DMS) und Dimethylsulfoxid (DMSO) zeigten, dass sowohl die Mono- als auch die Diperoxo-Molybdän-Komplexe die Tendenz einer Überoxidation zum Sulfon aufweisen.<sup>83</sup> Weitere DFT-Studien an diesen MIMOUN-Komplexen mit ungesättigten Sulfiden konnten die aus Experimenten erhaltenen Beobachtungen einer Sulfoxidation ohne gleichzeitige Epoxidierung der Doppelbindung bestätigen.<sup>84</sup>

## 2 Zielsetzung

Trotz der großen Erfolge, die die Metall-katalysierte Sulfoxidation in den letzten Jahren erzielt hat, sind die Bemühungen auf der Suche nach umweltfreundlicheren, einfach handhabbaren und billigeren Alternativen zu den jetzigen Systemen von großer Wichtigkeit. Insbesondere Vanadium- und Molybdän-Komplexe mit ONO-tridentaten Liganden sind in diesem Zusammenhang in letzter Zeit interessant geworden und scheinen für derartige Anwendungen prädestiniert zu sein. Einfach synthetisch zugängliche Liganden bilden die Grundlage für innovative und leistungsfähige Applikationen. Nicht minder wichtig ist jedoch auch ein genaues mechanistisches Verständnis der katalysierten Reaktion. So sollten bei der Entwicklung neuer Katalysatoren beide Gesichtspunkte gleichstark gewichtet betrachtet werden.

Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Darstellung von Vanadium(V)- und Molybdän(VI)-Komplexen auf der Basis von *N*-Salicylidenhydrazid Liganden. Dabei soll der zweibasige tridentate Benzoessäuresalicylidenhydrazid-Ligand  $H_2salhyph$  im Mittelpunkt stehen und wird an verschiedenen Positionen am Aromaten substituiert, um elektronische und strukturelle Einflüsse auf die Komplex-katalysierte Sulfoxidation zu untersuchen. Hierzu soll mit Hilfe eines validierten Katalyse-Tests versucht werden, eine genauere Vorstellung der mechanistischen Abläufe der Vanadium(V)- und Molybdän(VI)-katalysierten Sulfoxidationskatalyse zu erhalten.

Des Weiteren soll unter Verwendung von verschiedenen chiralen Aminozuckern, Aminosäuren und BINOL-basierten Schiff-Basen untersucht werden, ob in Vanadium- und Molybdän-katalysierten Reaktionen eine Übertragung der Chiralität auf ein prochirales Substrat möglich ist. An einigen ausgewählten Beispielen soll zudem geklärt werden, ob es generelle Unterschiede der Sulfoxidationsaktivität von zuvor isolierten *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen zu *in situ* hergestellten Katalysatoren gibt.



## **Ergebnisse und Diskussion**





# 3 Vanadium- und Molybdän-Komplexe mit N-Salicylidenhydrazid Liganden

## 3.1 Allgemeine Synthese der Liganden

Die Synthese dieser Art Hydrazonliganden erfolgt durch Schiff-Base-Kondensation eines aromatischen Carbonsäurehydrazides mit Salicylaldehyd. Die Reihe der *para*-substituierten aromatischen Carbonsäurehydrazide und Salicylaldehyde sowie auch der *ortho*-substituierten Carbonsäurehydrazide sind kommerziell erhältlich, so dass die entsprechenden *N*-Salicylidenhydrazid Liganden in einstufigen Synthesen zugänglich sind. In Abbildung 3.1 ist die Synthese der unterschiedlich substituierten Schiff-Basen schematisch dargestellt. Ein besonderes Charakteristikum der *N*-Salicylidenhydrazid Liganden ist die Hydrazid tautomere Iminolat-Struktur, wie sie in Abbildung 3.1 zu sehen ist. Dadurch vermögen diese Liganden sowohl in ihrer mono- als auch dianionischen Form Metalle zu komplexieren.

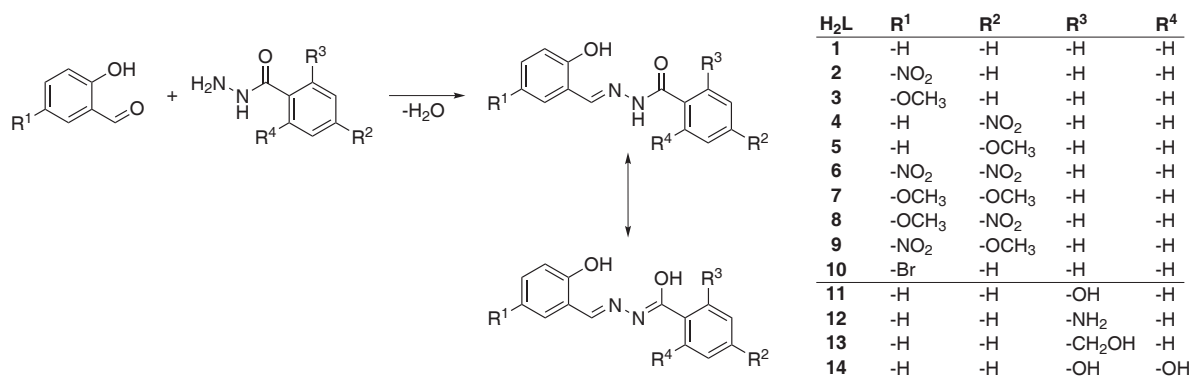
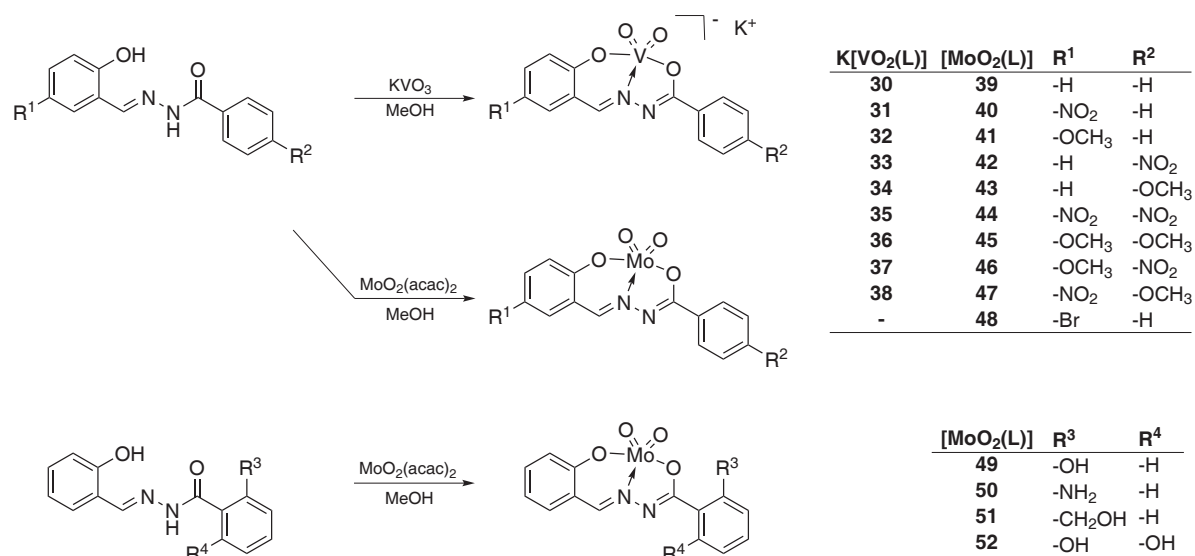


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Synthese der Benzoesäuresalicylidenhydrazid-Liganden.



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung der Synthese von *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen mit verschieden substituierten Benzoessäuresalicylidenehydrazid-Liganden.

### 3.2 Allgemeine Synthese der Komplexe

Die Darstellung der Vanadium-Komplexe erfolgt durch stöchiometrischen Umsatz des Liganden mit Kaliumvanadat (KVO<sub>3</sub>) in Methanol bei 65 °C, wobei die anionischen Komplexe als Kaliumsalze erhalten werden (Abb. 3.2). Der äquimolare Umsatz mit Molybdänylacetyacetonat (MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>) liefert die neutralen *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe (Abb. 3.2). Eine signifikante Verringerung der Reaktionszeit wird durch die Umsetzung in einem Autoklaven unter Mikrowelleneinstrahlung bei 145 °C erreicht. So ist die Reaktion innerhalb von etwa 30-45 Minuten für die *cis*-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe und 10 Minuten für die *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe vollständig erfolgt. Die Umsetzung ist dann abgeschlossen, wenn im Reaktionsgefäß kein Feststoff mehr zu erkennen ist.

### 3.3 Komplexe von *para*-substituierten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

#### Benzoessäuresalicylidenehydrazid-Liganden

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der strukturellen und spektroskopischen Charakterisierung von *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen basierend auf dem bekannten zweibasigen tridentaten Benzoessäuresalicylidenehydrazid-Ligand H<sub>2</sub>sallyph (**1**) mit unterschiedlichen Substituenten. Besonderes Augenmerk soll dabei auf die *para*-Substituenten

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gelegt werden, um elektronische Effekte auf die Katalyseaktivität der Vanadium- und Molybdän-Komplexe untersuchen zu können. Um möglichst große Effekte zu erzielen, wurde ein stark elektronenziehender (R = -NO<sub>2</sub>) oder -schiebender Substituent (R = -OCH<sub>3</sub>) eingeführt.

### 3.3.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die Ergebnisse der spektroskopischen Charakterisierung bestätigen die vollständige Umsetzung und Einheitlichkeit der gebildeten Metall-Komplexe. In der Tabelle 3.1 sind einige charakteristische IR-Banden und <sup>1</sup>H-NMR-Signale der Metallkomplexe zusammengefasst.

In den IR-Spektren ist zu erkennen, dass der Ligand in seiner doppelt deprotonierten Form an das Metallzentrum koordiniert. Die Ligand-typische Carbonylschwingung ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) um 1660 cm<sup>-1</sup> und die NH-Schwingung ( $\nu(\text{N}-\text{H})$ ) um 3300 cm<sup>-1</sup>, die der protonierten Form des Liganden zugeordnet werden können, sind in den IR-Spektren der Metall-Komplexe verschwunden und geben so einen eindeutigen Hinweis auf eine Komplexierung. Nach erfolgter Komplexierung des Metalls erscheinen einige neue charakteristische Valenzschwingungen in den IR-Spektren der Metall-Komplexe. Die typische Streckschwingung des konjugierten -CH=N-N=C- System, die als intensive Bande im Bereich von 1607 bis 1629 cm<sup>-1</sup> erscheint, ist ebenso wie die C-O Streckschwingung um etwa 1350 cm<sup>-1</sup> ein deutliches Kennzeichen der Umsetzung.<sup>62,65,85,86</sup> Das charakteristischste Merkmal der Metall-Komplexe ist das Auftreten der spezifischen Valenzschwingung der *cis*-MO<sub>2</sub>-Einheit. Die symmetrische und asymmetrische Streckschwingung sind für die Vanadium-Komplexe im Bereich um 893 bis 955 cm<sup>-1</sup> und bei den Molybdän-Komplexen zwischen 911 und 950 cm<sup>-1</sup> als sehr intensive Banden zu erkennen (siehe Tabelle 3.1). Alle Valenzschwingungen der *cis*-VO<sub>2</sub><sup>+</sup>- und der *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Einheit sind vergleichbar mit den Literatur-bekanntem Werten.<sup>61,62,64-67,70,85-95</sup>

Die Charakterisierung durch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie beweist ebenfalls die Umsetzung zu den Metallkomplexen. Darüber hinaus ist die Bildung der Vanadium(v)-Verbindungen mit Hilfe der <sup>51</sup>V-NMR-Spektroskopie belegbar. Die Resonanzen im <sup>51</sup>V-NMR-Spektrum der *cis*-Dioxo-Vanadium(v)-Komplexe liegen im Bereich zwischen -530 und -534 ppm und entsprechen den in der Literatur beschriebenen Verschiebungen für Vanadium-Verbindungen mit einer *cis*-VO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Einheit.<sup>61,62,64,85,86</sup> Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass die Komplexe auch in Lösung stabil sind und der Ligand nach wie vor in seiner zweifach deprotonierten Form vorliegt. Der Abzug von Elektronendichte durch das Zentralion bewirkt weiterhin eine deutliche Verschiebung der Resonanz des Iminprotons zu tiefem Feld. Dieses Signal wird außerdem durch das Substitutionsmuster des Liganden beeinflusst. So ist das Signal

des Iminprotons der Nitro-substituierten Verbindungen stets zu tieferem Feld verschoben, wobei die Nitro-Substitution auf der Aldehydseite stärkeren Einfluss auf die Entschirmung des Protons ausübt als auf der Carbonsäureseite. Besondere Aussagekraft hat in diesem Zusammenhang die relative Verschiebung  $\Delta\delta$ , die sich aus der Differenz der Verschiebung im Komplex und der Verschiebung im Liganden ( $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ ) errechnet. Die größte relative Verschiebung  $\Delta\delta$  zu tieferem Feld ist bei den jeweils auf Aldehyd- und Carbonsäureseite Nitro-substituierten Komplexen **35** und **44** zu finden, wobei dieser Effekt bei den Vanadiumkomplexen etwas stärker ausgeprägt ist als bei den entsprechenden Molybdänverbindungen (siehe Tabelle 3.1). Interessanterweise bewirkt dagegen die Einführung elektronenschiebender Methoxy-Substituenten verglichen mit den unsubstituierten Verbindungen keine oder nur marginale Verschiebungen des Iminprotonsignals im  $^1\text{H-NMR}$ .

UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wurden exemplarisch an dem *N*-Salicylidenhydrazid Ligand **1** und dessen korrespondierenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex **39** durchgeführt. Die Ergebnisse werden im Abschnitt 3.5 auf Seite 42 im Vergleich mit dem Peroxokomplex näher diskutiert.

### 3.3.2 Strukturelle Charakterisierung

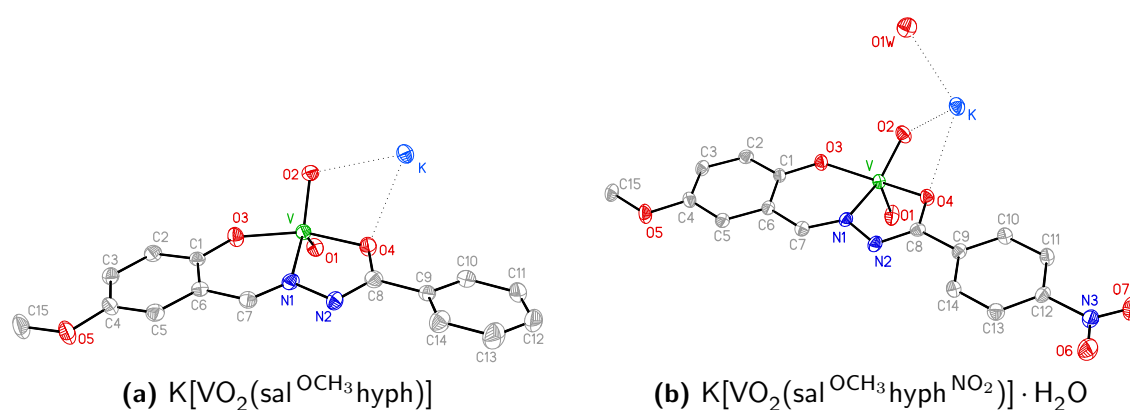
#### **cis-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe**

Die *cis*-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe der Liganden **3** und **8** wurden bei Raumtemperatur aus den Reaktionslösungen in Form von gelben Kristallen der Zusammensetzung  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$  (**32**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**37**) isoliert. Komplex **32** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pccn*, Komplex **37** in der monoklinen Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/c*. In der Molekülstruktur der beiden Komplexe **32** und **37** liegt das Vanadiumatom fünffach koordiniert vor (Abb. 3.3a und 3.3b). Für *cis*-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe sind im Allgemeinen trigonale-bipyramidale und quadratisch-pyramidale Koordinationen bekannt. Zur Charakterisierung der Koordinationsgeometrie um das Vanadium, kann der  $\tau$ -Parameter\* herangezogen werden.<sup>96</sup> Der  $\tau$ -Wert einer idealen trigonalen Bipyramide beträgt  $\tau = 1$  und für eine ideale quadratische Pyramide wäre er  $\tau = 0$ . Für beide Verbindungen **32** ( $\tau = 0.47$ ) und **37** ( $\tau = 0.15$ ) liegt eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung vor. In der asymmetrischen Einheit von Komplex **37** ist zudem ein Kristallwasser zu finden. In beiden Komplexen koordinieren in der Grundfläche die Donoratome des Liganden, nämlich Phenolatsauerstoff O3, Iminstickstoff N1 und Carbonylsauerstoff O4, sowie die Oxogruppe O2 der *cis*-Dioxo-Vanadium-Einheit. Die apikale Position der Pyramide wird von der zweiten

\* $\tau = (\beta - \alpha)/60$  wobei  $\beta > \alpha$  die größten Winkel sind.

**Tabelle 3.1:** Spektroskopische Daten der *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe: charakteristische IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ), NMR-Signale und relative chemische Verschiebung (ppm,  $\Delta\delta$ ) der Iminprotonen.

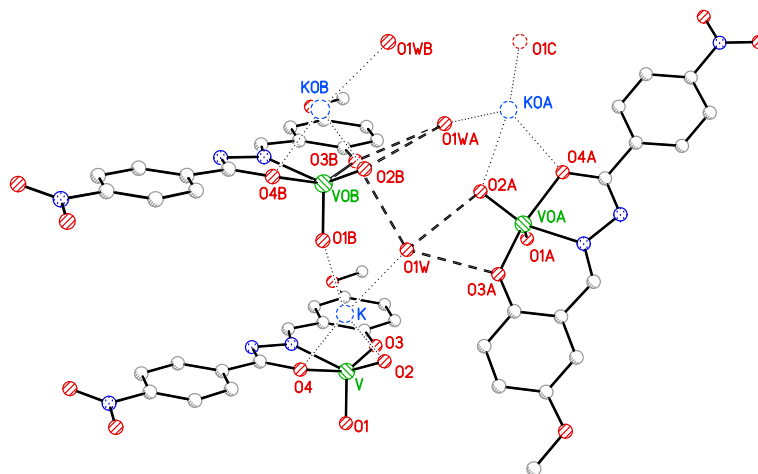
Formel	Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$	$\nu(\text{MO}_2)^\dagger$	$\delta(\text{HC}=\text{N})$	$\Delta\delta^{\ddagger}$
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})]$	<b>31</b>	1613	955, 931	9.19	0.44
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$	<b>32</b>	1629	941, 893	8.95	0.31
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>33</b>	1614	941, 906	9.06	0.37
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>34</b>	1614	946, 904	8.92	0.31
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>35</b>	1616	928, 907	9.27	0.51
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>36</b>	1609	942, 915	8.89	0.29
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>37</b>	1610	939, 918	9.02	0.36
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>38</b>	1618	945, 924	9.14	0.44
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$	<b>39</b>	1609	940, 917	8.80	0.14
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})]$	<b>40</b>	1618	945, 924	9.14	0.39
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$	<b>41</b>	1607	938, 919	8.90	0.26
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>42</b>	1615	950, 926	9.03	0.39
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>43</b>	1614	939, 918	8.89	0.27
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>44</b>	1616	952, 928	9.21	0.45
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>45</b>	1607	938, 918	8.84	0.24
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})]$	<b>46</b>	1610	941, 911	8.97	0.31
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})]$	<b>47</b>	1610	944, 922	9.08	0.38
$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{Br}}\text{hyph})]$	<b>48</b>	1608	941, 919	8.93	0.31

 $^\dagger \text{M} = \text{V}, \text{Mo}$  $^{\ddagger} \Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ **Abbildung 3.3:** Molekülstruktur der Vanadium-Komplexe **32** (a) und **37** (b). Die gepunkteten Linien zeigen Wechselwirkungen zwischen Kaliumkationen und dem Komplexanion. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Oxogruppe O1 der *cis*-Dioxo-Vanadium-Einheit eingenommen. Die Ringsysteme der Liganden liegen in der Ebene, die durch die drei Donoratome O3, N1 und O4 aufgespannt wird. In der Tabelle 3.2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Die Bindungslängen der Oxogruppen O1 und O2 liegen mit 162 bis 165 pm im typischen Bereich für Vanadium-Sauerstoff-Doppelbindungen. Auch die anderen Bindungslängen um das Vanadiumatom befinden sich im Bereich der Literatur-bekannteren Beispiele verwandter Verbindungen.<sup>61,64,86</sup> Ob der Ligand in den Komplexen in seiner mono- oder dianionischen Form vorliegt, lässt sich durch die Länge der C8–O4 und C8–N2 Bindungen gut belegen. Mit einer Länge von 131 pm entspricht der Atomabstand C8–O4 eher einer C–O Einfachbindung und der C8–N2 Abstand mit 128 pm eher einer C=N Doppelbindung. Der Ligand koordiniert folglich in seiner doppelt deprotonierten dianionischen Form an das Metallzentrum. In der Molekülstruktur von Komplex **32** ist überdies ein Herausdrehen des Benzolrings der Carbonsäureseite aus der durch den Liganden aufgespannten Ebene zu beobachten. Der Torsionswinkel O4–C8–C9–C10 für Komplex **32** beträgt 13.7°. Ähnliches ist bei der Verbindung **37** nicht zu beobachten. Hier beträgt der Torsionswinkel nur 1.6°. Die deutlich stärker verzerrte Geometrie im Komplex **32** verglichen mit der von Komplex **37** kann durch die Wechselwirkungen des Komplexanions mit dem Kaliumkation erklärt werden. Bei beiden Komplexen kommt es zur Wechselwirkung zwischen den Sauerstoffatomen O2 und O4 und dem Kaliumkation. Jedoch ist bei Komplex **37** eine zusätzliche Wechselwirkung vom Kaliumkation zu einem Sauerstoffatom O1W des Kristallwassers und eine signifikante Verlängerung des K<sup>+</sup> ··· O4 Abstandes um 11 pm zu beobachten (siehe Tabelle 3.2). Infolge der Anwesenheit dieses Kristallwassers kommt es in Komplex **37** zur Ausbildung weiterer Wasserstoffbrückenbindungen zu den Sauerstoffatomen O2A, O3A und O3B benachbarter symmetrieäquivalenter Komplexe, was schließlich eine andere Packung im Kristall hervorruft (siehe Abb. 3.4). Diese starken Unterschiede der Koordinationsumgebung beider Komplexe **32** und **37** können somit der unterschiedlichen Packung im Kristall zugeordnet werden.<sup>86</sup>

**Tabelle 3.2:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der *cis*-Dioxo-Vanadium-Komplexe **32** und **37**.

	<b>32</b>	<b>37</b>
V–O1	162.06(19)	162.71(19)
V–O2	164.7(2)	163.84(17)
V–O3	190.36(19)	190.42(16)
V–O4	195.58(19)	197.60(16)
V–N1	214.7(2)	212.69(18)
K–O2	280.78(19)	281.36(19)
K–O4	270.0(2)	281.48(18)
<hr/>		
O1–V–O2	106.24(10)	109.01(9)
O1–V–O3	96.56(9)	105.85(9)
O1–V–O4	97.14(9)	99.05(8)
O2–V–O3	101.03(9)	96.58(8)
O2–V–O4	94.77(9)	89.84(8)
O3–V–O4	155.26(8)	150.54(7)
N1–V–O1	126.28(10)	107.70(9)
N1–V–O2	126.88(10)	141.59(9)
N1–V–O3	81.99(8)	83.94(7)
N1–V–O4	73.29(8)	73.54(7)

**Abbildung 3.4:** Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**37**). Die gepunkteten Linien zeigen Wechselwirkungen zwischen Kaliumkationen und Komplexanion, die unterbrochenen Linien stellen Wasserstoffbrückenbindungen dar. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet. Relevante Abstände (pm):  $\text{K} \cdots \text{O2}$  281,  $\text{K} \cdots \text{O4}$  281,  $\text{K} \cdots \text{O1W}$  268,  $\text{O1W} \cdots \text{O2A}$  317,  $\text{O1W} \cdots \text{O3A}$  290,  $\text{O1W} \cdots \text{O3B}$  308.

### **cis-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe**

Die Molybdän-Komplexe der Liganden **2**, **3**, **4**, **5** und **7** der Zusammensetzungen  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})]$  (**40**),  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$  (**41**),  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})]$  (**42**),  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OCH}_3})]$  (**43**) und  $\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})$  (**45**) konnten aus den methanolischen Reaktionslösungen in kristalliner Form isoliert werden. Die Komplexe **40** und **42** kristallisieren jeweils in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit von Komplex **40** ist ein Molekül  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})(\text{MeOH})]$ , in der von Komplex **42** zwei Moleküle  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})(\text{MeOH})]$  zu finden. Die Molekülstrukturen beider Komplexe sind in Abbildung 3.5a und 3.5b dargestellt. Die Komplexe **41**, **43** und **45** kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Die asymmetrischen Einheiten der Kristallstrukturen enthalten jeweils ein Molekül  $[\text{MoO}_2(\text{L})(\text{MeOH})]$ . Die Molekülstrukturen der Komplexe sind in Abbildung 3.6a, 3.6b und 3.6c dargestellt.

Die kristallisierten Molybdänverbindungen weisen nur wenige strukturelle Unterschiede untereinander auf, somit beziehen sich die nachfolgenden allgemeinen Erklärungen auf alle Komplexe. In der Molekülstruktur liegt das Molybdänatom in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung vor. Die Donoratome Phenolatsauerstoff O3, N1 und O4 des Liganden sowie eine Oxogruppe (O2) der *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit bilden eine Ebene. Ober- und unterhalb dieser Ebene befindet sich die zweite Oxogruppe (O1) der *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit sowie das Sauerstoffatom (O1M) des Methanol-Moleküls. Der Abstand Mo–O1M ist mit durchschnittlich 234 pm signifikant länger als die restlichen Mo–O Abstände und deutet auf eine schwache Koordination des Methanol-Moleküls am Metallzentrum hin. Die Bindungslängen der Molybdän-Sauerstoff-Einfachbindungen (Mo–O3 und Mo–O4) liegen im Bereich von 192 bis 202 pm, wobei die Mo–O3 Bindung im Schnitt 10 pm kürzer ist als die Mo–O4 Bindung. Der Abstand zu dem Iminstickstoffatom (N1) beträgt 224 pm und befindet sich ebenfalls im für diese Verbindungsklasse typischen Bereich. Die Mo=O Doppelbindungen der *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$ -Einheit aller Komplexe weisen ebenfalls für Molybdän-Sauerstoff-Doppelbindungen typische Werte auf.<sup>65–67,70,87–94</sup> Die Bindungslängen und -winkel um die *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit sind bei allen Komplexen relativ ähnlich, lassen sich dennoch in zwei Gruppen unterteilen. Zum einen die Verbindungen **40** und **42**, deren R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-Position durch die stark elektronenziehende Nitro-Gruppe substituiert ist und zum anderen die Komplexe **41**, **43** und **45**, die in R<sup>1</sup>- und/oder R<sup>2</sup>-Position eine elektronenschiebende Methoxy-Gruppe besitzen. Die wenigen strukturellen Unterschiede in den Kristallstrukturen der Komplexe sind auf die unterschiedliche Substitution bzw. die elektronischen Substituenteneffekte zurückzuführen. In der Tabelle 3.3 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt. Der C1–O3 Abstand ist bei Komplex **40** mit 133.6 pm um etwa 2 pm kürzer als bei den restlichen Komplexen. Grund hierfür ist der stark



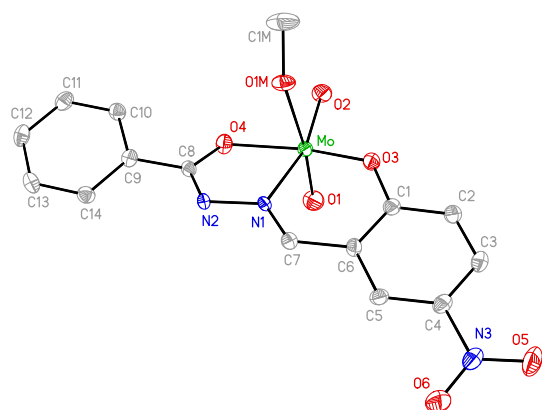
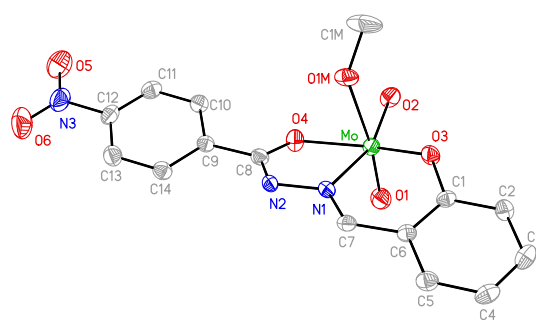
elektronenziehende Effekt des Nitro-Substituenten in *para*-Stellung zur Phenolatfunktion auf der Aldehydseite. Dagegen wird bei Einführung einer elektronenschiebenden *para*-Methoxy-Gruppe auf der Aldehydseite kein signifikanter Effekt auf die Metallbindungsabstände beobachtet. Eine *para*-Substitution auf der Carbonsäureseite von sowohl Nitro- als auch Methoxy-Gruppe zeigt ebenfalls keine Auswirkung auf die Koordinationsgeometrie am Metallzentrum. Vergleicht man die Lage der *para*-substituierten Aromatfragmente der Liganden zur Ebene der Hydrazidfragmente, so lassen sich Unterschiede der Torsionswinkel abhängig vom Substituentenmuster ausmachen. Die Form des Ligandmoleküls kann durch drei Ebenen beschrieben werden. Die erste Ebene, aufgespannt durch die Atome C7, N1, N2 und C8 des Hydrazidfragments, die Zweite durch die Atome C1, C5, C6 des aromatischen Rings der Aldehydseite und die dritte Ebene durch die Atome C9, C10, C14 des aromatischen Rings der Carbonsäureseite. Die Komplexe der nitro-substituierten Aromaten zeigen, verglichen mit den methoxy-substituierten Verbindungen, eine stärkere Drehung um die Bindungen C6–C7 bzw. C8–C9 aus der Ligandgrundfläche heraus mit 14.7° und 20.3° für Komplex **40** und 18.1° und 17.0° für Komplex **42**. Für die methoxy-substituierten Komplexe werden kleinere Torsionswinkel aus der Ligandgrundfläche (C7, N1, N2 und C8) heraus von jeweils 9.4° und 12.7° für **41**, 12.3° und 10.2° für **43**, 10.1° und 15.0° für **45** beobachtet. Als Folge des charakteristischen Herausdrehens der Aromatringe ist eine unterschiedlich ausgeprägte Verzerrung der Koordinationspolyeder an den Metallzentren der Komplexe zu beobachten. Durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxygruppe des Methanols (O1M bzw. O1MA) und dem Amid-Stickstoffatom (N2A bzw. N2) ist in allen Kristallstrukturen die Bildung von wasserstoffverbrückten Dimeren zu beobachten, die durch  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen der Benzolringe (400 pm) zusätzlich stabilisiert werden. In der Packung sind diese Dimere stapelweise angeordnet. Sowohl die Dimerstruktur als auch die Packung der Dimere ist exemplarisch für Komplex **40** in Abbildung 3.7 dargestellt.

### 3.4 Ortho-Substitution R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

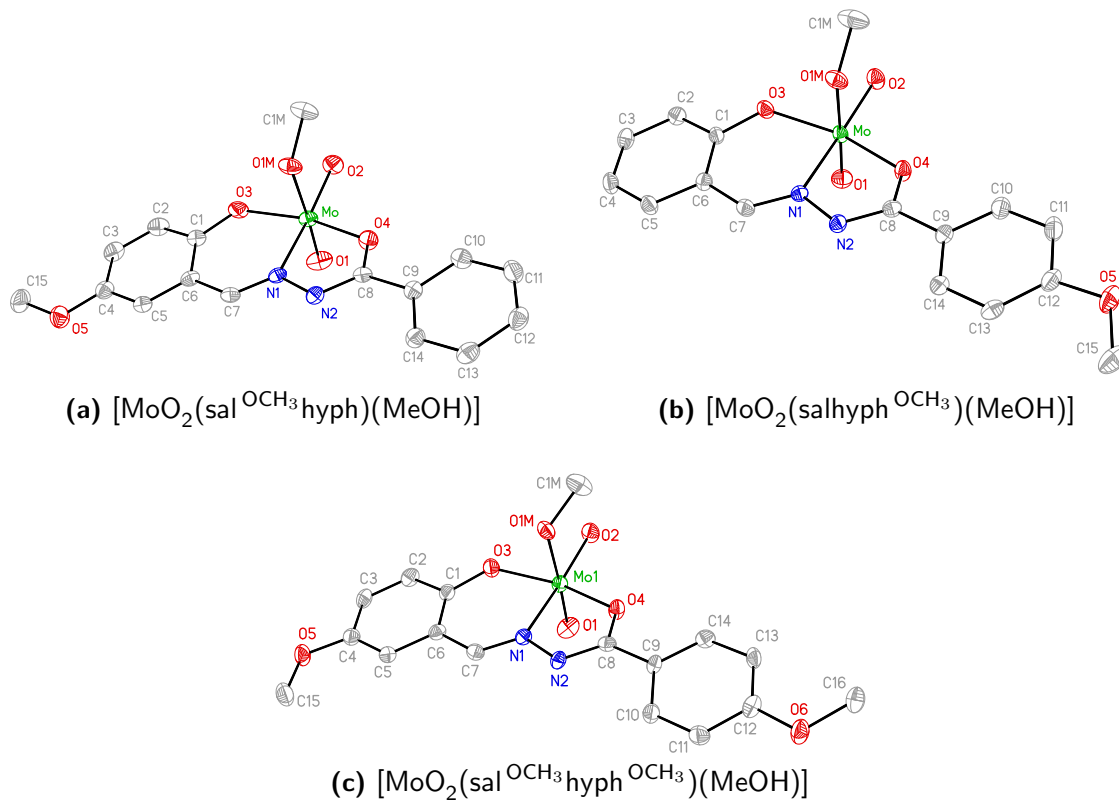
Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese, der strukturellen und spektroskopischen Charakterisierung von *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen, basierend auf den bekannten zwei-basisigen tridentaten Benzoessäuresalicylidenhydrazid-Ligand H<sub>2</sub>salhyph (**1**) mit verschiedenartigen Substitutionen in *ortho*-Stellung R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> des Benzoësäurerestes. Auf diese Weise sollen Informationen über den Einfluss einer *ortho*-Substitutionen auf die Katalyseaktivität der Molybdänverbindungen gewonnen werden. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Bildung von

**Tabelle 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe.

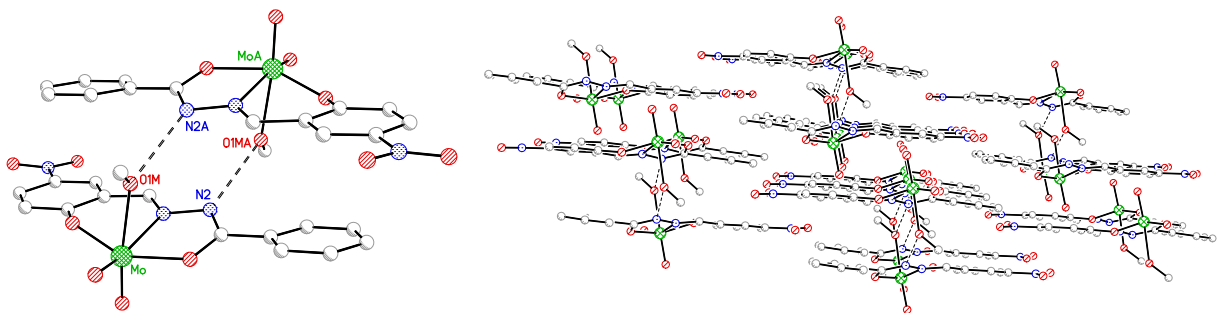
	40	41	42	43	45
Mo–O1	169.9(2)	169.9(2)	169.2(2)	169.78(18)	170.1(2)
Mo–O2	170.16(18)	170.16(18)	169.4(2)	170.33(16)	170.0(2)
Mo–O3	191.40(18)	191.40(18)	192.2(2)	192.40(16)	191.8(2)
Mo–O4	201.97(18)	201.97(18)	202.8(2)	201.81(16)	202.3(2)
Mo–O1M	233.9(2)	233.9(2)	233.8(3)	233.40(18)	234.6(2)
Mo–N1	224.8(2)	224.8(2)	224.4(3)	224.28(18)	223.9(3)
C1–O3	133.6(4)	135.6(3)	135.9(4)	135.1(3)	135.6(4)
C6–C7	145.8(4)	144.5(3)	144.1(4)	144.3(3)	144.8(4)
C8–C9	147.7(4)	147.3(3)	147.8(4)	146.8(3)	146.5(4)
C8–O4	131.6(3)	131.5(3)	131.0(4)	131.8(3)	131.2(4)
C8–N2	130.6(4)	130.8(3)	130.2(4)	130.7(3)	130.9(4)
O1–Mo–O2	105.76(12)	105.71(9)	105.67(12)	105.88(9)	106.38(13)
O1–Mo–O3	98.28(11)	98.26(10)	99.22(11)	99.33(8)	99.81(11)
O1–Mo–O4	96.92(10)	96.05(9)	97.02(11)	95.94(8)	95.26(10)
O1–Mo–O1M	170.51(10)	171.40(8)	171.24(11)	170.23(7)	169.84(10)
O2–Mo–O3	102.96(10)	102.79(8)	102.81(11)	102.06(7)	103.30(10)
O2–Mo–O4	98.58(10)	97.70(8)	97.80(10)	98.18(7)	96.44(10)
O2–Mo–O1M	83.30(10)	82.27(8)	82.09(11)	82.82(8)	82.52(11)
O3–Mo–O4	149.06(9)	150.71(8)	149.11(10)	150.13(7)	150.54(10)
O3–Mo–O1M	82.11(9)	82.78(8)	82.67(10)	82.84(7)	82.51(9)
O4–Mo–O1M	78.62(9)	79.45(7)	77.62(10)	78.13(7)	78.59(9)
N1–Mo–O1	94.19(10)	97.00(8)	96.14(11)	95.80(8)	95.70(11)
N1–Mo–O2	158.77(10)	155.81(8)	156.79(10)	157.02(8)	155.94(12)
N1–Mo–O3	80.78(9)	81.69(7)	80.96(9)	81.41(7)	81.73(9)
N1–Mo–O4	71.35(8)	71.27(7)	71.29(9)	71.59(6)	71.65(9)
N1–Mo–O1M	76.48(9)	74.66(7)	75.64(9)	75.03(6)	74.76(9)

(a)  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})(\text{MeOH})]$ (b)  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})(\text{MeOH})]$ 

**Abbildung 3.5:** Molekülstruktur der Nitro-substituierten Molybdän-Komplexe **40** (a) und **42** (b). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.



**Abbildung 3.6:** Molekülstruktur der Methoxy-substituierten Molybdän-Komplexe **41** (a), **43** (b) und **45** (c). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.



**Abbildung 3.7:** Links: Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Komplexes **40** zeigt die Bildung des wasserstoffverbrückten Dimers. Die gestrichelten Linien repräsentieren Wasserstoffbrückenbindungen. Rechts: Stapelweise Anordnung der Dimere in der Kristallpackung.

**Tabelle 3.4:** Spektroskopische Daten der *cis*-Dioxo-Molybän(VI)-Komplexe: charakteristische IR-Banden ( $\text{cm}^{-1}$ ), NMR-Signale und relative chemischen Verschiebung (ppm,  $\Delta\delta$ ) der Iminprotonen.

Formel	Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$	$\nu(\text{MoO}_2)$	$\delta(\text{HC}=\text{N})$	$\Delta\delta^*$
$[\text{MoO}_2(\text{salyph})]$	<b>39</b>	1609	940, 917	8.80	0.14
$[\text{MoO}_2(\text{salyph}^{\text{OH}})]$	<b>49</b>	1605	942, 920	9.12	0.43
$[\text{MoO}_2(\text{salyph}^{\text{NH}_2})]$	<b>50</b>	1618	938, 909	8.98	0.40
$[\text{MoO}_2(\text{salyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})]$	<b>51</b>	1608	939, 918	8.95	0.44
$[\text{MoO}_2(\text{salyph}^{(\text{OH})_2})]$	<b>52</b>	1609	944, 922	9.08	0.44

$$^* \Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$$

intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, da diesen im aktiven Zentrum der VHPO eine wichtige Rolle bei der Aktivierung der Peroxid-Spezies zukommt.

### 3.4.1 Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopischen Eigenschaften der *ortho*-substituierten Metallkomplexe sind im Wesentlichen mit denen aus dem Abschnitt 3.3.1 vergleichbar. In der Tabelle 3.4 sind einige charakteristische IR-Banden und  $^1\text{H}$ -NMR-Signale der isolierten Molybdänkomplexe wiedergegeben. In den IR-Spektren der Komplexe ist durch das Fehlen von Ligand-typischen Banden zu erkennen, dass der Ligand in seiner dianionischen Form an das Metallzentrum koordiniert. Neben der starken C–O Streckschwingung um  $1350\text{ cm}^{-1}$  ist die sehr intensive Streckschwingung des konjugierten  $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$  System um  $1610\text{ cm}^{-1}$  ein Kennzeichen für die Komplexierung des Metallzentrums durch den *N*-Salicylidenhydrazid Liganden.<sup>62,65,85,86</sup> Die charakteristischen Banden der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$ -Einheit sind im Bereich von  $909$  bis  $944\text{ cm}^{-1}$  deutlich zu erkennen (siehe Tabelle 3.4). Diese Wellenzahlen sind mit den Literatur-bekanntem Werten vergleichbar.<sup>65–67,70,87–94</sup>

Die Einsicht in die Struktur der Metall-Komplexe in Lösung ist durch die Charakterisierung mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie möglich. Die Daten der NMR-Untersuchungen bestätigen die Stabilität der isolierten Molybdän-Komplexe in Lösung. Die fehlenden Resonanzsignale der phenolischen OH-Gruppe und des Amidprotons beweisen, dass der Ligand in seiner zweifach deprotonierten Form vorliegt. Auch hier bedingt die Komplexierung des Metalls eine signifikante Tieffeld-Verschiebung der Resonanz des Iminprotons, obgleich Substitutionseffekte wie sie bei den *para*-substituierten Metall-Komplexen zu sehen sind, hier nicht beobachtet werden. Die relative Verschiebung  $\Delta\delta$ , die sich aus der Differenz der Verschiebung im Komplex und der Verschiebung im Liganden ( $\Delta\delta = \delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{Ligand}}$ ) errechnet, ist bei allen Komplexen **49**,

**Tabelle 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel (°) der *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexe.

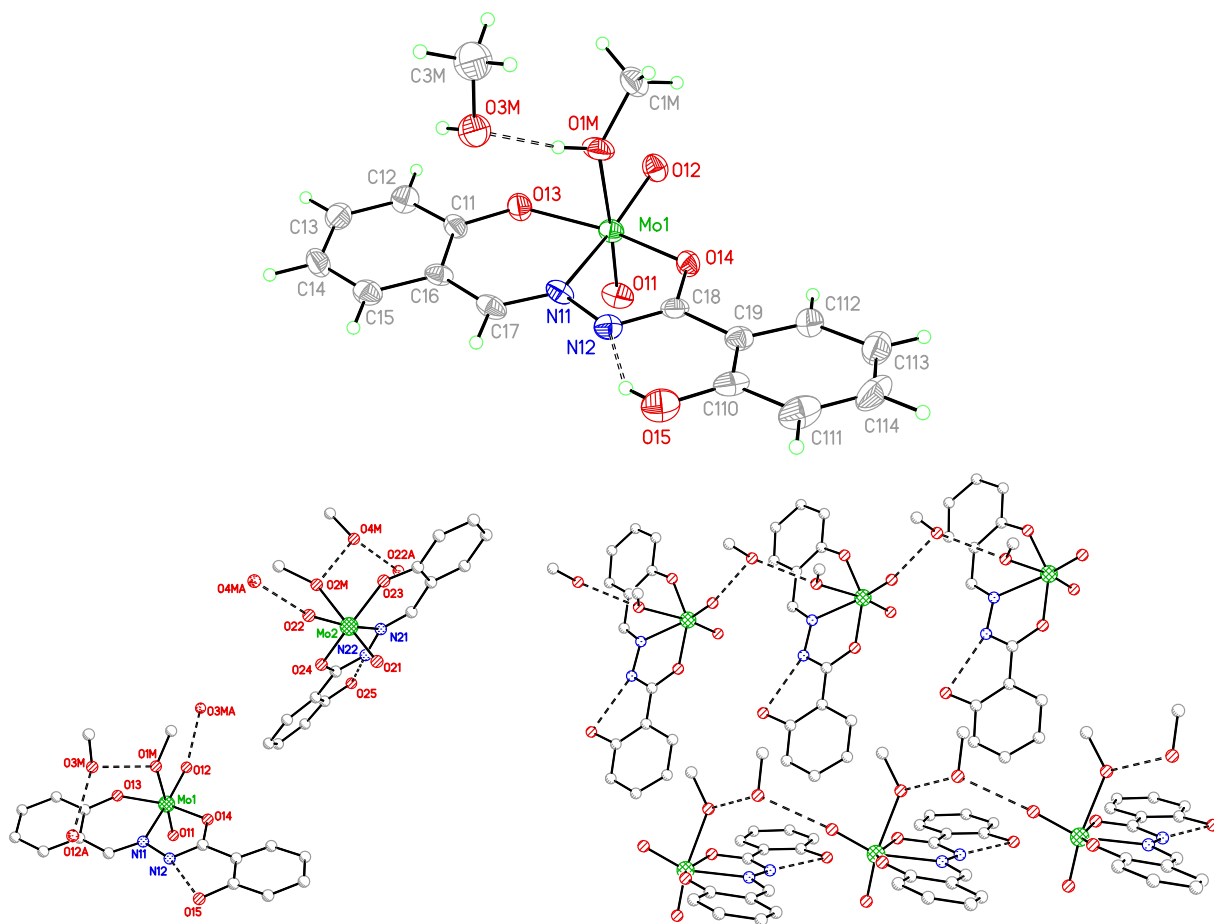
	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>	<b>52</b>
Mo–O1	169.1(4)	169.1(2)	169.2(3)	169.0(2)
Mo–O2	171.3(4)	171.1(2)	169.6(2)	169.6(2)
Mo–O3	190.4(4)	192.0(2)	192.3(2)	191.5(2)
Mo–O4	199.9(4)	199.8(2)	200.7(2)	204.5(2)
Mo–O1M(O5)	234.5(4)	229.5(2)	237.8(3)	232.9(3)
Mo–N1	222.9(4)	225.1(3)	224.8(3)	224.9(3)
O1–Mo–O2	105.28(18)	105.12(12)	105.78(13)	105.27(11)
O1–Mo–O3	99.29(18)	99.87(12)	100.71(11)	100.03(12)
O1–Mo–O4	94.76(17)	98.29(11)	97.66(11)	97.74(11)
O1–Mo–O1M(O5)	170.34(15)	171.61(10)	169.98(11)	172.53(10)
O2–Mo–O3	103.65(16)	104.05(10)	102.35(10)	104.98(10)
O2–Mo–O4	96.75(16)	97.11(11)	97.53(10)	95.44(10)
O2–Mo–O1M(O5)	83.54(16)	83.04(10)	83.00(11)	81.68(10)
O3–Mo–O4	151.09(15)	147.29(9)	147.99(11)	148.18(9)
O3–Mo–O1M(O5)	82.11(18)	79.66(10)	81.70(10)	80.47(10)
O4–Mo–O1M(O5)	80.05(15)	78.47(9)	76.08(10)	78.61(9)
N1–Mo–O1	95.94(16)	91.57(11)	94.29(11)	95.58(11)
N1–Mo–O2	157.17(17)	161.20(11)	158.29(11)	156.67(11)
N1–Mo–O3	80.68(16)	81.02(10)	81.47(10)	81.08(9)
N1–Mo–O4	72.79(15)	71.49(10)	71.16(10)	71.06(9)
N1–Mo–O1M(O5)	74.79(14)	80.07(9)	76.37(10)	77.10(9)

**50**, **51** und **52** nahezu identisch. Auffällig scheint, dass diese Verschiebungsdifferenzen für *ortho*-substituierte Molybdän-Komplexe und die der Nitro-substituierten Molybdän-Komplexe aus Abschnitt 3.3 ähnlich groß sind (siehe Tabelle 3.4).

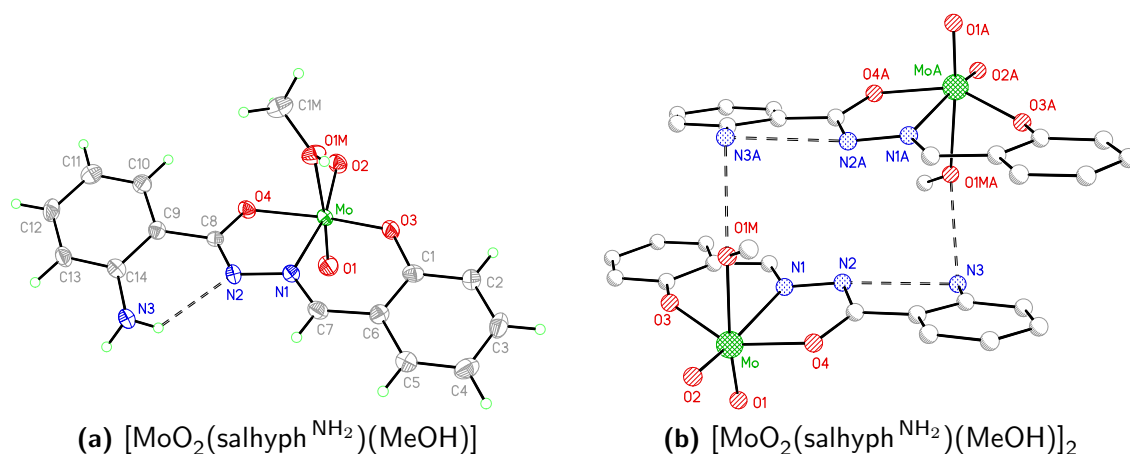
### 3.4.2 Strukturelle Charakterisierung

Die Molybdän-Komplexe der Liganden **11**, **12**, **13**, **14** wurden bei Raumtemperatur aus den methanolischen Reaktionslösungen in Form von orange-gelben Kristallen der Zusammensetzung  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$  (**49**),  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NH}_2})(\text{MeOH})]$  (**50**),  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})]_2$  (**51**) und  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})_2](\text{MeOH})]$  (**52**) isoliert. In der Tabelle 3.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Der Komplex **49** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $Pca2_1$ . In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$ . Vergleicht man die Lage der beiden Moleküle zueinander, so sind die Ebenen, definiert durch die Atome



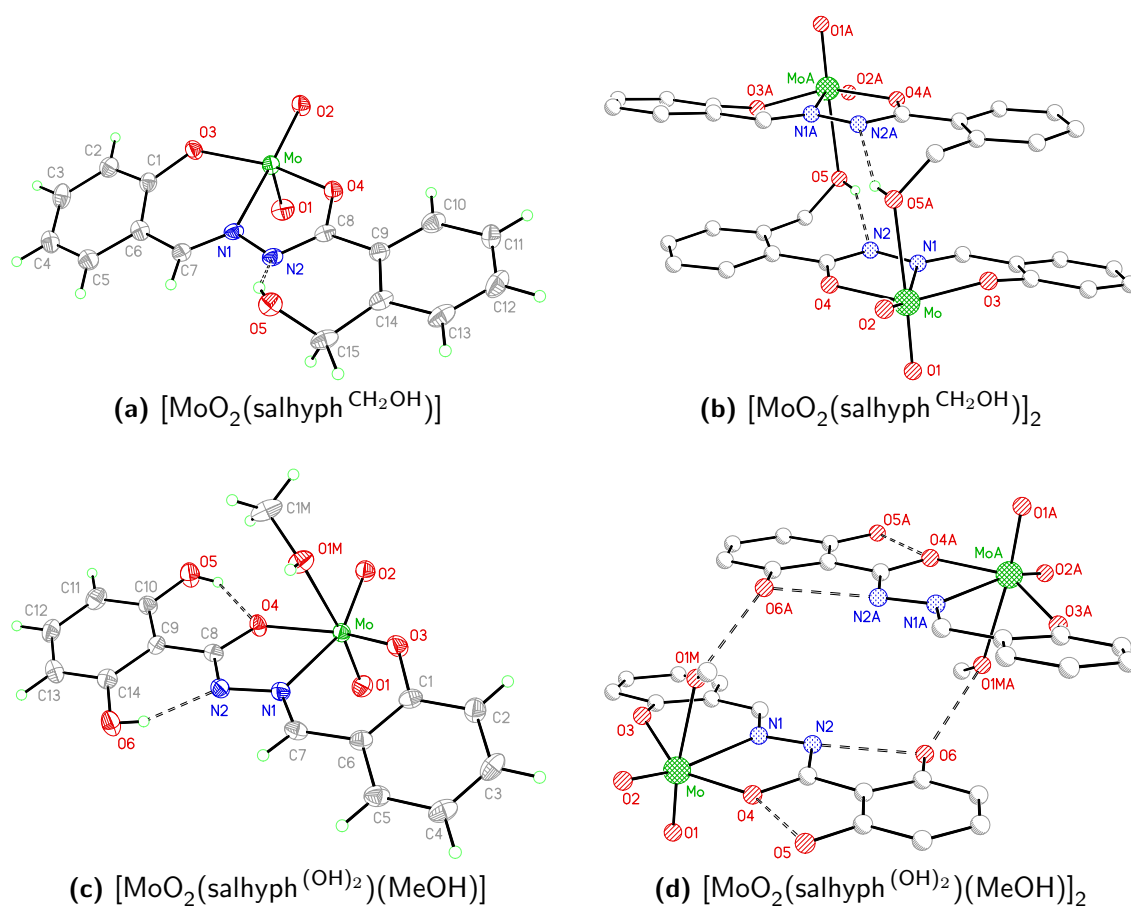
**Abbildung 3.8:** Oben: Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$  (49). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die gestrichelten Linien Wasserstoffbrückenbindungen. Unten links: Asymmetrische Einheit des Komplexes 49. Unten rechts: Bildung von parallelen wasserstoffverbrückten Strängen.



**Abbildung 3.9:** (a): Molekülstruktur von Molybdän-Komplex **50**. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die gestrichelten Linien Wasserstoffbrückenbindungen. (b): Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers. Zur besseren Übersicht sind die Wasserstoffatome nicht abgebildet.

Mo1, N11, O13 und O14 bzw. Mo2, N21, O23 und O24, um  $71.7^\circ$  gegeneinander geneigt. In Abbildung 3.8 ist die Molekülstruktur von Verbindung **49** zu sehen. Das Molybdänatom der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Einheit besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Die Donoratome Phenolatsauerstoff (O13), Iminstickstoff (N11) und Carbonylsauerstoff (O14) des Liganden und eine Oxogruppe (O12) der *cis*-Dioxo-Molybdän-Einheit bilden die äquatoriale Ebene. Ober- und unterhalb dieser Ebene befinden sich die zweite Oxogruppe (O11) und das Sauerstoffatom (O1M) eines koordinierten Methanol-Moleküls. Zwischen dem Stickstoffatom (N12) und der Hydroxogruppe (O15) kommt es zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{O15}\cdots\text{N12}$  Abstand von 262 pm. Aufgrund von Packungseffekten sind die beiden Phenylringe des Liganden um  $10.8^\circ$  gegeneinander verdreht. Des Weiteren ist die Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Sauerstoffatom (O1M) des koordinierten Methanols zu dem Sauerstoffatom (O3M) eines nichtkoordinierten Methanol-Moleküls zu beobachten. Dieses Methanol-Molekül wechselwirkt zudem mit einer Oxogruppe (O12A) der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Einheit eines benachbarten Komplexes. Infolgedessen ist die Bildung von methanolverbrückten supramolekularen Ketten in der Kristallstruktur zu sehen (Abb. 3.8 unten rechts). Der angrenzende zweite Strang verläuft dabei parallel mit der Ligandenebene um  $72^\circ$  geneigt.

Der Komplex **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In der asymmetrischen Einheit ist ein Molekül  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NH}_2})(\text{MeOH})]$  zu finden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.9a dargestellt. Das Molybdänatom im Komplex **50** besitzt eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung, die in Struktur und Donorsatz dem bereits beschriebenen Komplex **49** entspricht. Zwischen dem Stickstoffatom (N2) und der Amino-



**Abbildung 3.10:** (a): Molekülstruktur von Molybdän-Komplex **51**. (b): Bildung eines echten Komplexdimers. (c): Molekülstruktur von Molybdän-Komplex **52**. (d): Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die gestrichelten Linien Wasserstoffbrückenbindungen.

gruppe (N3) kommt es zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung mit einem  $\text{N3} \cdots \text{N2}$  Abstand von 278 pm und einem Bindungswinkel von  $127.3^\circ$ . Infolge einer intermolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Stickstoffatom (N3) und der Hydroxogruppe (O1MA) des koordinierten Methanols eines benachbarten Komplexes kommt es zur Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers, das durch  $\pi$ - $\pi$  Wechselwirkungen der Benzolringe (400 pm) zusätzlich stabilisiert wird (siehe Abbildung 3.9b).

Die Komplexe **51** und **52** kristallisieren jeweils in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In der asymmetrischen Einheit von Komplex **51** befindet sich ein Molekül  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})]$ . Für Komplex **52** ist ein Molekül  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{(\text{OH})_2})(\text{MeOH})]$  in der asymmetrischen Einheit zu finden. Die Molekülstrukturen beider Komplexe sind in Abbildung 3.10a und 3.10c



dargestellt. Bei Komplex **51** liegt das Molybdänatom in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung vor, die in Struktur und Donorsatz weitestgehend dem bereits beschriebenen Komplex **49** entspricht. Einzig die sechste vakante Position am Molybdänzentrum unterscheidet sich von den übrigen Komplexen und wird von dem Sauerstoffatom (O5A) eines angrenzenden Komplexmoleküls eingenommen, womit es zur Bildung eines echten Komplexdimers kommt (Abbildung 3.10b). Ferner bildet die Hydroxylgruppe des Carbonsäurerestes eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu dem Stickstoffatom N2 mit einem Abstand O5··N2 von 264 pm. Infolge von Packungseffekten im Kristall ist ein Herausdrehen der Hydroxymethylgruppe aus der Ringebeine der Carbonsäureseite in der Molekülstruktur um 57.6° zu beobachten.

Die sechste freie Koordinationsstelle am Metallzentrum von Komplex **52** wird wie schon bei den vorherigen Komplexen von dem Sauerstoffatom eines Methanol-Moleküls besetzt. Die beiden *ortho*-Hydroxylgruppen des Carbonsäurerestes bilden jeweils intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Stickstoffatom (N2) bzw. dem Sauerstoffatom (O4) (siehe Molekülstruktur Abb.3.10c). Die Abstände sind mit 255 pm (für O6··N2) und 260 pm (für O5··O4) im typischen Bereich solcher Wechselwirkungen. Zwischen der Hydroxylgruppe des koordinierten Methanols und dem Sauerstoffatom (O6A) eines benachbarten Komplexmoleküls sind intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu beobachten (O1M··O6A 270 pm), mithin kommt es zur Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers (Abbildung 3.10d).

Die Koordinationsgeometrie um das Molybdänatom kann bei allen Komplexen als verzerrtes Oktaeder beschrieben werden. Die Mo=O Bindungslängen und der von ihnen eingeschlossene Winkel O=Mo=O der *cis*-MoO<sub>2</sub><sup>2+</sup>-Einheit befinden sich im typischen Bereich für Molybdän-Sauerstoff-Doppelbindungen.<sup>65–67,70,87–94</sup> Die Bindungslänge der Molybdän-Sauerstoff-Einfachbindungen Mo–O3 sind mit Werten zwischen 190 und 192 pm relativ ähnlich und liegen ebenfalls im bekannten Bereich solcher Verbindungen. Grundsätzlich ähnlich ist die Situation bei der Bindungslänge der Molybdän-Sauerstoff-Einfachbindung Mo–O4. So liegen die Mo–O4 Abstände bei den Komplexen **49**, **50** und **51** alle bei etwa 200 pm. Nur für Komplex **52** ist eine signifikante Verlängerung dieser Bindung um 4 bis 5 pm zu verzeichnen. Grund für diese Verlängerung der Mo–O4 Bindung ist die zweite intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung O5··O4, die in Folge einer zusätzlichen Substitution einer Hydroxylgruppe nur für diesen Komplex zu beobachten ist. Wie Tabelle 3.5 zu entnehmen ist, weisen die restlichen Bindungslängen und -winkel der ersten Koordinationssphäre in allen Verbindungen keine außergewöhnlichen Unterschiede auf. Die supramolekularen Strukturen der Komplexe **50**, **51** und **52** zeigen jeweils die Bildung von Dimeren, die in der Kristallpackung stapelweise angeordnet sind. Bei Komplex **49** ist wegen eines zusätzlich ko-kristallisierten Methanol-Moleküls dieses Strukturmerkmal nicht zu finden.

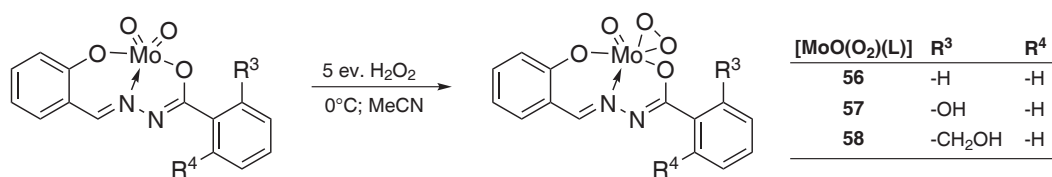
### 3.5 Monoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexe

Seit MIMOUN erstmals ausführlich über die Bedeutung der Klasse der Peroxo-Molybdän-Komplexe für klassische Oxidationsreaktionen wie die Epoxidierung von Olefinen berichtete, ist das Interesse an Peroxo-Molybdän-Verbindungen und ihr Vermögen der Sauerstoff-Übertragung auf organische Substrate in den letzten beiden Jahrzehnten stark gestiegen.<sup>76</sup> So ist seitdem von einer Reihe von Reaktionen, wie der Epoxidierung und Hydroxylierung von Olefinen,<sup>97–101</sup> der Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden bzw. Ketonen<sup>80,81,102,103</sup> und insbesondere der Oxidation von organischen Sulfiden zu Sulfoxiden durch Peroxo-Molybdän-Verbindungen berichtet worden.<sup>77–79,103</sup> Die Fähigkeit des Molybdäns solche reaktiven Peroxo-Spezies im Verlauf von Katalysen bilden zu können, hat zu einem enormen Interesse an der Koordinationschemie und der Entwicklung neuartiger Oxo- bzw. Peroxo-Komplexe des Molybdäns geführt.

Bisher sind lediglich Peroxo-Komplexe mit einzähnigen oder zweizähnigen Liganden in der Literatur beschrieben. Für diese einfachen Koordinationsverbindungen mit einzähnigen oder zweizähnigen Liganden wird die Bildung sowohl einer Oxoperoxo-Spezies als auch einer Oxobisperoxo-Spezies im Verlauf der Katalyse postuliert.<sup>83,84,104,105</sup> Beispiele für Sulfoxidationskatalysen von *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen mit dreizähnigen Ligandsystemen, wie die in unserer Arbeitsgruppe verwendeten Schiff-Basen der *N*-Salicylidenedehydraside, sind bislang nur wenige in der Literatur beschrieben.<sup>65,70</sup> Entsprechend sind genaue Vorstellungen über die Art des Mechanismus im Hinblick auf die Bildung einer Oxoperoxo- und Oxobisperoxo-Spezies weiterhin Gegenstand von Spekulationen. In diesem Abschnitt geht es um die Darstellung von Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexen mit den dreizähnigen *N*-Salicylidenedehydrasid Liganden aus ihren korrespondierenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen. Da es sich hierbei um die ersten beschriebenen Beispiele eines Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexes mit dreizähnigen *N*-Salicylidenedehydrasid Liganden handelt, wird besonderes Augenmerk auf der Synthese, der strukturellen und spektroskopischen Charakterisierung, der Oxidationsaktivität und dessen Bedeutung im Verlauf der Sulfoxidationskatalyse liegen.

#### 3.5.1 Synthese

Erstmals ist es gelungen ausgehend von einem *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex den korrespondierenden Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplex darzustellen. Die Darstellung der Peroxo-Molybdän-Komplexe erfolgt durch Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu einer Suspension des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes in Acetonitril bei 0 °C. Die Vollständigkeit der Reaktion lässt sich durch Auflösen des Niederschlages bis zur klaren Lösung und einem deutlichen Farbwechsel von



**Abbildung 3.11:** Schematische Darstellung der Synthese der Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexe aus den korrespondierenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen.

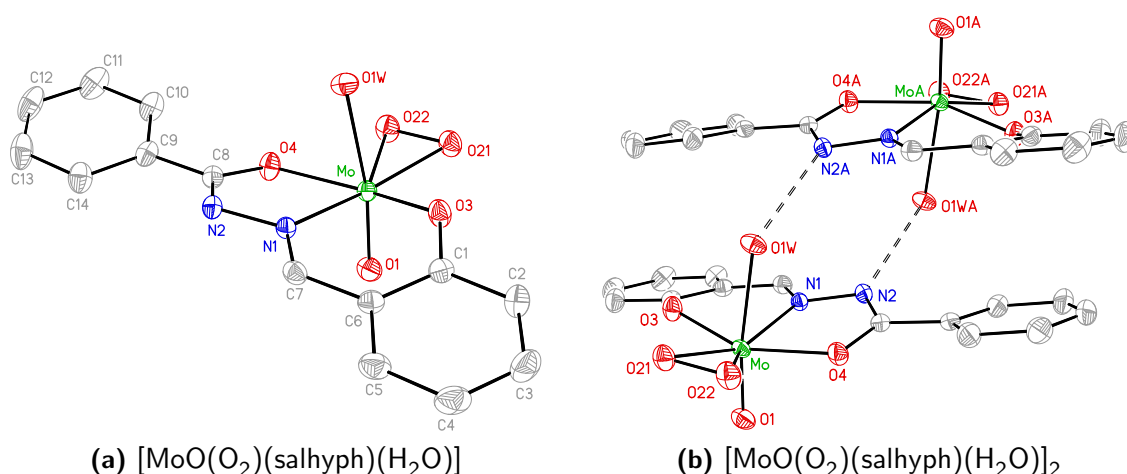
gelb nach orange erkennen. Die Reaktionslösung wurde zur Kristallisation bei -20 °C gelagert. Wegen der verminderten Temperatur- und Lösungsstabilität ist es nicht gelungen ausgehend von allen Molybdän-Komplexen Kristalle der zugehörigen Peroxo-Verbindung zu isolieren. In Abbildung 3.11 ist die Synthese der Peroxo-Komplexe schematisch dargestellt.

### 3.5.2 Strukturelle Charakterisierung

Nach Umsatz der *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe **39** und **51** mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Acetonitril bei 0 °C und anschließender Lagerung bei -20 °C erhält man orangerote Kristalle der Peroxo-Komplexe [MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph)(H<sub>2</sub>O)] · MeCN (**56**) und [MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)(MeOH)] (**58**). In der Tabelle 3.6 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel aufgeführt.

Der Komplex **56** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n*. In der asymmetrischen Einheit ist ein Molekül [MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph)(H<sub>2</sub>O)] · MeCN (**56**) zu finden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.12a dargestellt. Betrachtet man die side-on gebundene Peroxo-Gruppe als einen Liganden, so lässt sich die Koordinationsumgebung um das Zentralatom am ehesten als verzerrt oktaedrisch beschreiben. Eine Ebene wird von den Donoratomen Phenolatsauerstoff O3, Iminstickstoff N1 und Carbonylsauerstoff O4 des Liganden und den Sauerstoffatomen O21 und O22 der side-on gebundenen Peroxo-Gruppe aufgespannt. In den axialen Positionen befinden sich die Oxogruppe O1 und das Sauerstoffatom O1W eines Wasser-Moleküls (Abb. 3.12a). Allerdings ergeben sich nach der Bildung der Peroxo-Spezies einige Änderungen der ersten Koordinationssphäre hinsichtlich der Bindungslängen im Vergleich zum korrespondierenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe **39**.

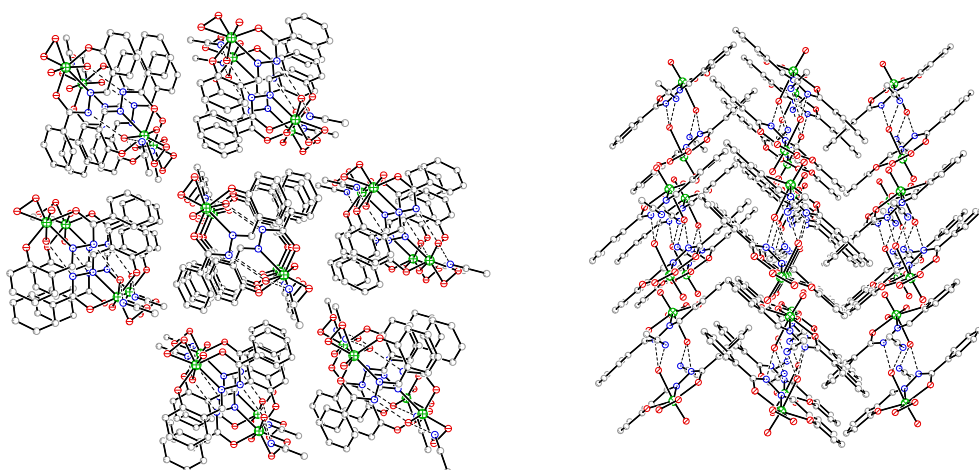
Der erhöhte Platzbedarf der Peroxo-Gruppe verglichen mit der Oxogruppe des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes und die folglich gestiegenen elektrostatischen Wechselwirkungen mit dem Phenolatsauerstoffatom O3 und dem Carbonylsauerstoffatom O4 führen zu einer deutlichen Verlängerung der Molybdän-Heteroatom Bindungslängen.<sup>67</sup> So verlängert sich der Atomabstand der Mo–O3 Bindung um 6.8 pm und die Mo–O4 Bindungslänge um 4.5 pm im Peroxo-Komplex **56**. Im Gegensatz dazu ist für die restlichen Molybdän-Heteroatom Bindungslängen



**Abbildung 3.12:** (a): Molekülstruktur von Molybdän-Komplex **56**. (b): Bildung eines wasserstoffverbrückten Dimers. Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%, die gestrichelten Linien Wasserstoffbrückenbindungen.

eine Verkürzung im Peroxo-Komplex zu beobachten. Die Mo–O1 Bindung ist im Peroxo-Komplex **56** um etwa 2 pm kürzer als im entsprechenden Dioxo-Molybdän-Komplex **39**. Merkwürdig größer sind die zu beobachtenden Unterschiede bei den Bindungen Mo–N1 und Mo–O1W. So ist im Peroxo-Komplex eine Verkürzung der Mo–N1 Bindung um 7.4 pm und für die Mo–O1W Bindung sogar um 8.6 pm zu verzeichnen. Die Verkürzung der Mo–N1 Bindung lässt sich mit dem schwächeren *trans*-Einfluss der Peroxo-Gruppe begründen, da durch die schwächere  $\sigma$ -Bindung des Peroxo-Liganden zum Molybdänzentrum dem *trans*-ständigen Stickstoffatom N1 mehr Anteile an den entsprechenden Orbitalen zur Verfügung stehen. Wie in Abbildung 3.12b zu sehen, kommt es zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Wassermolekül (O1W bzw. O1WA) und dem Amid-Stickstoffatom (N2A bzw. N2) der jeweils benachbarten Komplexe. In der Kristallpackung kommt es zur Ausbildung von parallel verlaufenden Strängen gestapelter inversionssymmetrischer Dimere, von denen die jeweils benachbarten Stränge um etwa  $90^\circ$  zur Molekülebene geneigt sind (Abb. 3.13).

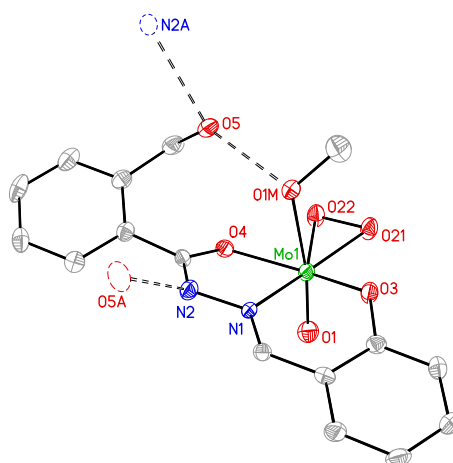
Komplex **58** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . In seiner asymmetrischen Einheit ist ein Molekül  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})(\text{MeOH})]$  (**58**) zu finden. Die Molekülstruktur der Verbindung ist in Abbildung 3.14 dargestellt. Die Koordinationsumgebung um das Metallzentrum kann in Analogie zum Peroxo-Komplex **56** ebenfalls als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden. Vergleicht man Bindungslängen und -winkel der ersten Koordinationssphäre des Peroxo-Komplexes **58** mit denen des analogen Dioxo-Komplexes **51**, so sind jedoch einige signifikante Änderungen in der Molekülstruktur zu beobachten. Wie schon bei Komplex **56** ist auch bei Komplex **58** eine Verlängerung der Mo–O3 und Mo–O4 Bindungslängen in der



**Abbildung 3.13:** Darstellung der Kristallpackung des Komplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph})(\text{H}_2\text{O})]$  (**56**). Es kommt zur Ausbildung von parallel verlaufenden Strängen inversionssymmetrischer Dimere.

Molekülstruktur zu erkennen. Allerdings verlängert sich der Mo–O3 Abstand hier nur um 5.0 pm und der Mo–O4 Atomabstand nur um 3.1 pm. Auch hier sind für die restlichen Molybdän–Heteroatom Bindungen der ersten Koordinationssphäre teilweise deutliche Verkürzungen der Bindungslängen zu beobachten. Die geringste Verkürzung ist bei der Mo–O1 Bindung von 1.2 pm zu finden.

Größere Unterschiede ergeben sich für die Mo–N1 und Mo–O1M Abstände. Im Peroxo-Komplex ist eine Verkürzung der Mo–N1 Bindung um 7.6 pm und der Mo–O1M Bindung um 6.6 pm zu verzeichnen. Wie in Abbildung 3.14 zu sehen, kommt es zur Ausbildung einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der Hydroxyl-Gruppe des koordinierten Methanol-Moleküls (O1M) und dem Sauerstoffatom O5 des *ortho*-ständigen Hydroxymethyl-Restes der Carbonsäureseite. Die Länge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung O1M···O5 liegt mit 265 pm im erwarteten Bereich. Durch die Wechselwirkung O1M···O5 sind die Phenylringe der Aldehyd- und Carbonsäureseite um  $11.4^\circ$  gegeneinander verdreht. Des Weiteren ist in der Molekülstruktur des Peroxo-Komplexes **58** zu erkennen, dass sich das Sauerstoffatom O5 des Hydroxymethyl-Restes etwa 123 pm oberhalb der Molekülebene befindet. Ein Vergleich mit dem korrespondierenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex **51** zeigt die unterschiedliche Orientierung der intramolekularen Wasserstoffbrückenwechselwirkung des *ortho*-ständigen Hydroxymethyl-Restes. In der Molekülstruktur des Dioxo-Komplexes **51** ist der Hydroxymethyl-Rest zu dem in der Ligandenebene befindlichen Stickstoffatom N2 gerichtet. Offensichtlich wird durch die Verkürzung der Mo–O1M Bindungslänge im Peroxo-Komplex die



**Abbildung 3.14:** Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})(\text{MeOH})]$  (**58**). Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome abgebildet, symmetrieäquivalente Atome sind als gestrichelte Ellipsoide und Wasserstoffbrückenbindungen als gestrichelte Linien dargestellt ( $\text{O1M} \cdots \text{O5}$  265 pm und  $\text{O5} \cdots \text{N2A}$  276 pm). Die Ellipsoide repräsentieren eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

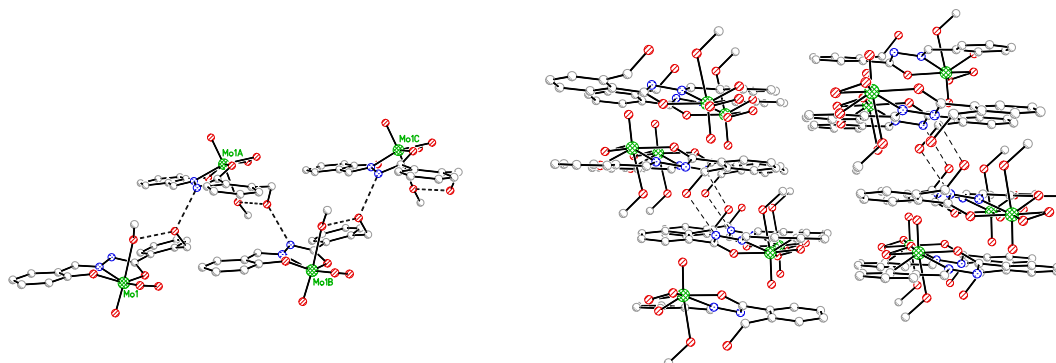
intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu der Hydroxyl-Gruppe des apikal koordinierten Lösemittelmoleküls bevorzugt.

Darüber hinaus bildet die Hydroxyl-Gruppe des Sauerstoffatoms O5 eine zusätzliche intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zu dem Stickstoffatom N2A eines benachbarten Komplexes mit einer Länge von 276 pm (siehe Abb. 3.14). Dadurch kommt es, wie in Abbildung 3.15 dargestellt, zur Ausbildung von wasserstoffverbrückten Ketten.

### 3.5.3 Spektroskopische Charakterisierung

Die spektroskopische Charakterisierung der Peroxo-Komplexe ist konsistent mit den bereits vorgestellten Strukturen der Komplexe. In der Tabelle 3.7 sind einige charakteristische IR-Banden aufgelistet.

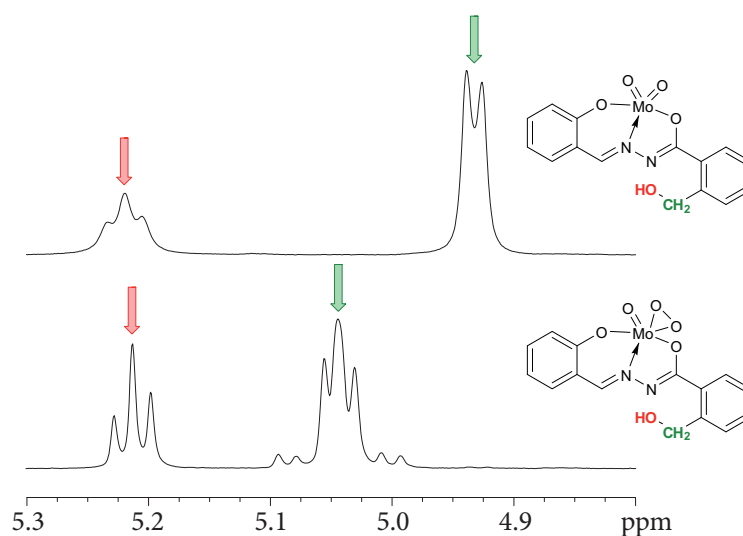
Die typische Streckschwingung des konjugierten  $-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{C}-$  Systems ist, wie schon bei den *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen, als intensive Bande im Bereich von  $1608$  bis  $1611 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.<sup>62,65,85,86</sup> Im Vergleich mit den analogen *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen ergeben sich einige markante Unterschiede. Im Bereich der symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der *cis*- $\text{MoO}_2^{2+}$ -Einheit der *cis*-Dioxo-Komplexe, tritt nach erfolgreicher Bildung des Peroxo-Komplexes eine signifikante Veränderung auf. Es sind zwei Banden zwischen  $956$ – $967 \text{ cm}^{-1}$  und  $910$ – $913 \text{ cm}^{-1}$  mit starker Intensität zu erkennen, die der  $\text{Mo}=\text{O}$  Streck-schwingung bzw. der Valenzschwingung der Peroxo-Gruppe zugeordnet werden.<sup>81,99,101,106–109</sup>



**Abbildung 3.15: Links:** Darstellung der Kristallstruktur des Komplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})(\text{MeOH})]$  (**58**). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Linien dargestellt. Über intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden sich supramolekulare Ketten. **Rechts:** Parallele Anordnung der Ketten in der Kristallpackung. Zur besseren Übersicht sind keine Wasserstoffatome gezeigt.

**Tabelle 3.6:** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) der Oxomonoperoxo-Molybdän-Komplexe.

	<b>56</b>	<b>58</b>		<b>56</b>	<b>58</b>
Mo–O1	167.50(13)	168.0(3)	O21–Mo–O4	121.81(5)	120.75(12)
Mo–O21	192.44(13)	192.7(3)	O21–Mo–O1L	85.19(5)	84.47(12)
Mo–O22	191.46(13)	191.5(3)	O22–Mo–O3	122.47(5)	123.12(12)
Mo–O3	198.38(13)	197.3(3)	O22–Mo–O4	77.97(5)	77.77(11)
Mo–O4	205.03(12)	203.8(3)	O22–Mo–O1L	82.79(6)	82.42(12)
Mo–O1L	227.03(13)	231.2(3)	O3–Mo–O4	152.23(5)	148.83(12)
Mo–N1	216.93(15)	217.2(3)	O3–Mo–O1L	84.51(5)	83.71(12)
O1–Mo–O21	104.06(6)	104.05(14)	O4–Mo–O1L	79.50(5)	76.08(10)
O1–Mo–O22	104.60(6)	103.09(14)	N1–Mo–O1	92.97(6)	93.76(13)
O1–Mo–O3	97.31(6)	98.39(14)	N1–Mo–O21	155.29(5)	155.35(14)
O1–Mo–O4	94.93(6)	98.49(13)	N1–Mo–O22	147.13(6)	147.27(12)
O1–Mo–O1L	170.21(6)	171.44(12)	N1–Mo–O3	81.87(5)	80.85(12)
O21–Mo–O22	44.38(6)	44.12(11)	N1–Mo–O4	72.66(5)	72.06(11)
O21–Mo–O3	78.81(5)	79.81(12)	N1–Mo–O1L	77.72(5)	78.33(12)



**Abbildung 3.16:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H}$ -Spektrum des Dioxokomplexes **51** (oben) und des zugehörigen Peroxokomplexes **58** (unten) in  $[\text{D}_7]\text{DMF}$

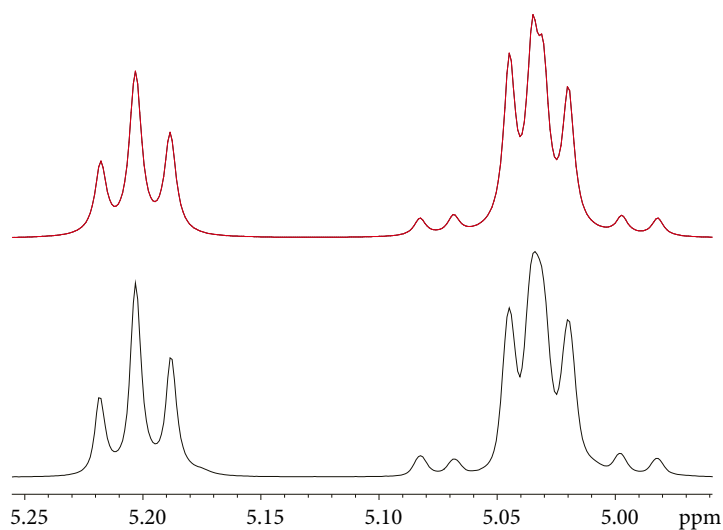
Überdies werden zwischen  $556$  bis  $581\text{ cm}^{-1}$  zwei neue Banden gefunden, die der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung der  $\text{MoO}(\text{O}_2)^{2+}$ -Einheit entsprechen.<sup>110</sup>

Die Resonanzen der phenolischen OH-Gruppe und des Amidprotons sind im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum nicht erkennbar. Das Fehlen der Signale spricht dafür, dass der *N*-Salicylidenhydrazid Ligand auch weiterhin im Peroxo-Komplex in seiner dianionischen Form vorliegt. Zudem lassen sich die Peroxo-Komplexe sehr einfach durch eine deutliche Tieffeld-Verschiebung der Resonanz des Iminprotons um ca.  $0.2\text{ ppm}$  von ihren korrespondierenden Dioxo-Komplexen unterscheiden. Die markanteste Veränderung ist im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum von Komplex **58** zu beobachten. Wie in Abbildung 3.16 zu sehen, ergeben sich große Unterschiede im Resonanzbereich der Methylenprotonen der  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe zwischen Dioxo- und Peroxo-Komplex. Für den *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex **51** können die beiden homotopen Methylenprotonen durch Rotation um die zweizählige Achse ineinander übergeführt werden und ihr  $^1\text{H}$ -NMR-Signal

**Tabelle 3.7:** Charakteristische IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der Oxomonoperoxomolybdän(VI)-Komplexe.

Formel	Komplex	$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$	$\nu(\text{Mo}=\text{O})$	$\nu(\text{O}-\text{O})$	$\nu(\text{MoO}(\text{O}_2))$
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$	<b>56</b>	1611	967	913	578, 556
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})]$	<b>57</b>	1606	963	912	575, 561
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})]$	<b>58</b>	1608	956	910	581, 560





**Abbildung 3.17:** Das rot dargestellte Spektrum entspricht der Simulation des ABX-Spinsystems im Bereich der Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe mit den errechneten Kopplungskonstanten  $J_{AB}=15.09$  Hz,  $J_{AX}=5.40$  Hz und  $J_{BX}=6.56$  Hz und einer mittleren Linienbreite  $\Delta\nu=2.19$  Hz. Das schwarz abgebildete Spektrum des zugehörigen Peroxokomplexes **58** wurde in [D<sub>7</sub>]DMF Lösung aufgenommen.

wird durch die Kopplung mit der benachbarten Hydroxylgruppe zu einem Dublett aufgespalten. Im Falle des analogen Peroxo-Komplexes **58** sind die Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe diastereotope Protonen, die sich aufgrund der MoO(O<sub>2</sub>)<sup>2+</sup>-Gruppe in einer asymmetrischen Umgebung befinden und deshalb nicht mehr magnetisch äquivalent sind. Ihre Positionen können weder durch Drehung noch durch Spiegelung ineinander übergeführt werden. Folglich ist im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Peroxo-Komplexes **58** die chemische Verschiebung der beiden Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe verschieden. Mit dem Programm DAISY von der Firma Bruker gelang es das Spektrum des Peroxo-Komplexes **58** im Resonanzbereich der Methylenprotonen der CH<sub>2</sub>OH-Gruppe als ABX-Spinsystem durch Iteration zu simulieren (siehe Abb. 3.17). Die chemischen Verschiebungen der Simulation stimmen sehr gut mit denen des Experimentes überein. Überdies konnten aus der Simulation die folgenden Kopplungskonstanten  $J_{AB}=15.09$  Hz,  $J_{AX}=5.40$  Hz und  $J_{BX}=6.56$  Hz mit einer mittleren Linienbreite  $\Delta\nu=2.19$  Hz ermittelt werden.

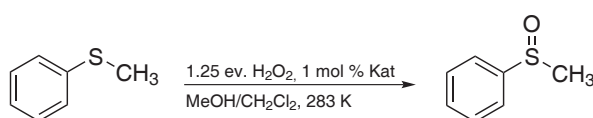
UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen wurden exemplarisch an *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplex **39** und Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplex **56** und dem entsprechenden *N*-Salicylidenhydrazid Ligand **1** in Acetonitril durchgeführt. Die Absorptionsmaxima der Verbindungen mit den jeweiligen Extinktionskoeffizienten sind in Tabelle 3.8 aufgeführt. Der Ligand **1** zeigt drei charakteristische Absorptionsmaxima bei 284 nm, 296 nm und bei 325 nm. Die Ligand-basierten  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergänge bei 284 nm und 296 nm sind charakteristisch für

**Tabelle 3.8:** Charakteristische Absorptionsmaxima des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes **39** und seines korrespondierenden Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplexes **56** in Acetonitril-Lösung. Zum Vergleich sind die Absorptionsmaxima des *N*-Salicylidenhydrazid Liganden **1** mit angegeben.

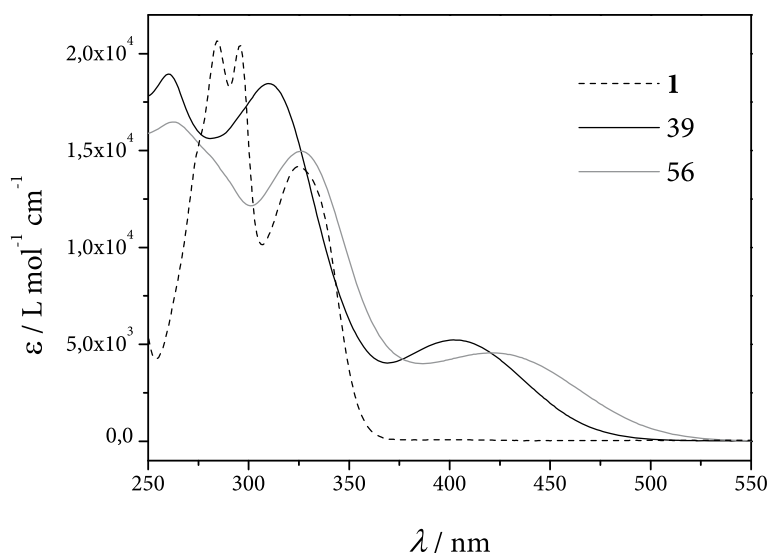
Formel	Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )
$\text{H}_2\text{salhyph}$	<b>1</b>	284	20500
		296	20500
		325	14000
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$	<b>39</b>	260	19000
		310	18500
		402	5200
$[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph})]$	<b>56</b>	262	16500
		326	15000
		421	4600

*N*-Salicylidenhydrazide und können dem Azomethin- und Aromat-Chromophor zugeordnet werden.<sup>111</sup> Bei dem etwas längerwelligeren Absorptionsmaximum bei 325 nm handelt es sich ebenfalls um einen  $\pi^* \leftarrow \pi$ -Übergang, der aus einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen der phenolischen OH-Gruppe und dem Azomethinstickstoff resultiert.<sup>111</sup> Das elektronische Spektrum des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes **39** besitzt eine signifikante Absorption bei 402 nm ( $\epsilon = 5200 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ), die dem Charge-Transfer-Übergang des Phenolatrestes zu dem Molybdänzentrum entspricht und für die charakteristische Gelbfärbung der Komplexe verantwortlich ist. Wie in Abbildung 3.18 zu sehen, ist diese LMCT-Bande beim Peroxo-Komplex **56** um 19 nm bathochrom verschoben und zeigt ihr Maximum bei 421 nm ( $\epsilon = 4600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Aufgrund dieser Verschiebung ist im Laufe der Bildung des Peroxo-Komplexes eine deutliche Farbvertiefung nach Orange zu beobachten.

### 3.5.4 Oxidationsaktivität



Zur Untersuchung der Oxidationsaktivität der Peroxo-Komplexe **56**, **57**, **58** wurden Sauerstoffübertragungsreaktionen mit Triphenylphosphan als Sauerstoffakzeptor durchgeführt.<sup>112</sup> Bei den Reaktionen werden die Peroxo-Komplexe in deuteriertem Acetonitril gelöst und mit der stöchiometrischen Menge Triphenylphosphan versetzt. Der Reaktionsverlauf wird mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur verfolgt. Für alle Peroxo-Komplexe **56**, **57** und **58** konnte die Oxidation des Triphenylphosphan zu Triphe-



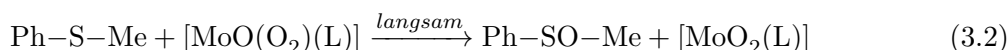
**Abbildung 3.18:** Elektronische Spektren des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes **39** und des Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplex **56**, aufgenommen in Acetonitril. Zum Vergleich ist das UV/Vis-Spektrum des *N*-Salicylidenhydrazid Liganden **1** abgebildet.

nylphosphanoxid nach Gleichung 3.1 erfolgreich nachgewiesen werden.



Die Peroxoverbindungen erwiesen sich als recht reaktiv, so dass schon nach 30 Minuten ein Großteil des Eduktes umgesetzt war (59% für **56**, 89% für **57**, 81% für **58**). Da es sich bei dieser Oxidation um einen anderen Sauerstoffakzeptor handelt als bei der Sulfoxidation von Thioanisol, sind nur unzureichende Aussagen hinsichtlich der Oxidationsreaktivität der Peroxo-Komplexe bei der Sulfoxidation möglich. Dennoch kann prinzipiell die Oxidation mit Hilfe der Peroxo-Komplexe **56**, **57** und **58** erreicht werden. Um jedoch die Bedeutung der Oxomonoperoxo-Spezies im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus besser verstehen zu können, wurde der Peroxo-Komplex **56** mit Thioanisol statt Triphenylphosphan in deuteriertem Acetonitril versetzt und der Verlauf der Reaktion mit Hilfe der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bei Raumtemperatur verfolgt. Beim direkten Vergleich beider Oxidationsreaktionen ist eine signifikant schwächer ausgeprägte Oxidationsaktivität bei der Oxidation von Thioanisol zu beobachten. Nach etwa 120 Minuten sind nur circa 30% des Substrates zu dem entsprechenden Sulfoxid umgesetzt worden (Gleichung 3.8). Eine weitere Messung nach 24 Stunden ergab einen Umsatz von lediglich 76%. Nach Zugabe von weiteren neun Äquivalenten Thioanisol und einem Überschuss an Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) zur Reaktionslösung ist das Thioanisol nach nur 60 Minuten

quantitativ umgesetzt. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei der Oxomonoperoxo-Molybdän-Spezies nicht um die eigentlich katalytisch aktive Spezies handelt, da in diesem Fall auch ohne Zugabe eines weiteren Oxidationsmittels eine schnelle quantitative Umsetzung eines Äquivalents Substrat erfolgen müsste.



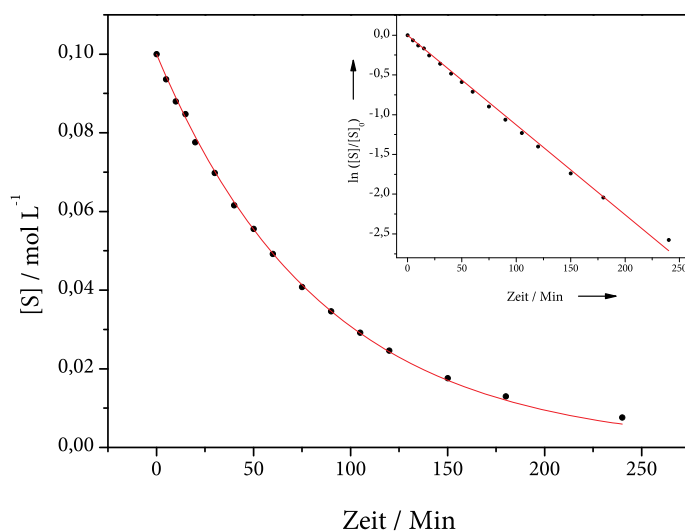
### 3.6 Sulfoxidationskatalyse

Sowohl die *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- als auch die *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe wurden auf ihre Fähigkeit Sulfide zu oxidieren untersucht. Als Substrat der Sulfoxidation diente in allen Katalysen Thioanisol. Das Sulfid (S) wird mit 1.25 Äquivalenten H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel unter Verwendung von 1 mol% des jeweiligen Metall-Komplexes bei 283 K umgesetzt. Um für alle Katalysen die gleiche molare Menge des Katalysators einsetzen zu können, wurden vor der Sulfoxidationskatalyse eine Thermogravimetrie des eingesetzten Metall-Komplexes durchgeführt, um den exakten Anteil an Restlösemittel im Feststoff zu bestimmen. Bei den Katalysetesten wird in einem Methanol/Dichlormethan-Gemisch gearbeitet. Der Reaktionsverlauf wird mit Hilfe des Integrationsverhältnisses vom Produkt zum internen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB) mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie verfolgt.

#### 3.6.1 Para-Substitution R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

##### **cis-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe**

Die im Abschnitt 3.3 charakterisierten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe werden auf ihre Fähigkeit, die Oxidation von Thioanisol zu katalysieren, untersucht. Der Einfluss eines *para*-Substituenten mit elektronenziehender Gruppe (R = -NO<sub>2</sub>) und elektronenschiebender Gruppe (R = -OCH<sub>3</sub>) auf der Aldehyd- bzw. Benzoessäureseite steht dabei im Fokus der Untersuchung. Um die Effekte von elektronischen Einflüssen auf die Sulfoxidationsaktivität besser quantifizieren zu können, dient der unsubstituierte Molybdän-Komplex **39** als Vergleich. Auf Sulfoxidationsaktivität getestet wurden die Komplexe **40**, **41**, **42**, **43**, **47** und **48**. Des Weiteren wurde eine Leerwertreaktion durchgeführt, die jedoch keinen nennenswerten Umsatz an Sulfoxid innerhalb des gleichen Zeitfensters unter analogen Reaktionsbedingungen erzielte. Zunächst wird exemplarisch das Ergebniss der Sulfoxidationskatalyse des Komplexes **39** diskutiert und auf einige Vorbetrachtungen zu den katalytischen Gesetzmäßigkeiten eingegangen. Deren Zusammenhänge gelten für alle anderen getesteten Molybdän-Komplexe. Anschließend



**Abbildung 3.19:** Typische Umsatzkurve für die zeitliche Änderung der Konzentration von Thioanisol (S) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  katalysiert von dem *cis*-Dioxo-Molybdän(vI)-Komplex **39**. Die exponentielle Anpassung (rot) entspricht dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion Pseudo-erster Ordnung. Inset: Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]/[S]_0)$  gegen die Zeit liefert eine Gerade.

werden die Katalyseergebnisse der restlichen Komplexe **40**, **41**, **42**, **43**, **47** und **48** diskutiert und miteinander verglichen.

In Abbildung 3.19 ist die typische Umsatzkurve für die zeitliche Änderung der Konzentration des Sulfids (S) bei Einsatz des Katalysators **39** abgebildet. Die zeitliche Abnahme des Sulfids lässt sich mit Hilfe des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes Pseudo-erster Ordnung bezüglich des Sulfids sehr gut anpassen (Abb. 3.19). Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]/[S]_0)$  gegen die Zeit ist im Einschub in der Abbildung 3.19 zu sehen. Die rote Gerade in der Grafik entspricht der linearisierten Form des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes Pseudo-erster Ordnung. Aus Gleichung 3.5 des integrierten Geschwindigkeitsgesetzes kann die beobachtete Geschwindigkeitskonstante ( $k_{obs} = 1.13 \pm 0.01 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$ ) ermittelt werden. Die Katalyseergebnisse der restlichen Metall-Komplexe werden im Folgenden ausschließlich in der logarithmischen Darstellung zu sehen sein. Die Reaktionsgleichung 3.3 gibt vereinfacht die Metall-katalysierte Oxidation eines Sulfides (S) zum korrespondierenden Sulfoxid (SO) an.



Ausgehend von Gleichung 3.3 lässt sich ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung bezüglich des Sulfides formulieren.

$$\frac{d[S]}{dt} = -k \cdot [S][H_2O_2] \quad (3.4)$$

Schon länger ist bekannt, dass Wasserstoffperoxid durch Molybdän(VI)-Komplexe aktiviert wird und infolgedessen die Oxidation organischer Substrate erst ermöglicht wird.<sup>78,79,82,101,105,113–116</sup> An DFT-Untersuchungen mit MIMOUN-Komplexen zum Mechanismus der Sulfoxidation wurde gezeigt, dass die im Verlauf der Katalyse als Intermediat auftretende Oxoperoxo- bzw. Oxobisperoxo-Spezies das Sulfid oxidieren können.<sup>83,84</sup> Weil die zeitliche Änderung der Konzentration von Phenylmethylsulfid (S) wie in Abbildung 3.19 zu sehen, an ein Geschwindigkeitsgesetz Pseudo-erster Ordnung angepasst werden kann und zudem nur ein 1.25-facher Überschuss an  $H_2O_2$  bezogen auf das Sulfid eingesetzt wurde, muss das Geschwindigkeitsgesetz aus Gleichung 3.4 umformuliert werden. Der Ausdruck für die Konzentration an  $H_2O_2$  kann durch den Term  $[H_2O_2]_{Mo}$  ersetzt werden. Damit in diesem Fall von einer Reaktion Pseudo-erster Ordnung gesprochen werden kann, müssen für die Metall-katalysierte Reaktion noch einige Vorbedingungen gelten. Die Konzentration an Sulfid (S) muss verglichen mit der intermediär gebildeten reaktiven Peroxid-Spezies ( $[H_2O_2]_{Mo}$ ) über den gesamten Reaktionsverlauf deutlich größer sein, so dass diese als konstant angesehen werden kann. Darüber hinaus sollte die Konzentration der katalytisch aktiven Spezies im Verlauf der Katalyse nahezu konstant sein - sich also im Steady-State Zustand befinden. Gleichung 3.5 gibt das Geschwindigkeits Pseudo-erster Ordnung für das Sulfid an. Die exponentielle und logarithmische Form des Zeitgesetzes sind in den Gleichungen 3.6 und 3.7 wiedergegeben.

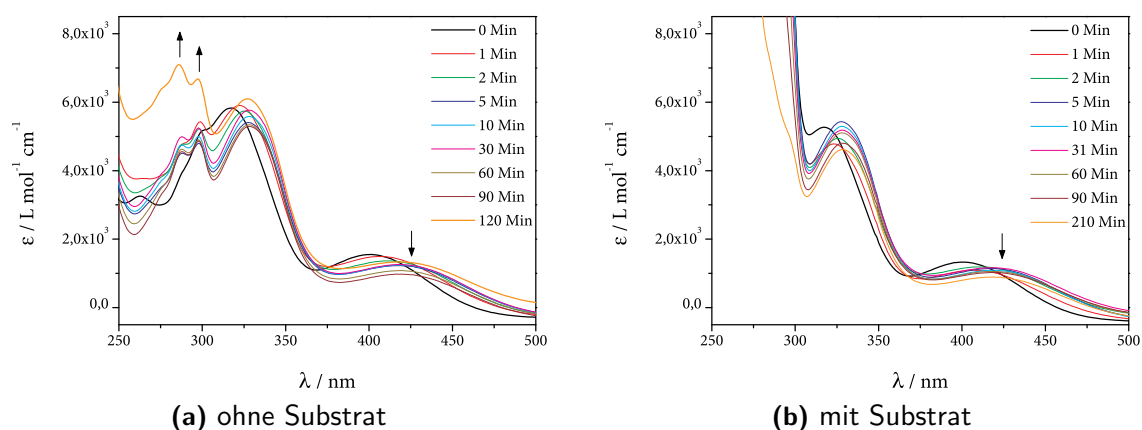
$$\frac{d[S]}{dt} = -k_{obs} \cdot [S], \text{ mit } k_{obs} = k \cdot [H_2O_2]_{Mo} \quad (3.5)$$

$$[S] = [S]_0 \exp^{-k_{obs} \cdot t} \quad (3.6)$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{obs} \cdot t \quad (3.7)$$

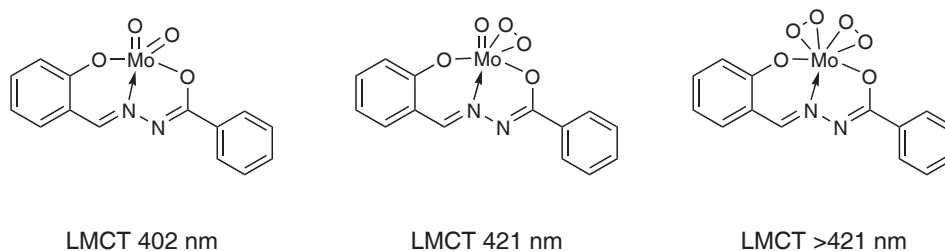
Informationen darüber, wie der Mechanismus der Katalyse ablaufen könnte und vor allem welche Spezies verantwortlich für die Oxidation des Sulfids ist, soll Gegenstand der weiteren Diskussion sein. Die im Abschnitt 3.5.4 auf Seite 46 beschriebenen Messungen der Sulfoxidationsaktivität des isolierten Oxomonoperoxo-Komplexes **56** ergaben, dass es sich bei den isolierten Peroxo-Verbindungen nicht um die katalytisch aktive Spezies handeln kann.

Im Abschnitt 3.5.3 konnte gezeigt werden, dass sich die elektronischen Spektren von Ligand **1**, *cis*-Dioxo-Komplex **39** und Peroxo-Komplex **56** gut voneinander unterscheiden



**Abbildung 3.20:** UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung des Verhaltens des Komplexes  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$  **39** unter Katalysebedingungen ohne und mit Substrat.

lassen und einige Absorptionsbanden spezifisch zugeordnet werden können. Daher ist die UV/Vis-Spektroskopie für Charakterisierung und das Studium des Verhaltens des *cis*-Dioxo-Molybdän(vi)-Komplexes **39** unter Katalysebedingungen sehr gut geeignet. Dazu wird die Reaktionsmischung jeweils einmal mit und ohne Substrat (Sulfid) UV/Vis-spektroskopisch untersucht. In Analogie der üblichen Prozedur wird zu unterschiedlichen Reaktionszeiten jeweils eine Probe aus der Reaktionsmischung entnommen und ihr UV/Vis-Spektrum im Bereich zwischen 250–500 nm aufgenommen. Auf die Verwendung des internen Standards (TMB) konnte verzichtet werden, um die Daten der UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung nicht zu verfälschen. Die Katalyse wurde durch Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  gestartet. In Abbildung 3.20a und 3.20b sind die zeitabhängigen UV/Vis-Spektren ohne und mit Substrat abgebildet. Das schwarze, etwas dicker hervorgehobene Spektrum entspricht dem des Komplexes **39** zum Zeitpunkt  $t = 0$  Min. In beiden Messungen ist relativ zügig nach Start der Katalyse die charakteristische LMCT-Bande (420 nm) des Peroxo-Komplexes **56** im UV/Vis-Spektrum zu sehen. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist insbesondere für die Untersuchung ohne Substrat ein deutlicher Rückgang der Absorption der Peroxo-LMCT-Bande zu beobachten. Gleichzeitig treten mit zunehmender Reaktionsdauer Ligand-typische Banden um 285 und 295 nm auf (siehe oranges Spektrum bei  $t = 120$  Min in Abbildung 3.20a). Jedoch sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, dass keine vollständige Transformation zum Ligandspektrum im Verlauf der Messung ohne Substratzugabe zu beobachten ist. Bei der Untersuchung mit Substrat ist zwar auch eine Abnahme der Peroxo-LMCT-Bande zu sehen, diese ist allerdings deutlich geringer ausgeprägt und bleibt im weiteren Verlauf der Katalyse nahezu konstant, so dass man in diesem Fall von einer Art Steady-state Zustand sprechen kann (siehe Abb. 3.20b). Im typischen Absorptionsbereich des Liganden zwischen 275 und 300 nm ist keine eindeutigen Zuordnungen



**Abbildung 3.21:** Zugeordnete LMCT-Banden des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes **39** (links) und des korrespondierenden Peroxo-Komplexes **56** (mitte). Für die Diperoxo-Molybdän-Spezies (rechts) sollte eine Rotverschiebung der LMCT-Bande im elektronischen Spektrum zu erkennen sein.

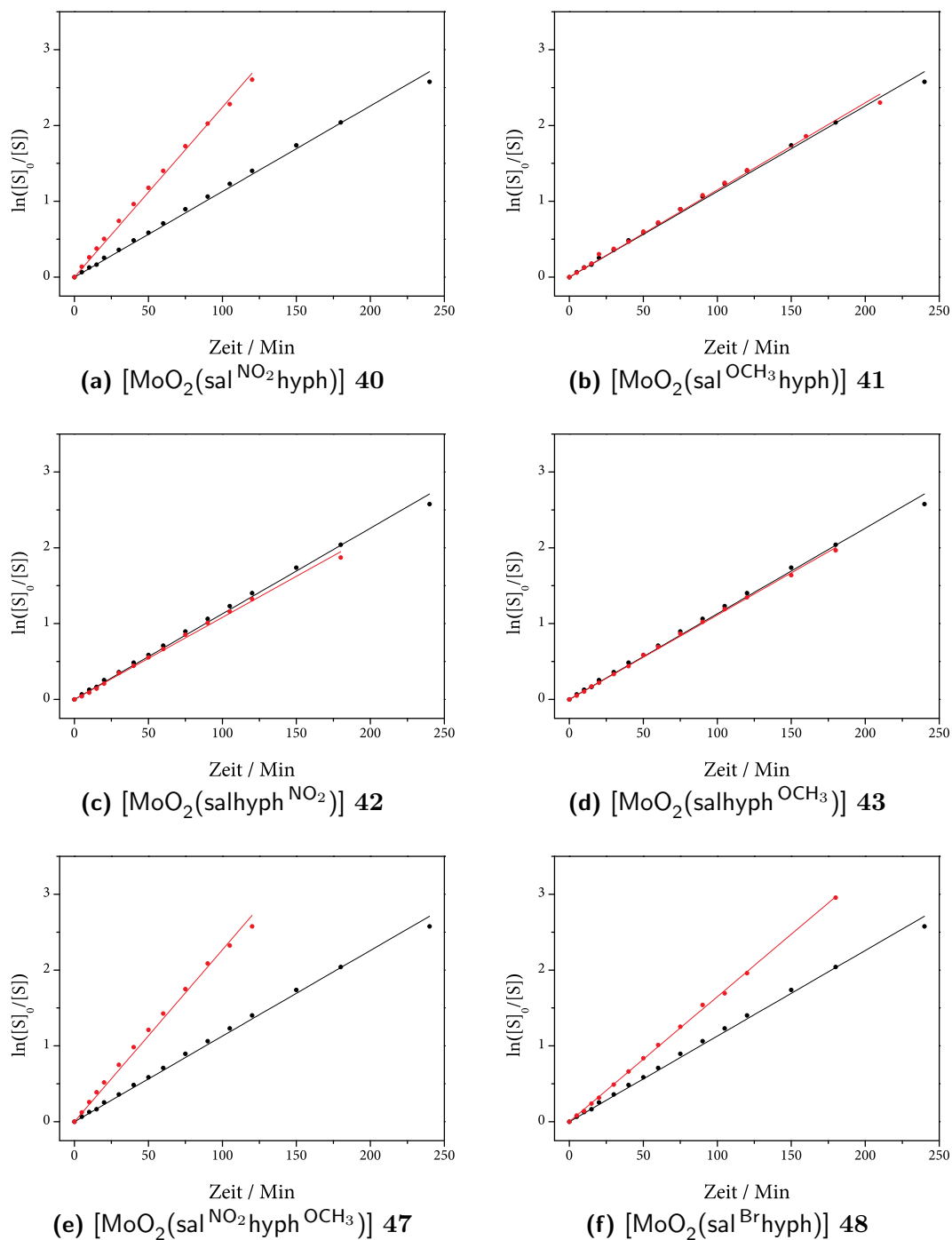
möglich, weil das überschüssige Sulfid bzw. Sulfoxid in diesem Bereich ebenfalls absorbiert. Die Bildung einer Diperoxo-Molybdän-Spezies mit vollständig koordinierten Liganden, wie sie in Abbildung 3.21 zu sehen ist, kann wahrscheinlich ausgeschlossen werden, da eine solche Diperoxo-Spezies im UV/Vis-Spektrum durch eine deutliche Rotverschiebung der LMCT-Bande zu erkennen sein müsste. Es könnte sich daher also entweder um ein Mischspektrum aus den drei bekannten Spezies handeln oder die beobachteten Veränderungen im Spektrum sind auf eine oder mehrere reaktive Spezies zurückzuführen, die sowohl die typischen Ligandbanden als auch die LMCT-Bande im UV/Vis-Spektrum aufweisen.

Die Umsatzkurven der katalytischen Sulfoxidation der *para*-substituierten Molybdän-Komplexe zeigen das gleiche Reaktionsverhalten nach Pseudo-Erster-Ordnung wie der Molybdän-Komplex **39**. In Tabelle 3.9 sind die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{obs}$ ) der Sulfoxidationskatalysen zusammengefasst.

Zunächst wurde der Einfluss einer elektronenziehenden Nitro-Gruppe bzw. einer elektronenschiebenden Methoxy-Gruppe auf der Aldehydseite im Bezug auf die Sulfoxidationsaktivität untersucht. In Abbildung 3.22a und 3.22b ist die linearisierte logarithmische Auftragung gegen die Zeit beider Komplexe dargestellt. Der Nitro-substituierte Komplex **40** (rote Gerade) besitzt im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **39** (schwarze Gerade) eine deutlich größere Sulfoxidationsaktivität. Seine Geschwindigkeitskonstante ( $k_{obs}$ ) ist mit  $2.24 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  etwa doppelt so groß wie die des unsubstituierten Komplexes **39**. Dagegen ist für den Komplex **41** mit der elektronenschiebenden Methoxy-Gruppe keine nennenswerte Veränderung der Sulfoxidationsaktivität zu beobachten (Abb. 3.22b). Die Geschwindigkeitskonstante ( $k_{obs}$ ) ist mit  $1.15 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  ist ungefähr so groß wie die des unsubstituierten Komplexes **39**.

Die Ursache der nahezu gleichen Sulfoxidationsaktivität verglichen mit dem unsubstituierten Komplex ist in der Wechselwirkung des Methoxy-Substituenten mit dem aromatischem System zu suchen. Mit der Hammettschen Substituentenkonstante ( $\sigma$ ) als Interpretationsgrundlage, lässt sich der elektronische Einfluss einer Substitution in R<sup>1</sup>-Position nicht ausschließlich auf





**Abbildung 3.22:** Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Zeit der katalysierten Sulfoxidation der *para*-substituierten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe (rot). Als Vergleich dient der unsubstituierte Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$  39 (schwarz).

**Tabelle 3.9:** Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  und Geschwindigkeitskonstanten nach Pseudo-erster Ordnung  $k_{obs}$  der in R<sup>1</sup>- und R<sup>2</sup>-Position substituierten Molybdän-Komplexe.

Formel	Verbindung	$t_{1/2}$ (Min)	$k_{obs}$ ( $10^{-2} \cdot \text{Min}^{-1}$ )
[MoO <sub>2</sub> (salhyph)]	<b>39</b>	61.3	1.13 ± 0.01
[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph)]	<b>40</b>	30.9	2.24 ± 0.03
[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>OCH<sub>3</sub></sup> hyph)]	<b>41</b>	60.3	1.15 ± 0.01
[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>NO<sub>2</sub></sup> )]	<b>42</b>	64.2	1.08 ± 0.01
[MoO <sub>2</sub> (salhyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )]	<b>43</b>	62.4	1.11 ± 0.01
[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>NO<sub>2</sub></sup> hyph <sup>OCH<sub>3</sub></sup> )]	<b>47</b>	30.5	2.27 ± 0.03
[MoO <sub>2</sub> (sal <sup>Br</sup> hyph)]	<b>48</b>	42.0	1.65 ± 0.01

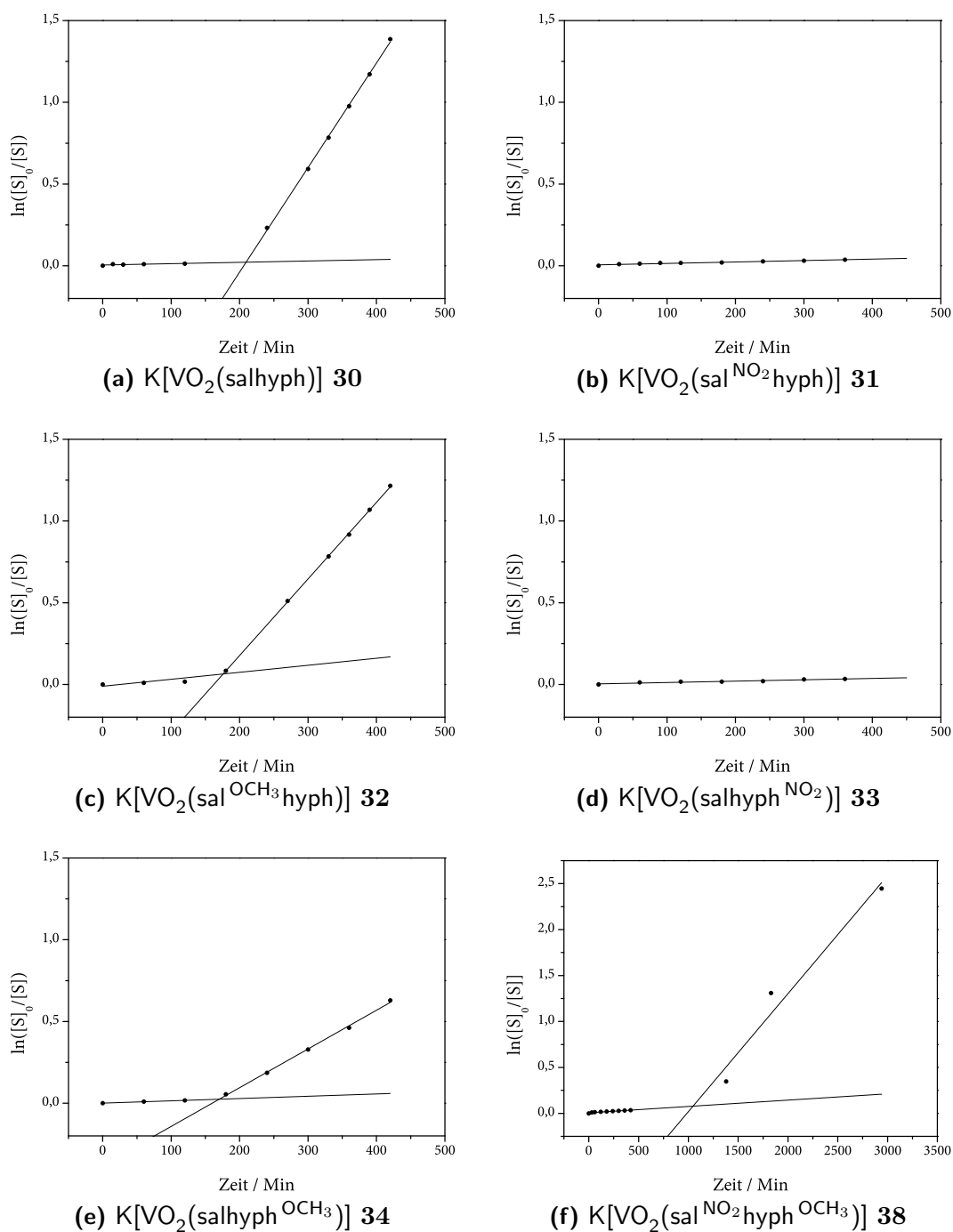
die *para*-ständige Phenolatfunktion begrenzen, da sonst die elektronenschiebende Methoxy-Gruppe deaktivierend wirken müsste. Überdies kann auch eine dominierende Wirkung auf die *meta*-ständige Iminfunktion ausgeschlossen werden, weil in diesem Fall ein elektronenziehender Effekt der Methoxy-Gruppe aktivierend wirken sollte. So könnte das Katalyseergebnis des Methoxy-substituierten Komplexes darauf hindeuten, dass generell eine Substitution in R<sup>1</sup> mit dem gesamten aromatischen System wechselwirkt und elektronische Einflüsse sowohl auf die *para*- als auch *meta*-Position Auswirkungen auf die Effektivität der Sulfoxidationskatalyse haben. Die katalytischen Untersuchung des Brom-substituierten Komplexes **48** bestätigt den aktivierenden oder deaktivierenden elektronischen Einfluss einer *para*-Substitution auf der Aldehydseite (Abb. 3.22f). Die Sulfoxidationsaktivität von Komplex **48** liegt zwischen der des Methoxy-substituierten **41** und des Nitro-substituierten Komplexes **40**. Mit einer ermittelten Geschwindigkeitskonstante ( $k_{obs}$ ) von  $1.65 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  ist der Brom-substituierte Komplex **48** dennoch deutlich schneller als der unsubstituierte Komplex **39**.

Aktivierende oder deaktivierende elektronische Einflüsse auf die Katalysegeschwindigkeit, so wie sie auf der Aldehydseite beobachtet werden können, werden auf der Carbonsäureseite nicht gefunden. Sowohl die elektronenziehende Nitro-Gruppe als auch die elektronenschiebende Methoxy-Gruppe haben keinen Einfluss auf die Katalysegeschwindigkeit. Abbildung 3.22c und 3.22d geben die linearisierte Auftragung von  $\ln([S]/[S]_0)$  gegen die Zeit an. Beide Komplexe, **42** und **43**, katalysieren die Sulfoxidation etwa so schnell wie der unsubstituierte Komplex. Dieses Verhalten könnte darauf zurückzuführen sein, dass infolge des vergrößerten Abstandes zum Metallzentrum der elektronische Einfluss einer Substitution in R<sup>2</sup> auf der Carbonsäureseite nicht stark genug ausgeprägt ist. Eine alternative Interpretation wäre eine Veränderung des Koordinationsmodus des Liganden im Verlauf der Katalyse, indem die Carbonylfunktion als Donor verloren geht. Die katalytische Untersuchung zu Komplex **47**, der auf der Aldehydseite

eine Nitro-Funktion und auf der Carbonsäureseite eine Methoxy-Gruppe trägt, ergab die gleiche katalytische Aktivität wie Komplex **40** (Abb.3.22e). Abschließend kann geschlussfolgert werden, dass ein elektronenziehender Substituent in *para*-Stellung zur Phenolatfunktion auf der Aldehydseite eine Steigerung der Katalyseaktivität hervorrufen kann und dass ein gleicher Einfluss auf der Carbonsäureseite nicht nachgewiesen werden kann.

#### **cis-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe**

Die Auswertung der katalytischen Daten der *cis*-Dioxo-Vanadium(v)-Komplexe liefert kein einfaches Geschwindigkeitsgesetz Pseudo-erster Ordnung wie es für die analogen *cis*-Dioxo-Molybdän(vi)-Komplexe beobachtet wurde. In den Abbildungen 3.23 ist die logarithmische Auftragung  $\ln([S]/[S]_0)$  gegen die Zeit zu sehen. Die Reaktionsdauer der Katalysen ist im Vergleich zu den Molybdän-Komplexen um ein Vielfaches größer. Alle Umsatzkurven der untersuchten Vanadium-Komplexe zeigen eine sehr lange Lag-Phase, in der nahezu kein Umsatz an Sulfoxid zu verzeichnen ist. Die Lag-Phase ist von einer im Vergleich dazu relativ kurzen Phase gefolgt, die durch einen sprunghaften Umsatzanstieg gekennzeichnet ist. Zudem ist im Verlauf der Katalyse eine Entfärbung der Reaktionslösung zu beobachten. Die Interpretation der Ergebnisse kann mit einem Zerfall der Vanadium-Komplexe im Verlauf der Katalyse erklärt werden. Aus diesem Grund können keine zusätzlichen Informationen gewonnen werden. Deswegen ist es nach derzeitigem Stand der Ergebnisse nicht möglich einen genauen Einblick in die mechanistischen Abläufe der von *cis*-Dioxo-Vanadium(v)-Komplexen katalysierten Sulfoxidation zu bekommen. Im weiteren Verlauf dieses Abschnittes werden keine weiteren *cis*-Dioxo-Vanadium(v)-Komplexe mit dem N-Salicylidenhydrazid Ligand auf Sulfoxidationsaktivität untersucht.

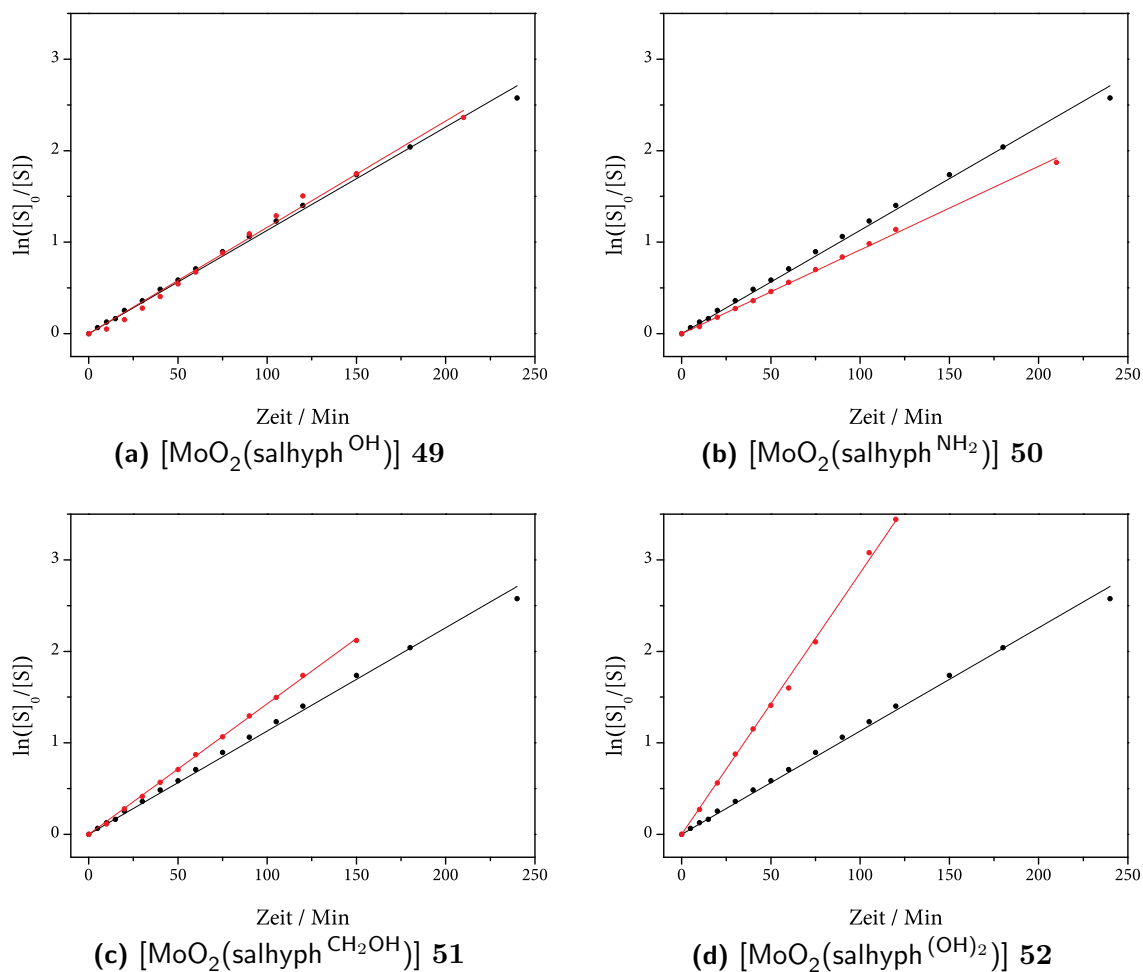


**Abbildung 3.23:** Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Zeit. Die *cis*-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe zeigen nicht das gleiche katalytische Verhalten wie ihre entsprechenden *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe. Eine Auswertung nach einem Geschwindigkeitsgesetz Pseudo-erster Ordnung ist nicht möglich.

### 3.6.2 Ortho-Substitution R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup>

Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt werden konnte, haben *para*-ständige elektronenziehende und elektronenschiebende Substituenten auf der Carbonsäureseite keinen Einfluss auf die Sulfoxidationsaktivität. Deshalb ist für die *ortho*-substituierten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>OH</sup>)] (**49**), [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>NH<sub>2</sub></sup>)] (**50**), [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)] (**51**) und [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>(OH)<sub>2</sub></sup>)] (**52**) anzunehmen, dass elektronische Effekte eine untergeordnete Rolle auf deren Sulfoxidationsaktivität spielen. In Abschnitt 3.4 wurden bereits die in den Kristallstrukturen vielfältig gefundenen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der *ortho*-substituierten Molybdän-Komplexe thematisiert. Nun soll im Folgenden der Einfluss der *ortho*-Substituenten respektive ihrer Wasserstoffbrückenbindungen auf die Sulfoxidationsaktivität im Fokus der Betrachtung stehen.

Ebenso wie die *para*-substituierten Molybdän-Komplexe zeigen die Sulfoxidationskatalysen der *ortho*-substituierten Komplexe ein typisches Reaktionsverhalten Pseudo-erster Ordnung. In Tabelle 3.24 sind die Halbwertszeiten ( $t_{1/2}$ ) und die beobachteten Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{obs}$ ) der Sulfoxidationskatalysen angegeben. In Abbildung 3.24a ist die logarithmische Auftragung  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Zeit von Komplex **49** dargestellt. Mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  von  $1.16 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  besitzt der Komplex **49** etwa die gleiche Sulfoxidationsaktivität wie der unsubstituierte Komplex **39**. Für den Amino-funktionalisierten Komplex **50** wird sogar eine um fast 20% geringere Sulfoxidationsaktivität im Vergleich zum unsubstituierten Komplex erhalten. In Abbildung 3.24b ist aus der logarithmischen Auftragung der signifikante Unterschied der Sulfoxidationsaktivität der beiden Komplexe zu erkennen. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  ist mit  $0.92 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  die kleinste aller gemessenen Molybdän-Komplexe. Möglicherweise ist die Basizität der Amino-Gruppe und die somit resultierende positive Ladung am Stickstoffatom in unmittelbarer Nähe zum Reaktionszentrum ungünstig für die Reaktivität der katalysierten Reaktion. Die Messung der Sulfoxidationsaktivität von Komplex **51**, dessen *ortho*-Position von einer Hydroxymethyl-Gruppe besetzt wird, ergab eine um ca. 27% höhere Aktivität als Komplex **39** (siehe Abb. 3.24c). Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem Hydroxy-substituierten Komplex **49**, so bewirkt die zusätzliche CH<sub>2</sub>-Gruppe eine Steigerung der Sulfoxidationsaktivität um fast 23%. Wie bereits in den Abschnitten 3.4 und 3.5 an den Kristallstrukturen der Komplexe **51** und **58** gezeigt werden konnte, bedingt die zusätzlich CH<sub>2</sub>-Gruppe eine erhöhte Drehbarkeit des *ortho*-Substituenten und ermöglicht so unterschiedliche Wasserstoffbrückenbindungsmotive im Festkörper. Dieser erhöhte Freiheitsgrad des Systems ermöglicht effektivere Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Reaktionszentrum, als ein starres System wie es im Komplex **49** vorliegt, und ist vermutlich verantwortlich für



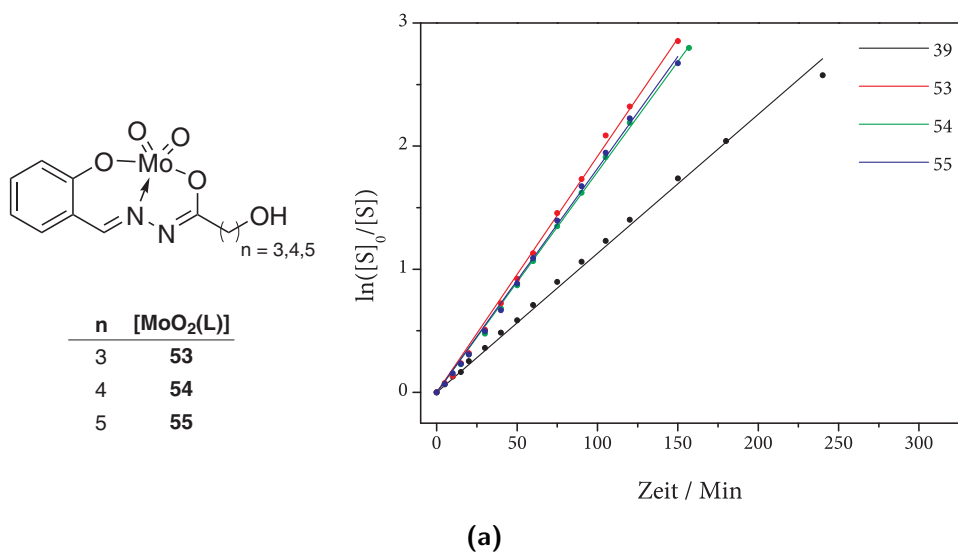
Formel	Verbindung	$t_{1/2}$ (Min)	$k_{obs}$ ( $10^{-2} \cdot \text{Min}^{-1}$ )
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$	<b>39</b>	61.3	$1.13 \pm 0.01$
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})]$	<b>49</b>	59.7	$1.16 \pm 0.02$
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NH}_2})]$	<b>50</b>	75.8	$0.92 \pm 0.01$
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})]$	<b>51</b>	48.6	$1.43 \pm 0.01$
$[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{(OH)}_2})]$	<b>52</b>	24.3	$2.86 \pm 0.02$

**Abbildung 3.24:** Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Zeit der katalysierten Sulfoxidation der *ortho*-substituierten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe (rot). Als Vergleich dient der unsubstituierte Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph})]$  (schwarz). **Tabelle:** Halbwertszeiten  $t_{1/2}$  und Geschwindigkeitskonstanten nach Pseudo-erster Ordnung  $k_{obs}$  der *ortho*-substituierten Molybdän-Komplexe.

die größere Sulfoxidationsaktivität des Komplexes **51**. Die höchste gemessene Sulfoxidationsaktivität aller *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexe konnte mit Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{sallyph}^{(\text{OH})_2})]$  (**52**) erzielt werden. Der Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{sallyph}^{(\text{OH})_2})]$  (**52**) trägt an beiden *ortho*-Positionen der Carbonsäureseite eine Hydroxyl-Funktion. In Abbildung 3.24d ist der linearisierte logarithmische Plot  $\ln([S]_0/[S])$  gegen Zeit aufgetragen. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{obs}}$  ist mit  $2.86 \cdot 10^{-2} \text{Min}^{-1}$  ca. 2,5 fach größer als die des unsubstituierten Komplexes. Das Ergebnis ist insofern erstaunlich, als das der einfach substituierte Komplex  $[\text{MoO}_2(\text{sallyph}^{(\text{OH})})]$  (**49**) keine merklichen Veränderungen auf die Sulfoxidationsaktivität aufzeigt. Anhand der Kristallstruktur des Komplexes **52** konnte gezeigt werden, dass nur diese Verbindung infolge der zweiten Hydroxylfunktion eine zweite intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung auszubilden vermag. Ganz offensichtlich trägt dieses Strukturmerkmal einer zusätzlichen Wasserstoffbrückenbindung zu dieser enormen Erhöhung der Sulfoxidationsaktivität bei.

### 3.6.3 Molybdän-Komplexe von $\omega$ -Hydroxy-N-Salicylidenhydraziden

Die aus vorherigen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe bekannten *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe der  $\omega$ -Hydroxy-N-Salicylidenhydrazid-Liganden  $[\text{MoO}_2(\text{sallyhb})]$  (**53**),  $[\text{MoO}_2(\text{sallyhp})]$  (**54**) und  $[\text{MoO}_2(\text{sallyhh})]$  (**55**) sind erstmals auf Sulfoxidationsaktivität getestet worden.<sup>70,117</sup> Diese Molybdän-Komplexe mit Hydroxy-substituierten aliphatischen Seitenketten unterscheiden sich von den bisher untersuchten Komplexen im Wesentlichen dadurch, dass der aliphatische Rest der Carbonsäureseite eine größere freie Drehbarkeit beziehungsweise einen kleineren sterischen Anspruch im Vergleich zu dem aromatischen Rest aufweist. Die größere freie Drehbarkeit der Seitenkette soll klären, inwiefern eine strukturelle Vorfixierung der *ortho*-Substituenten in den aromatischen Komplexen für die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen erforderlich ist. In Abbildung 3.25a ist die logarithmische Umsatzkurve gegen die Zeit der katalysierten Sulfoxidation von den Komplexen **53**, **54** und **55** dargestellt. Aus dem Graphen ist zu entnehmen, dass der katalytische Umsatz für alle Metallkomplexe ein Reaktionsverhalten nach Pseudo-erster Ordnung zeigt. In Tabelle 3.25a sind die katalytischen Daten der Untersuchungen zusammengefasst. Grundsätzlich besitzen diese Molybdän-Komplexe eine höhere Sulfoxidationsaktivität als der unsubstituierte aromatische Komplex **39**. Jedoch sind keine signifikanten Unterschiede der Reaktivität hinsichtlich der unterschiedlichen Seitenkettenlänge auszumachen. Die Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtreaktionen sind im Mittel etwa 60% größer als die des unsubstituierten Komplexes **39**.



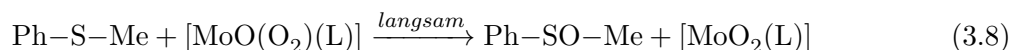
Formel	Verbindung	$t_{1/2}$ (Min)	$k_{obs}$ ( $10^{-2} \cdot \text{Min}^{-1}$ )
[MoO₂(salhyph)]	<b>39</b>	61.3	$1.13 \pm 0.01$
[MoO₂(salhyhb)]	<b>53</b>	36.2	$1.92 \pm 0.02$
[MoO₂(salhyhp)]	<b>54</b>	38.7	$1.79 \pm 0.01$
[MoO₂(salhyhh)]	<b>55</b>	38.1	$1.82 \pm 0.02$

**Abbildung 3.25: (a:)** Die logarithmische Auftragung von  $\ln([S]_0/[S])$  gegen die Zeit der katalysierten Sulfoxidation der *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexe von  $\omega$ -Hydroxy-*N*-Salicylidenehydrazid-Liganden mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge. Als Vergleich dient der Komplex [MoO₂(salhyph)] **39** (schwarz). **Tabelle:** Angabe der ermittelten Geschwindigkeitskonstante  $k_{obs}$  respektive der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  nach dem Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion pseudo-erster Ordnung.



### 3.6.4 Postulierter Mechanismus

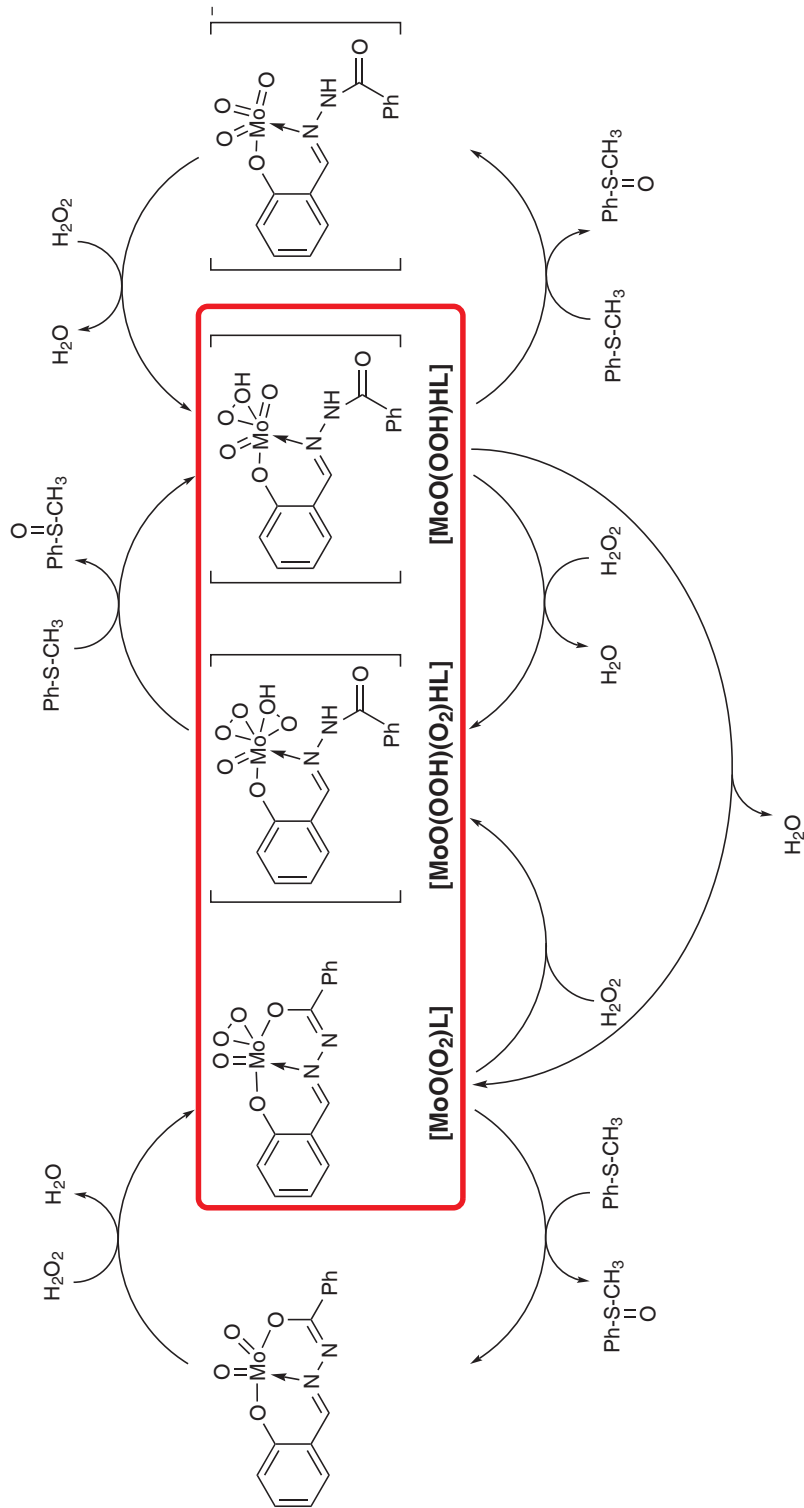
Untersuchungen zur Aktivität des isolierten Oxomonoperoxo-Komplexes  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  bezüglich der Sulfoxidation wurden durch stöchiometrischen Umsatz mit Thioanisol zu dem entsprechenden Sulfoxid durchgeführt. Eine Umsetzung der Reaktion nach Gleichung 3.8 verläuft jedoch so langsam, dass es sich bei der isolierten Peroxo-Verbindung nicht um die reaktive Spezies im Verlauf der Katalyse handeln kann.



Die UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen des Komplexes **39** zeigen Ligand-typische Absorptionsbanden sowie die charakteristische LMCT-Bande des Peroxo-Komplexes. Darüber hinaus kann die Bildung einer Diperoxo-Molybdän-Spezies  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  ausgeschlossen werden, da eine solche Diperoxo-Molybdän-Spezies  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  vermutlich eine signifikante Rotverschiebung der LMCT-Bande mit sich bringt. Demzufolge geben die Ligand-typischen Absorptionsbanden und die konstante Peroxo-LMCT-Bande einen Hinweis auf eine veränderte Koordinationsumgebung des Komplexes. Ein auf diesen Überlegungen basierender Vorschlag für den Reaktionsverlauf ist in Abbildung 3.26 zu sehen. Demnach wird im Verlauf der Reaktion eine schnelle Bildung der Oxomonoperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  vorgeschlagen, die mit einem weiteren Molekül Wasserstoffperoxid zu einer Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{HL}]^-$  weiterreagiert. Zahlreiche solcher Peroxo-Molybdän-Komplexe konnten erfolgreich isoliert werden, jedoch immer mit großen ko-kristallisierten Kationen.<sup>77-82,97</sup> Durch ein freiwerdendes Proton resultiert die Protonierung des Amidstickstoffatoms, wodurch der Ligand in einen zweizähligen Bindungsmodus wechselt. Die negative Gesamtladung des Metall-Komplexes kann durch ein weiteres freiwerdendes Proton, das im Zuge der Bildung des Oxobisperoxo-Komplexes entsteht, ausgeglichen werden. In diesem Zusammenhang ist eine Protonierung einer Peroxo-Gruppe der Oxobisperoxo-Spezies zu einer Hydroperoxo-Gruppe  $[\text{MoO}(\text{OOH})(\text{O}_2)\text{HL}]$  durchaus denkbar. Im nächsten Schritt oxidiert diese Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{OOH})(\text{O}_2)\text{HL}]$  ein Molekül Thioanisol unter Bildung des Komplexes  $[\text{MoO}_2(\text{OOH})\text{HL}]$ . Eine schnelle nachfolgende Deprotonierungsreaktionen unter Abspaltung von einem Wassermolekül könnte die Regeneration zum Oxomonoperoxo-Komplex  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  ermöglichen. Die beobachteten Banden in den UV/Vis-Spektren 3.20 sind wahrscheinlich das Ergebnis eines Mischspektrums bestehend aus dem Oxomonoperoxo-Komplex  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  und der Spezies  $[\text{MoO}_2(\text{OOH})\text{HL}]$ . Die Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{OOH})(\text{O}_2)\text{HL}]$  wird daher als die reaktive Spezies angesehen. Eine Detektion oder Isolierung der reaktiven Verbindung mittels UV/Vis-Spektroskopie war bisher nicht möglich.

Als mögliche Ursachen sind die große Reaktivität und die geringe Konzentration der Spezies in der Reaktionslösung zu nennen. Der rot hervorgehobene Teil des postulierten Reaktionsmechanismus gibt den preferierten Katalysezyklus der Sulfoxidation von Thioanisol wieder (siehe Abb. 3.26).

Die Ergebnisse der *para*- und *ortho*-substituierten Komplexe lassen sich sehr gut mit dem postulierten Mechanismus vereinbaren. So erscheint es kohärent, dass zum einen die *para*-Substitution auf der Carbonsäureseite keinen Effekt auf die Sulfoxidationsaktivität hat und zum anderen der Komplex mit den Dihydroxy-Substituenten in *ortho*-Stellung die höchste Aktivität aller Komplexe hervorbringt. Die Änderung der Koordinationsumgebung des Komplexes erhöht einerseits die freie Drehbarkeit des Phenylrestes der Carbonsäureseite und ermöglicht bessere strukturelle Bedingungen für die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in der Nähe des Reaktionszentrums, und nivelliert andererseits die elektronischen Effekte von *para*-Substituenten des Carbonsäurerestes. Der Grund für die deutlich größere Sulfoxidationsaktivität des Komplexes **52** ist vermutlich der Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen geschuldet. Die Resultate der Molybdän-Komplexe mit  $\omega$ -Hydroxy-*N*-Salicylidenhydrazid Liganden lassen sich gleichermaßen gut mit dem postulierten Mechanismus erklären. Der erheblich kleinere sterische Anspruch der aliphatischen Seitenkette bedingt eine höhere Sulfoxidationsaktivität dieser Komplexe. Jedoch verhindert die ungerichtete freie Drehbarkeit der aliphatischen Seitenkette eine effektive Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen.



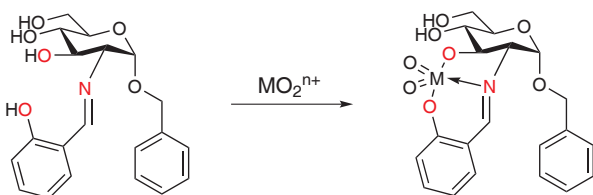
**Abbildung 3.26:** Postulierter Mechanismus der Sulfoxidation katalysiert von *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexen von *N*-Salicylidenhydrazid Liganden.



# 4 Vanadium- und Molybdän-basierte Komplexe mit asymmetrischen Schiff-Base Liganden

## 4.1 Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren von Schiff-Basen des Amino-substituierten $\alpha$ -D-glucopyranosid

Basierend auf dem Benzyl-2-deoxy-2-salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucopyranosid Grundgerüst werden eine Reihe von unterschiedlich sterisch anspruchsvollen chiralen Zucker-Schiff-Base Liganden mit einem  $\text{NO}_2$ -Donorsatz vorgestellt. Die Bindungstasche der dargestellten Zucker-Schiff-Base Liganden bestehend aus dem Phenolatsauerstoffatom am Aldehyd, dem Iminstickstoffatom sowie dem Alkoholatsauerstoffatom am C-3 des Kohlenhydratgerüsts ist bei allen Verbindungen identisch.



Schema

Diese Klasse der Schiff-Base Liganden wurde bereits erfolgreich in unserer Arbeitsgruppe zur Darstellung von  $3d$ -Übergangsmetallkomplexen eingesetzt.<sup>118</sup> Ebenso wie die bereits vorgestellten Schiff-Base Liganden der *N*-Salicylidenhydrazide vermögen

die tridentaten chiralen Zuckerliganden sowohl in ihrer mono- als auch dianionischen Form Metalle zu komplexieren.<sup>119–121</sup> Wie im obigen Schema zu sehen, wird für Vanadium und Molybdän die Bildung von *cis*-Dioxo-Metall-Komplexen angenommen. Im Fall des anionischen Vanadium(V)-Komplexes ist eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung zu erwarten.<sup>56</sup> Wohingegen der neutrale Molybdän(VI)-Komplex eine oktaedrische Koordination bevorzugen sollte. In diesem Zusammenhang ist besonders die Alkoholatdonorstelle am C-3 des Zuckerrings von Bedeutung, die eine direkte Koordination des chiralen Zentrums am Metallion ermöglicht. Die Übertragung stereochemischer Informationen im Hinblick auf die asymmetrische Sulfoxidationskatalyse solcher chiralen Vanadium- und Molybdän-Verbindungen

**Tabelle 4.1:** Vergleich von charakteristischen IR-Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ] der *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe und der dazugehörigen Zucker-Schiff-Base Liganden.

Formel	Verbindung	$\nu(\text{HC}=\text{N})$	$\nu(\text{MO}_2)^\ddagger$
$\text{H}_2\text{SalGlc}$	<b>18</b>	1632	-
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{SalGlc})]$	<b>59</b>	1638	909, 935
$[\text{MoO}_2(\text{SalGlc})]$	<b>62</b>	1640	916, 936
$\text{H}_2\text{SalGlc}^{46\text{Bn}}$	<b>20</b>	1637	-
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{SalGlc}^{46\text{Bn}})]$	<b>60</b>	1633	912*
$[\text{MoO}_2(\text{SalGlc}^{46\text{Bn}})]$	<b>63</b>	1640	915, 937
$\text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}$	<b>21</b>	1629	-
$\text{K}[\text{VO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$	<b>61</b>	1636	907*
$[\text{MoO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$	<b>64</b>	1641	917*

$^\ddagger\text{M} = \text{V}, \text{Mo}$

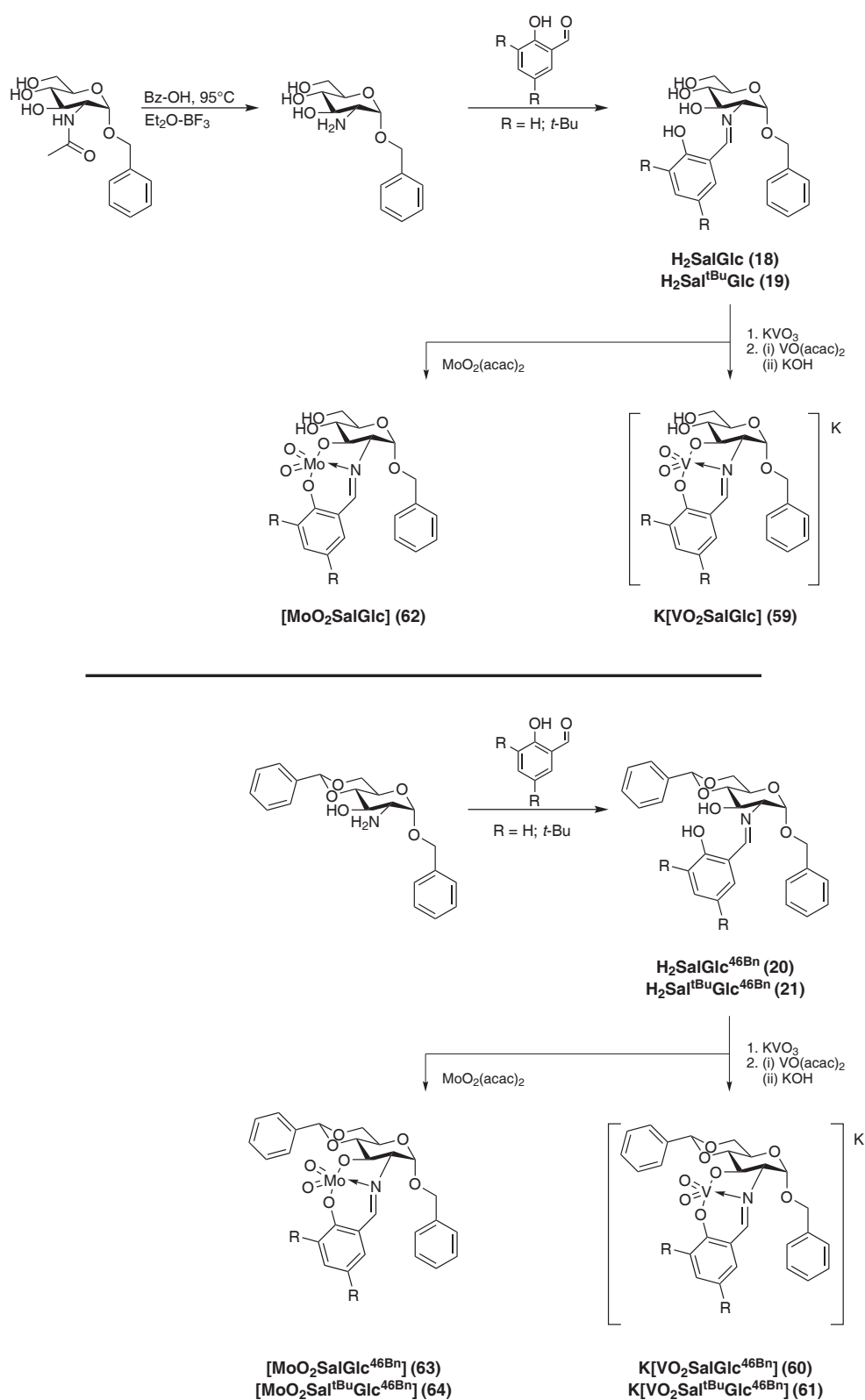
\*  $\nu_{sym}$ - und  $\nu_{asym}$ -Schwingung nicht aufgelöst

steht im Mittelpunkt diesen Abschnitts. Darüber hinaus soll diskutiert werden, inwiefern die katalytischen Aktivitäten der isolierten Vanadium- und Molybdän-Komplexe mit *in situ* hergestellten Katalysatoren vergleichbar sind. Als Kriterium dient sowohl die Effektivität als auch die Enantioselektivität der durchgeführten Sulfoxidationskatalysen.

#### 4.1.1 Synthese und Charakterisierung

Die Synthese des Schiff-Base Liganden basierend auf dem Benzyl-2-deoxy-2-salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucopyranosid Grundkörper und seiner Derivate ist bekannt.<sup>119–121</sup> In Abbildung 4.1 ist eine allgemeine Übersicht der Ligand- und Komplexsynthesen schematisch abgebildet. Ausgehend von Benzyl-2-acetamido- $\alpha$ -D-glucopyranosid wird die glycosidische Hydroxyl-Funktion zunächst als Benzylether geschützt. Danach wird die C-2 Position des Benzyl-2-acetamido-2-deoxy- $\alpha$ -D-glucopyranosid zur Amino-Gruppe regeneriert und in einem nachfolgenden Arbeitsschritt werden durch *in situ* Kondensation mit verschiedenen substituierten Salicylaldehyden die Schiff-Base Liganden  $\text{H}_2\text{SalGlc}$  (**18**) und  $\text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}$  (**19**) erhalten. Als ein weiterer Zucker-Baustein dient der 4,6-geschützte Aminozucker Benzyl-2-deoxy-2-amino-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid, aus dem durch Kondensation mit den Aldehyden die Darstellung der Schiff-Base Liganden  $\text{H}_2\text{SalGlc}^{46\text{Bn}}$  (**20**) und  $\text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}$  (**21**) gelingt. Alle synthetisierten Zucker-Schiff-Base

4 V- und Mo-basierte Komplexe mit asymmetrischen Schiff-Base Liganden



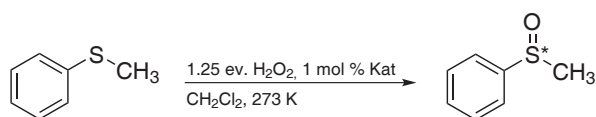
**Abbildung 4.1:** Schematische Darstellung der Synthese von den Schiff-Base Liganden und der entsprechenden Vanadium- und Molybdän-Komplexe mit  $\alpha$ -D-glucopyranosid.

Liganden **18**, **19**, **20** und **21** wurden vollständig spektroskopisch charakterisiert. Die Daten entsprechen den in der Literatur-bekanntesten Werten.<sup>50,119–121</sup> Die Darstellung der Vanadium-Komplexe erfolgt durch Umsatz des Liganden mit Kaliumvanadat ( $\text{KVO}_3$ ) beziehungsweise mit Vanadylacetylacetonat ( $\text{VO}(\text{acac})_2$ ) in Methanol bei 50 °C. Zur Isolierung des anionischen Vanadium(V)-Komplexes als Kaliumsalz ist bei Verwendung von  $\text{VO}(\text{acac})_2$  die Zugabe von KOH als Kation notwendig. Die Oxidation des Vanadiumzentrums von +4 nach +5 geschieht unter Sauerstoffatmosphäre. Die Komplexe  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SalGlc})]$  (**59**),  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{SalGlc}^{46\text{Bn}})]$  (**60**) und  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$  (**61**) konnten jeweils als farbloser amorpher Feststoff isoliert werden. Durch Umsatz der Liganden **18**, **20** und **21** mit Molybdänylacetylacetonat ( $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ) in Methanol bei 50 °C gelang es die dazugehörigen neutralen *cis*-Dioxomolybdän(VI)-Komplexe  $[\text{MoO}_2(\text{SalGlc})]$  (**62**),  $[\text{MoO}_2(\text{SalGlc}^{46\text{Bn}})]$  (**63**) und  $[\text{MoO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$  (**64**) zu erhalten. Die isolierten Vanadium(V)-Komplexe **59**, **60** und **61** und Molybdän(VI)-Komplexe **62**, **63** und **64** wurden vollständig spektroskopisch charakterisiert.

Vergleicht man die Schwingungsspektren der isolierten Metall-Komplexe mit denen der korrespondierenden Liganden, fällt auf, dass die Bande der HC=N Valenzschwingung der Komplexe um 4–12  $\text{cm}^{-1}$  gegenüber der Ligandbande verschoben ist. Eine weitere deutliche Abweichung gegenüber dem Ligandspektrum ist das Auftreten der charakteristischen symmetrischen und asymmetrischen Valenzschwingung der *cis*- $\text{MO}_2$ -Einheit im Bereich von 900–940  $\text{cm}^{-1}$  (siehe Tabelle 4.1). Die erfolgreiche Komplexbildung des Metallion durch den Zucker-Schiff-Base Liganden über die oben beschriebene  $\text{NO}_2$ -Bindungstasche sowie deren Stabilität in Lösung kann durch NMR-Spektroskopie bestätigt werden. So fehlt im  $^1\text{H}$ -NMR Spektrum der Metall-Komplexe das Signal der phenolischen OH-Gruppe des Aldehyds und das der Hydroxyl-Gruppe am C-3 des Kohlenhydratgerüsts. Das Fehlen beider Signale ist ein deutlicher Beleg für die dianionische Koordination des Liganden an das Metallzentrum. Alle anderen Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Metall-Komplexe weisen keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zum Ligandspektrum auf. Zusätzlich konnte die erfolgreiche Bildung der Vanadium-Komplexe mit Hilfe der  $^{51}\text{V}$ -NMR-Spektroskopie bestätigt werden. Die Vanadium-Verbindungen **59**, **60** und **61** zeigen Resonanzen im Bereich zwischen -535 und -540 ppm. Solche chemischen Verschiebungen sind charakteristisch für *cis*-Dioxo-Vanadium(V)-Komplexe mit einer ONO-Koordinationsumgebung.

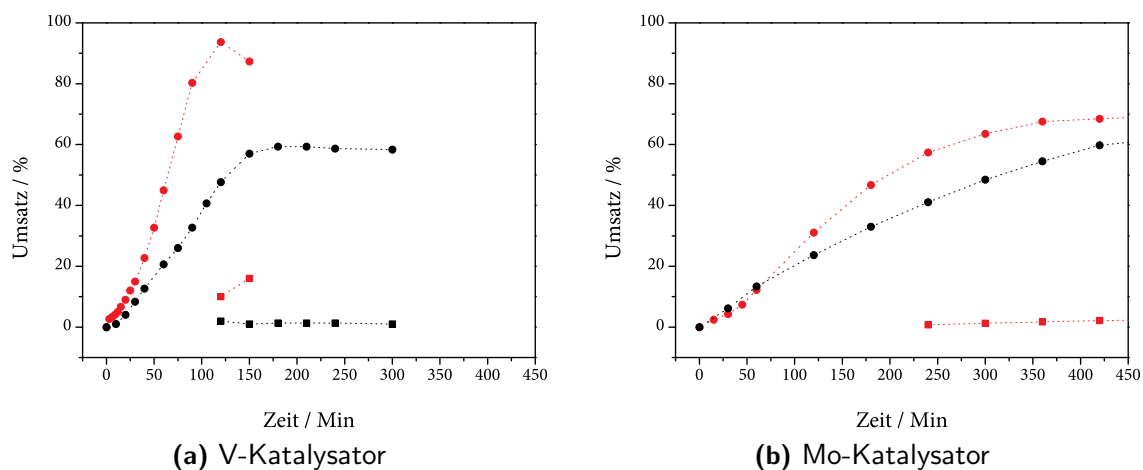


## 4.1.2 Asymmetrische Sulfoxidationskatalyse



Die Sulfoxidationskatalyse mit chiralen Systemen kann nahezu analog der bereits vorgestellten Vorschrift aus Kapitel 3.6 durchgeführt werden. Lediglich die Reak-

tionstemperatur von 273 K sowie die Nutzung von Dichlormethan als Lösungsmittel bilden die Unterschiede zur bereits besprochenen Prozedur (siehe Schema). Es hat sich gezeigt, dass insbesondere der Gebrauch von aprotischen Lösemitteln erheblichen Einfluss auf die Enantioselektivität hat.<sup>122,123</sup> Vergleichende Versuche mit dem Dichlormethan/Methanol Lösungsmittelgemisch konnten keinen Enantiomerenüberschuss hervorbringen. Über die möglichen Ursachen der enormen Abweichung bezüglich der Enantioselektivität bei Verwendung von aprotischen Lösemitteln ist bisher nichts bekannt. Die Löslichkeit der zu untersuchenden Verbindungen in Dichlormethan ist eine entscheidende Bedingung für die Durchführung der asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse. Deshalb konnten nicht alle isolierten Metall-Komplexe unter den genannten Bedingungen auf ihre Sulfoxidationsaktivität untersucht werden. Die isolierten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$  (**61**) und  $[\text{MoO}_2(\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}})]$  (**64**) sind in Dichlormethan sehr gut löslich und fanden Einsatz im oben beschriebenen Aktivitätstest. Nimmt man beispielsweise an, dass bereits zu Beginn oder im Verlauf der Katalyse aus dem *in situ* generierten Vanadium- bzw. Molybdän-Katalysator eine ähnliche aktive Spezies wie die der *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe **61** und **64** entsteht, so sollte das Verhalten und der Verlauf der asymmetrischen Sulfoxidation ähnlich sein. In Abbildung 4.2 sind die gemessenen Umsatzkurven der Metall-katalysierten asymmetrischen Oxidation von Thioanisol grafisch dargestellt. Sowohl für die Vanadium- als auch die Molybdän-katalysierten Reaktionen sind signifikante Unterschiede zwischen den isolierten Metall-Komplexen und den *in situ* generierten Katalysatoren aus den Umsatzkurven zu erkennen. Die gemessenen Umsätze der Komplexe **61** und **64** sind im gleichen Zeitintervall deutlich niedriger als die der *in situ* erzeugten Katalysatoren. Wobei die Unterschiede bei der Vanadium-katalysierten Sulfoxidation deutlicher erscheinen. Für beide *in situ* Katalysen ist eine Lag-Phase in der Umsatzkurve zu erkennen. Darüber hinaus wird bei den Katalysen der *in situ* Ansätze eine steigende Tendenz zur Überoxidation zum entsprechenden Sulfon beobachtet. Generell scheint die Vanadium-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation effektiver abzulaufen als die Molybdän-katalysierte. Einzig der *in situ* Ansatz  $\text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}} + \text{VO}(\text{acac})_2$  erreicht vollständigen Umsatz. Am beachtlichsten sind jedoch die Unterschiede der Enantioselektivität. So zeigt der *in situ* Katalysator  $\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}$  einen 60%-igen Überschuss des R-Enantiomers.



Katalysator	Zeit (Min)	Umsatz (%)	Selektivität (SO/SO <sub>2</sub> )	ee (%)
K[VO <sub>2</sub> (Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>61</b> )	150	58	98/2	22 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> }	120	100	90/10	60 ( <i>R</i> )
[MoO <sub>2</sub> (Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> )] ( <b>64</b> )	360	55	99/1	3 ( <i>R</i> )
{MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> }	180	50	99/1	10 ( <i>R</i> )

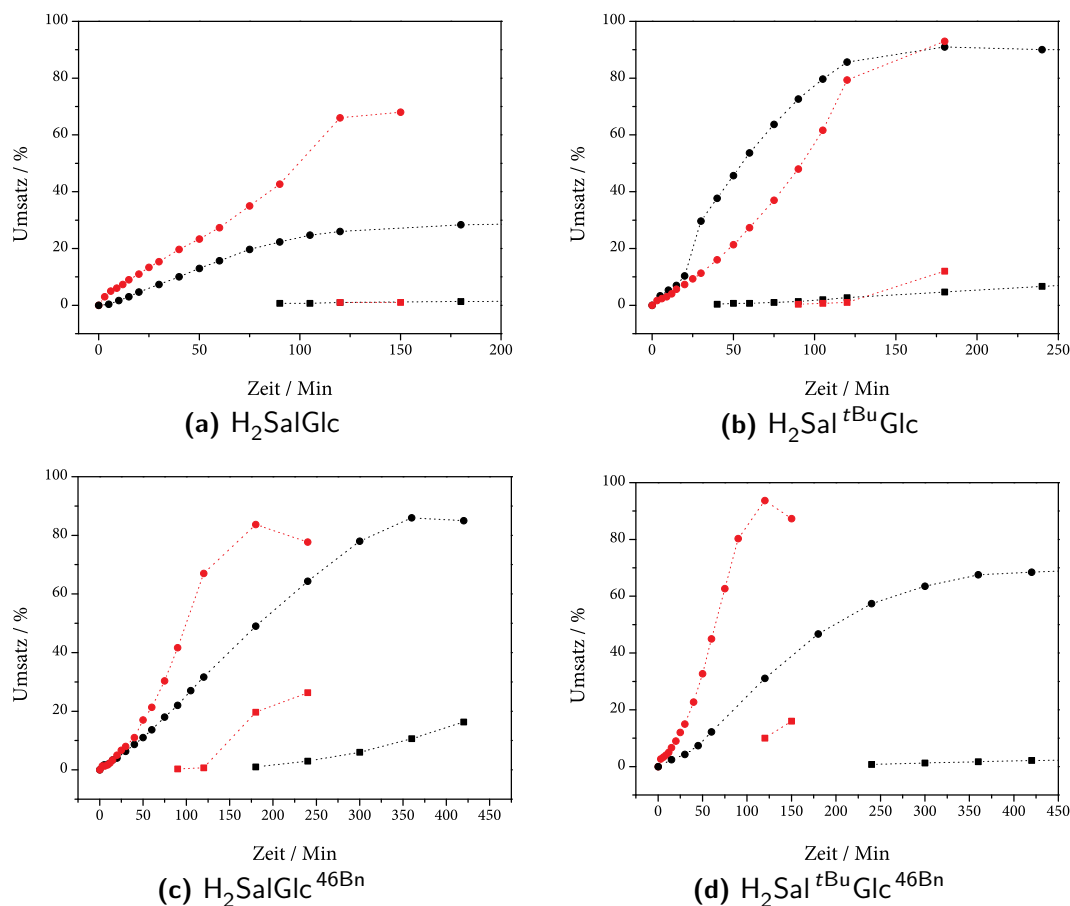
**Abbildung 4.2:** Grafische Darstellung der Metall-katalysierten Oxidation von Thioanisol. In den Diagrammen ist der relative Umsatz an Sulfoxid (●) bzw. Sulfon (■) zu sehen. **(a):** K[VO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] **61** (schwarz) und {VO(acac)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>} (rot); **(b):** [MoO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] **64** (schwarz) und {MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>} (rot). **Tabelle:** Angabe der wichtigsten katalytischen Ergebnisse.

Dagegen wird mit dem vergleichbaren *cis*-Dioxo-Vanadium(v)-Komplex **61** nur ein *ee*-Wert von 22% erreicht. Ähnlich, wenngleich mit insgesamt niedrigeren *ee*-Werten, ist die Situation bei der Molybdän-katalysierten Sulfoxidation. Auch hier zeigt der *in situ* erzeugte Katalysator  $\{\text{MoO}_2(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}\}$  eine größere Enantioselektivität (*ee* = 10%) als der bereits vorher isolierte Komplex **61** (*ee* = 3%). In beiden Systemen ist erstaunlicherweise der *in situ* Katalysator etwa dreimal enantioselektiver als der *cis*-Dioxo-Metall-Komplex. In der Tabelle der Abbildung 4.2 sind die wichtigsten Katalyseergebnisse nochmals zusammengefasst. Aus den Ergebnissen der durchgeführten Experimente lassen sich drei grundsätzliche Schlüsse ziehen:

- ▶ Vanadium-katalysierte asymmetrische Sulfoxidationen sind effektiver und enantioselektiver als die Molybdän-katalysierten.
- ▶ Die *in situ* erzeugten Katalysatoren (unabhängig vom Metallion) sind effektiver und enantioselektiver.
- ▶ Die isolierten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe durchlaufen nicht den gleichen Sulfoxidationsmechanismus wie die *in situ* erzeugten Katalysatoren.

Ausgehend von den zum Teil erheblichen Unterschieden der Enantioselektivität zwischen *in situ* generierten Metall-Katalysatoren und den dazugehörigen *cis*-Dioxo-Metall-Komplexen, werden im Folgenden nur noch *in situ* Katalysatoren von Zucker-Schiff-Base Liganden zur asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse verwendet. Im Mittelpunkt der Diskussion sollen dabei der Umsatz, die Selektivität und insbesondere die Enantioselektivität der asymmetrischen Sulfoxidation stehen.

In Abbildung 4.3 sind die Umsatzkurven der katalytischen enantioselektiven Oxidation von Thioanisol zu sehen sowie einige katalytische Daten zusammengefasst. Es zeigt sich, dass unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die Vanadium-abhängigen *in situ* Katalysatoren reaktiver sind. Einzig für den  $\{\text{MoO}_2(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{SalGlc}^{46\text{Bn}}\}$  Katalysator kann eine etwas schnellere Produktbildung im Vergleich zu seinem korrespondierenden Vanadium-Katalysator beobachtet werden. Generell sind die beobachteten Produktbildungsraten der Metall-katalysierten asymmetrischen Sulfoxidation relativ hoch. Das ist insofern erstaunlich, da die Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel ein zweiphasiges Reaktionsgemisch mit einer geringen Konzentration an gelöstem Oxidationsmittel ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in der organischen Phase bedingt und damit üblicherweise geringere Umsatzraten zu erwarten sind. Möglicherweise sorgt aber genau diese  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Limitierung für ein optimales Katalysator/ $\text{H}_2\text{O}_2$ -Verhältnis, das sowohl für eine effiziente Bildung der aktiven Peroxo-Spezies sorgt als auch die Folgereaktion zum Sulfoxid beschleunigt



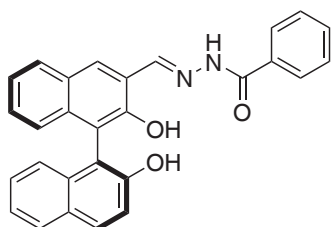
Katalysator	Zeit (Min)	Umsatz (%)	Selektivität (SO/SO <sub>2</sub> )	ee (%)
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SalGlc}	120	58	99/1	12 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc}	120	100	99/1	0
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SalGlc <sup>46Bn</sup> }	120	68	99/1	50 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> }	120	100	99/1	60 ( <i>R</i> )
{MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SalGlc}	180	30	96/4	0
{MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc}	240	97	93/7	4 ( <i>R</i> )
{MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> SalGlc <sup>46Bn</sup> }	300	84	93/7	8 ( <i>R</i> )
{MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Sal <sup>tBu</sup> Glc <sup>46Bn</sup> }	180	50	99/1	10 ( <i>R</i> )

**Abbildung 4.3:** Darstellung des zeitlichen Umsatzes der katalytischen enantioselektiven Oxidation von Thioanisol mit *in situ* generiertem Vanadium-(rot) und Molybdän-Katalysator (schwarz) von Zucker-Schiff-Base Liganden. In den Diagrammen ist der relative Umsatz an Sulfoxid (●) bzw. Sulfon (■) zu sehen. **(a):** {VO(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SalGlc} (rot); {MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SalGlc} (schwarz), **(b):** {VO(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc} (rot); {MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc}, **(c):** {VO(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SalGlc<sup>46Bn</sup>} (rot); {MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>SalGlc<sup>46Bn</sup>} (schwarz), **(d):** {VO(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>} (rot); {MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>} (schwarz)

und damit höhere Produktraten zur Folge hat. Diese Hypothese wird durch den Sachverhalt gestützt, dass bei Einsatz von Dichlormethan die Tendenz zur Überoxidation zunimmt. Vor allem die Vanadium-Katalysatoren mit den 4,6-geschützten Zucker-Schiff-Base Liganden **20** und **21** zeigen dieses auffällige Verhalten. Diese beiden Katalysatoren weisen darüber hinaus von allen getesteten Verbindungen die höchsten Enantiomerenüberschüsse auf. So wird mit dem Katalysator  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{SalGlc}^{46\text{Bn}}\}$  ein *ee*-Wert von 50% und dem  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}\}$  ein Überschuss von 60% erreicht. Die zwangsläufige Verknappung des Oxidationsmittels in der organischen Phase ist offensichtlich der Enantioselektivität der getesteten Systeme zuträglich. Im Gegensatz dazu, werden für die *in situ* Vanadium-Katalysatoren mit dem ungeschützten Zuckerbaustein keine oder nur geringe *ee*-Werte erzielt (siehe Tabelle 4.3). Obwohl scheinbar weit entfernt von dem Metall-Zentrum, hat offensichtlich die Schutzgruppe in Position C4 und C6 des Zuckerrings spürbaren Einfluss auf die Enantioselektivität der Katalyse. Wohingegen die Substitution am Aldehyd nur eine untergeordnete Rolle auf die Enantioselektivität der asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse hat. Eine einfache Erklärung bzw. Interpretation dieser Ergebnisse erscheint nicht unmittelbar zugänglich. Jedoch lässt sich feststellen, dass die Molybdän-Katalysatoren im Allgemeinen deutlich langsamer und weniger enantioselektiv sind als ihre korrespondierenden Vanadium-generierten *in situ* Katalysatoren. Des Weiteren kann, ausgehend von den Katalyseresultaten abschließend festgestellt werden, dass die isolierten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe und die *in situ* erzeugten Metall-Katalysatoren unterschiedliche Reaktionswege im Verlauf der asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse durchlaufen.

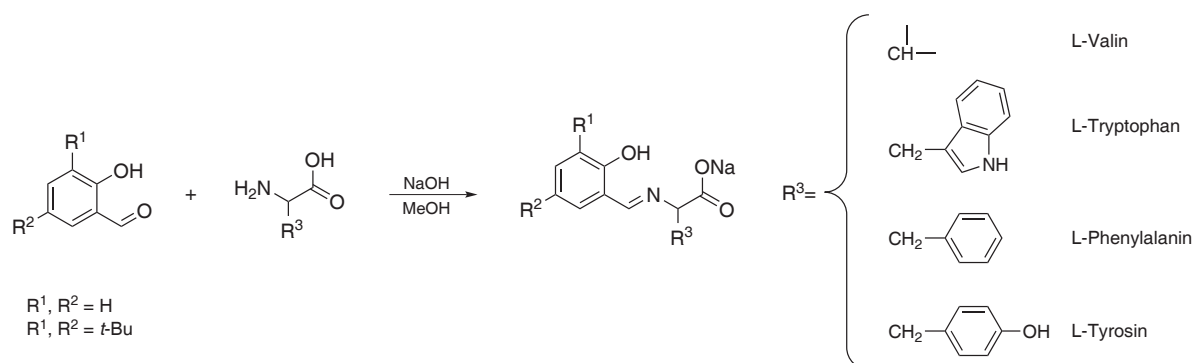
## 4.2 Vanadium-Katalysatoren von Schiff-Basen der L- $\alpha$ -Aminosäuren und eines BINOL-Derivates

Der Einfluss von *in situ* generierten Metall-Katalysatoren mit Zucker-Schiff-Base Liganden auf die Chemo- und Enantioselektivität wurde anhand der Oxidation von Thioanisol eingehend im Kapitel 4.1 untersucht.



Schema

In diesem Abschnitt wird unter Anderem der Effekt eines Chiralitätszentrum auf der Aldehydseite mit Hilfe des BINOL-Derivates S-2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthyl-3-carbaldehyd (siehe Schema) diskutiert sowie eine Reihe L- $\alpha$ -Aminosäure-basierter Schiff-Basen vorgestellt, die auf dem von BOLM entwickelten chiralen Aminoalkohol-Schiff-Base Liganden beruhen.<sup>41</sup> Basierend auf dem Aminoalkohol Grundgerüst der BOLM'schen Liganden



**Abbildung 4.4:** Schematische Darstellung der Synthese von L- $\alpha$ -Aminosäure basierten Schiff-Basen.

existiert eine Vielzahl verschiedener Modifikationen dieses Ligandtyps, dessen Vanadium-Komplexe bezüglich ihrer katalytischen enantioselektiven Sulfoxidation hinreichend untersucht wurden.<sup>43,124–126</sup> Katalytische Untersuchungen der analogen Aminosäure-Schiff-Basen und ihrer zugehörigen Vanadium-Komplexe sind dagegen nur an wenigen Beispielen in der Literatur beschrieben.<sup>127–129</sup> Von den *N*-Salicyliden-L-aminosäure Liganden (mit Alanin, Leucin, Valin und Phenylalanin) wurden bereits erfolgreich Vanadium(IV)-Komplexe isoliert, die jedoch keine allzu große katalytische Aktivität zeigen und nur kleine Enantiomerenüberschüsse von 4–14% erzielen.<sup>128</sup>

Bei diesen *N*-Salicyliden-L-aminosäure Schiff-Basen handelt es sich um tridentate Liganden, die aus der Kondensation eines Aldehyds und einer natürlichen Aminosäure hervorgehen. In Analogie zu den bereits vorgestellten Liganden der *N*-Salicylidenhydrazide und der *N*-Salicyliden-aminozucker verfügen diese Aminosäure-Liganden über eine ONO-Bindungstasche mit chiralem Zentrum in  $\alpha$ -Position der Aminosäureseite und können in mono- als auch dianionischer Form am Metallzentrum koordinieren (siehe Schema). Für die *in situ* generierten Vanadium-Katalysatoren ist somit eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung zu erwarten.<sup>51</sup>

Mit Hilfe der Vanadium-abhängigen *in situ* Katalysatoren soll erstmals der Einfluss des Aminosäure-Restes bzw. des BINOL-Derivates auf die Enantioselektivität der asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse untersucht werden. Auf die Untersuchung von *in situ* Molybdän-Komplexen wird dabei bewusst verzichtet, da mit den Molybdän-Katalysatoren im vorangegangenen Kapitel 4.1 nur geringe Enantioselektivitäten erzielt werden konnten.

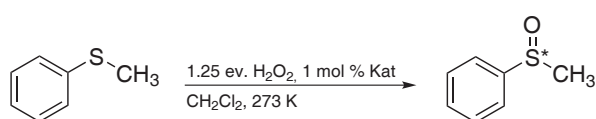
### 4.2.1 Synthese und Charakterisierung

Der für die Untersuchung der Sulfoxidationsaktivität verwendete Binol-basierte Schiff-Base Ligand S-(2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthalenyl-3-ylmethyl)-hydrazid ist aus Vorarbeiten der Arbeitsgruppe bekannt und wird daher nicht separat diskutiert.

Die verwendeten Aldehyde (Salicylaldehyd und 3,5-Di-*tert*-butyl-salicylaldehyd) sowie die L- $\alpha$ -Aminosäuren (Valin, Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin) sind kommerziell erhältlich und konnten ohne weitere Aufreinigung sofort zur Synthese eingesetzt werden. Die Synthese dieser Art von Liganden erfolgt durch Schiff-Base-Kondensation der L- $\alpha$ -Aminosäure mit dem entsprechenden Salicylaldehyd in methanolischer Lösung. Die Umsetzung zum Produkt wird von einem deutlichen Farbwechsel der Reaktionslösung von farblos nach gelb begleitet. Zur Aktivierung und zugleich besseren Löslichkeit wird die Aminosäure zuvor mit einer stöchiometrischen Menge an Base (NaOH) versetzt. Dadurch werden die Liganden in ihrer monoanionischen Form als Natriumsalz erhalten. In Abbildung 4.4 ist die Synthese der Schiff-Basen schematisch dargestellt. Alle Liganden HSalVal (**22**), HSal<sup>*t*Bu</sup>Val (**23**), HSalTrp (**24**), HSal<sup>*t*Bu</sup>Trp (**25**), HSalTyr (**26**), HSal<sup>*t*Bu</sup>Tyr (**27**), HSalPhe (**28**) und HSal<sup>*t*Bu</sup>Phe (**29**) wurden vollständig charakterisiert und in guten Ausbeuten isoliert.

Die erfolgreiche Bildung der *N*-Salicyliden-L-aminosäure Liganden wird im IR-Spektrum durch das Auftreten der sehr intensiven HC=N-Schwingungsbande im Bereich von 1628–1639 cm<sup>-1</sup> deutlich. Wobei die Bande der Liganden mit einem 3,5-Di-*tert*-butyl-salicyliden-Rest um ungefähr 10 cm<sup>-1</sup> zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben ist. Am Erscheinen der charakteristischen Resonanz des Imin-Protons zwischen 8.08 bis 8.35 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kann ebenfalls die vollständige Umsetzung zum Schiff-Base Liganden beobachtet werden.

### 4.2.2 Asymmetrische Sulfoxidationskatalyse



Die synthetisierten BINOL-Schiff-Base- und die Aminosäuren-Schiff-Base Liganden wurden als *in situ* Katalysator mit Vanadylacetylacetonat zur asymmetrischen Sulfoxidation eingesetzt.

Die gemessenen Umsatzkurven sowie einige wichtige katalytische Daten der asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse sind in der Abbildung 4.5 wiedergegeben. Generell ergeben sich zum Teil erhebliche Unterschiede bei den Reaktionszeiten, den erhaltenen Umsätzen und der Enantioselektivität im Vergleich zu den Vanadium-katalysierten *in situ* Katalysen der Zucker-Schiff-Base Liganden. Ein besonderes Kennzeichen der *in situ* Katalysatoren mit Aminosäure-Schiff-Base Liganden ist ihre zunehmende Löslichkeit in der wässrigen Peroxid-Phase.

Eine starke Gelbfärbung der organischen Phase war zu Beginn der Katalysen für alle verwendeten Katalysatoren zu beobachten. Im weiteren Verlauf konnte für alle Katalysatoren eine zunehmende Gelbfärbung der wässrigen Phase registriert werden, wobei der Farbwechsel abhängig von dem verwendeten Liganden stets zu unterschiedlichen Zeiten zu verzeichnen war. Mit diesen Beobachtungen lässt sich das vollkommen divergierende und dennoch charakteristische Verhalten der Katalysen von den *N*-Salicylyliden-L-aminosäure Liganden besser verstehen. Die bessere Löslichkeit des verwendeten Katalysators in der wässrigen Phase und die damit verbundene Phasentrennung vom organischen Substrat (Thioanisol) sorgt in zunehmendem Maße für ein Abreagieren der reaktiven Peroxo-Spezies. Folglich ist es der reaktiven Vanadium-Spezies kaum mehr in ausreichendem Maße möglich mit dem Substrat zu reagieren. Eine enorme Verlangsamung und ein frühzeitiges Erreichen der Sättigung bei niedrigen Umsätzen sind ein deutliches Merkmal der beobachteten Katalyse. So sind die katalytischen Umsätze der *N*-Salicylyliden-L-aminosäure Liganden im Schnitt etwa 20-mal langsamer als die der entsprechenden Zucker-Schiff-Base Liganden. Der Katalysator  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Phe}\}$  erwies sich dabei als besonders langsam und erzielte nach 5760 Minuten lediglich einen Umsatz von 68%. Des Weiteren zeigen der Valin-abhängige Katalysator  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSalVal}\}$  und die beiden Tryptophan-abhängigen Katalysatoren  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSalTrp}\}$ ,  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Trp}\}$  fast keine Sulfoxidationsaktivität und erreichen sehr rasch ihre Sättigungsbereiche (siehe Abb.4.5a und 4.5b). Am effektivsten ist der Valin-abhängige  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Val}\}$  und der Tyrosin-abhängige Katalysator  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Tyr}\}$ . Beide Katalysatoren erreichen fast vollständigen Umsatz mit einer relativ geringen Tendenz zur Überoxidation und zeichnen sich zudem durch recht moderate Enantiomerenüberschüsse aus (43% *ee* für  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Val}\}$  und 37% *ee* für  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Tyr}\}$ ). Erstaunlicherweise sind bei fast allen getesteten Vanadium-Katalysatoren von Aminosäure-Schiff-Base Liganden gute Enantioselektivitäten zu beobachten. Einzig die beiden Katalysatoren  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSalTrp}\}$  und  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSalTyr}\}$  zeigen keine oder nur marginale Enantiomerenüberschüsse.

Die Umsatzkurve des BINOL-basierten Vanadium Katalysators  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{Binhyph}\}$  ist in Abbildung 4.5e wiedergegeben. Die Katalyse verläuft zwar deutlich schneller als die der Aminosäure-Schiff-Base Liganden, zeigt jedoch erstaunlicherweise keinen Enantiomerenüberschuss. Aus früheren katalytischen Untersuchungen mit einem BINOL-Schiff-Base Ligand, der als Amin-Komponente den BOLD'schen Aminoalkohol trägt, konnte jedoch ein Enantiomerenüberschuss von 71% erreicht werden.<sup>48</sup> Das könnte bedeuten, dass dieser Enantiomerenüberschuss nicht aus der Einführung eines zusätzlichen Chiralitätszentrums auf der Aldehydseite resultiert, sondern eher dem zunehmenden sterischen Anspruch des Liganden zuzuordnen ist.

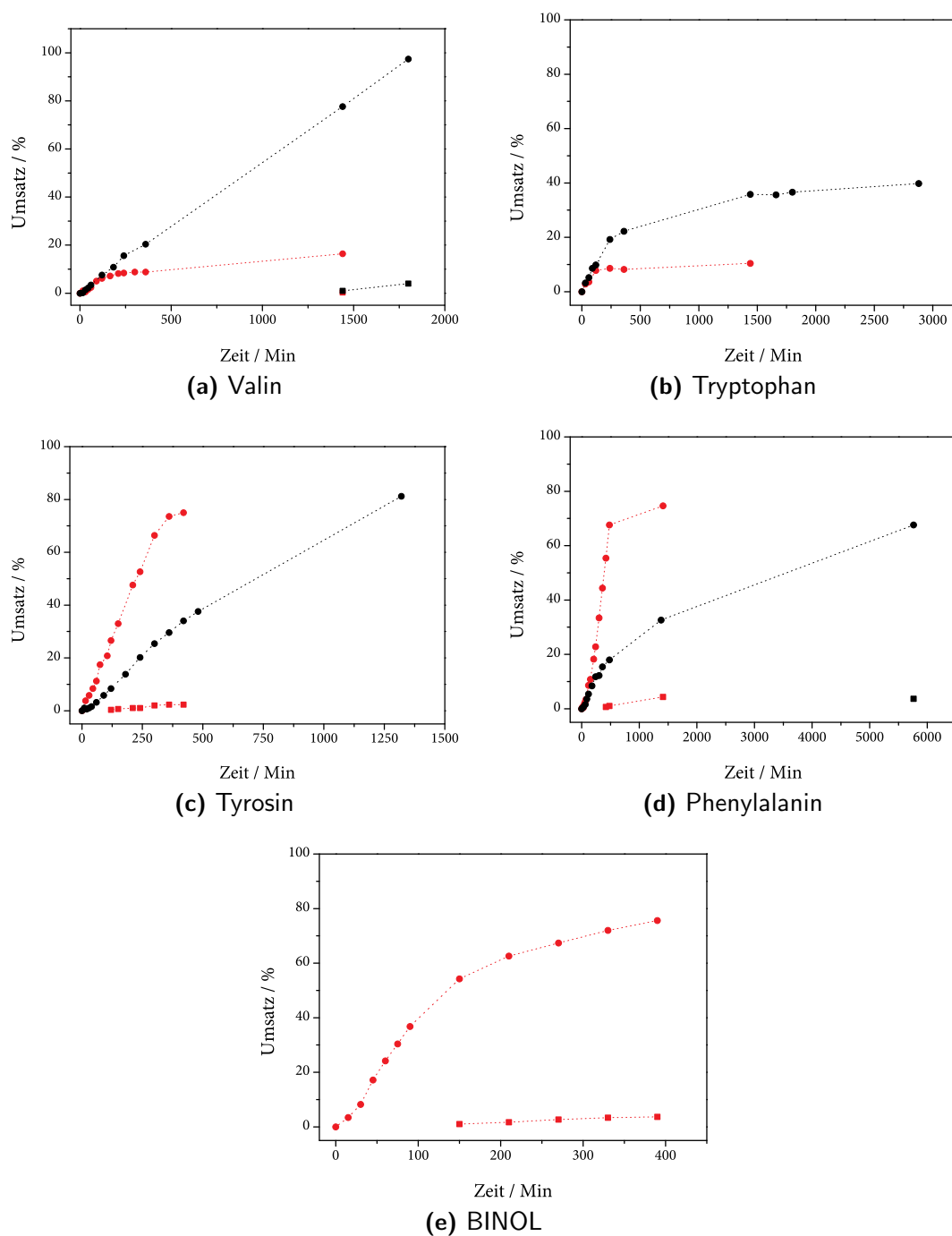
Zusammenfassend betrachtet, katalysieren Vanadium-abhängige *in situ* Komplexe von *N*-



**Tabelle 4.2:** Angabe der wichtigsten katalytischen Ergebnisse der enantioselektiven Oxidation von Thioanisol mit *in situ* generierten Vanadium-Katalysator von Schiff-Basen der L- $\alpha$ -Aminosäuren und des BINOL-Derivates.

Katalysator	Zeit (Min)	Umsatz (%)	Selektivität (SO/SO <sub>2</sub> )	ee (%)
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsalVal}	360	9	99/1	30 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsal <sup>tBu</sup> Val}	1800	100	96/4	43 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsalTrp}	1440	10	99/1	0
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsal <sup>tBu</sup> Trp}	1800	37	99/1	37 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsalTyr}	150	34	98/2	3 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsal <sup>tBu</sup> Tyr}	1320	81	99/1	46 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsalPhe}	150	10	99/1	42 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + HSsal <sup>tBu</sup> Phe}	1380	33	99/1	40 ( <i>R</i> )
{VO(acac) <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> Binhyph}	150	55	98/2	0

Salicyliden-L-aminosäure Liganden die asymmetrische Sulfoxidation. Diese ist jedoch in den meisten Fällen langsam und erreicht nur niedrige Umsätze. Nichtsdestotrotz sind mit diesem Ligandtyp recht gute Enantiomerenüberschüsse erreichbar. Mit den beiden Katalysatoren {VO(acac)<sub>2</sub> + HSsal<sup>tBu</sup>Val} und {VO(acac)<sub>2</sub> + HSsal<sup>tBu</sup>Tyr} können die besten Katalysatortate hinsichtlich Umsatz und Enantioselektivität beobachtet werden. Mit Einführung eines Chiralitätszentrums auf der Aldehydseite wurde beim BINOL-Schiff-Base Liganden keine Enantioselektivität nachgewiesen. Möglicherweise sind diese enormen Differenzen bezüglich katalytischer Aktivität und Enantioselektivität zwischen Hydrazid-basierten und Amin-basierten V-Katalysatoren auf unterschiedliche Mechanismen zurückzuführen.



**Abbildung 4.5:** Darstellung des zeitlichen Umsatzes der katalytischen enantioselectiven Oxidation von Thioanisol mit *in situ* generierten Vanadium-Katalysator von Schiff-Basen der L- $\alpha$ -Aminosäuren und des BINOL-Derivates. In den Diagrammen ist der relative Umsatz an Sulfoxid (●) bzw. Sulfon (■) zu sehen. (a): {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaIVal} (rot), {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaI<sup>tBu</sup>Val} (schwarz); (b): {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaITrp} (rot), {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaI<sup>tBu</sup>Trp} (schwarz); (c): {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaITyr} (rot), {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaI<sup>tBu</sup>Tyr} (schwarz); (d): {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaIPhe} (rot), {VO(acac)<sub>2</sub> + HSaI<sup>tBu</sup>Phe} (schwarz); (e): {VO(acac)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>Binhyph} (rot).

## 5 Zusammenfassung

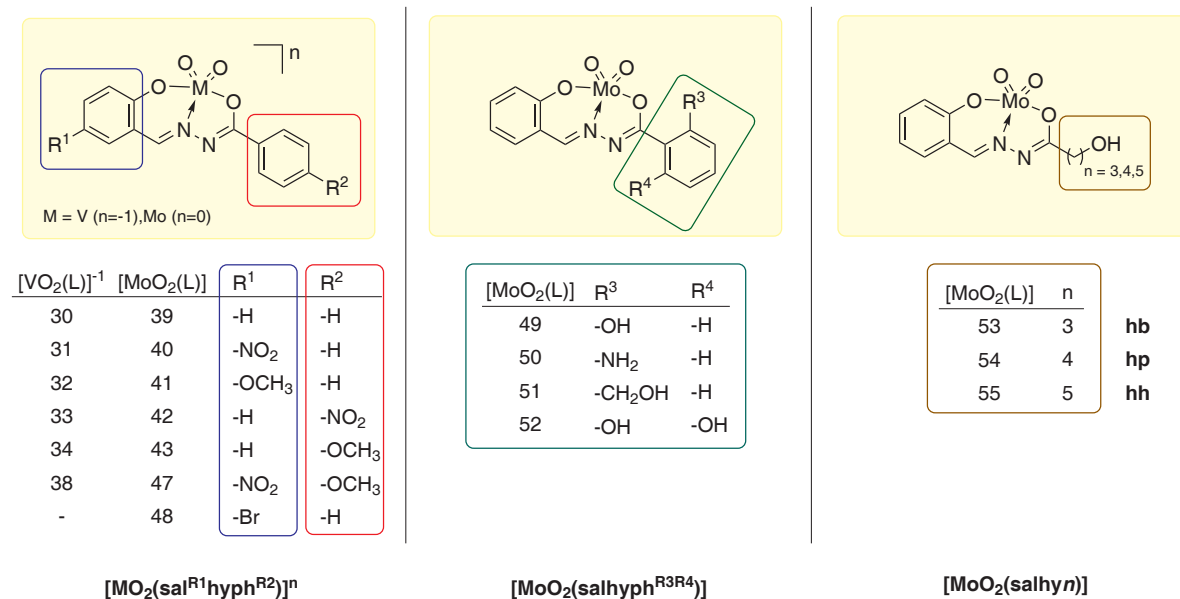
Die vorliegende Arbeit befasst sich mit den katalytischen Eigenschaften von Vanadium- und Molybdän-Katalysatoren mit Schiff-Base Liganden. Dabei wird der Frage nachgegangen, ob und welchen Einfluss der Ligand auf die Metall-katalysierte Sulfoxidation hat. Hierzu werden eine Reihe von unterschiedlichen Schiff-Base Liganden mit ONO-Donorsatz vorgestellt, wobei die Einführung eines chiralen Zentrums bei einem Teil der Katalysatoren eine Untersuchung der Enantioselektivität zulässt. Gegliedert in zwei Hauptteile werden die katalytischen Eigenschaften hinsichtlich des mechanistischen Katalyseverlaufs sowie bezüglich der Übertragung an chiraler Information auf das Substrat diskutiert.

Im ersten Teil steht die katalytische Sulfoxidation von den *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen basierend auf dem zweibasigen tridentaten Benzoesäuresalicylidenhydrazid-Ligand H<sub>2</sub>salhyph im Mittelpunkt. Hierzu wurde der Ligand H<sub>2</sub>salhyph an verschiedenen Positionen am Aromaten substituiert, um elektronische und strukturelle Einflüsse auf die Komplex-katalysierte Sulfoxidation zu untersuchen. In Abbildung 5.1 sind die untersuchten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe mit den unterschiedlichen *N*-Salicylidenhydrazid Liganden schematisch zusammengefasst.

Bei den katalytischen Untersuchungen der *para*-substituierten Vanadium-Komplexe wird ein Zerfall der V-Verbindung im Verlauf der Katalyse beobachtet. Dadurch sind Aussagen im Hinblick auf den Reaktionsmechanismus für Vanadium-Komplexe mit *N*-Salicyliden-Liganden nicht möglich. Anhand der Umsatzkurven der katalytischen Sulfoxidation der Molybdän-Komplexe kann ein Reaktionsverhalten nach Pseudo-Erster-Ordnung für das Sulfid nach dem Geschwindigkeitsgesetz in Gleichung 5.1 aufgestellt werden.

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{obs} \cdot t \quad (5.1)$$

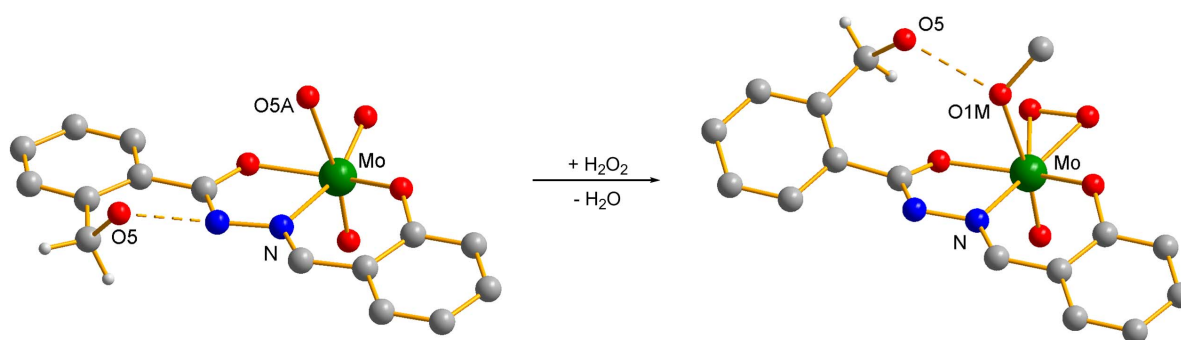
Eine *para*-Substitution R<sup>1</sup> auf der Aldehydseite ruft eine signifikante Veränderung der Sulfoxidationsaktivität hervor. So besitzt Komplex **40** mit einer stark elektronenziehenden Nitro-Gruppe im Vergleich zum unsubstituierten Komplex **39** eine fast doppelt so große Sulfoxidationsakti-



**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der zur Sulfoxidationskatalyse verwendeten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe mit *N*-Salicylidenhydrazid Liganden.

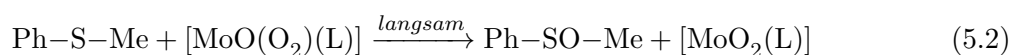
vität, wohingegen für den Komplex **41** mit einer elektronenschiebenden Methoxy-Gruppe auf der Aldehydseite keine Veränderung der Sulfoxidationsaktivität gegenüber dem unsubstituierten Komplex **39** zu beobachten ist. Die katalytische Untersuchung des Brom-substituierten Komplexes **48** bestätigt den aktivierenden oder deaktivierenden elektronischen Einfluss einer *para*-Substitution auf der Aldehydseite. Solche elektronischen Effekte auf die Katalysesgeschwindigkeit, wie sie auf der Aldehydseite beobachtet werden, können durch eine *para*-Substitution R<sup>2</sup> auf der Carbonsäureseite nicht hervorgerufen werden. Beide untersuchten Molybdän-Komplexe [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>NO<sub>2</sub></sup>)] (**42**) und [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>OCH<sub>3</sub></sup>)] (**43**) katalysieren die Sulfoxidation von Thioanisol so schnell wie der unsubstituierte Komplex **39**. Die Untersuchungen zu den *ortho*-substituierten Molybdän-Komplexen [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)] (**51**) und [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>(OH)<sub>2</sub></sup>)] (**52**) ergeben eine Erhöhung der Sulfoxidationsaktivität verglichen mit Komplex **39**. Dabei konnte für den Komplex **52** die höchste gemessene Sulfoxidationsaktivität aller *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexe beobachtet werden. Die Reaktivitäten von *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen mit  $\omega$ -Hydroxy-*N*-salicylidenhydrazid-Liganden (**53**, **54** und **55**) sind signifikant größer als die von Komplex **39**, zeigen jedoch untereinander keine Unterschiede hinsichtlich der variierten Seitenkettenlänge.

Erstmals ist es im Rahmen dieser Arbeit gelungen ausgehend von einem *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplex den korrespondierenden Oxomonoperoxo-Komplex darzustellen (siehe Abbildung 5.2). Die Oxomonoperoxo-Komplexe **56**, **57** und **58** sind die ersten beschriebenen und vollständig



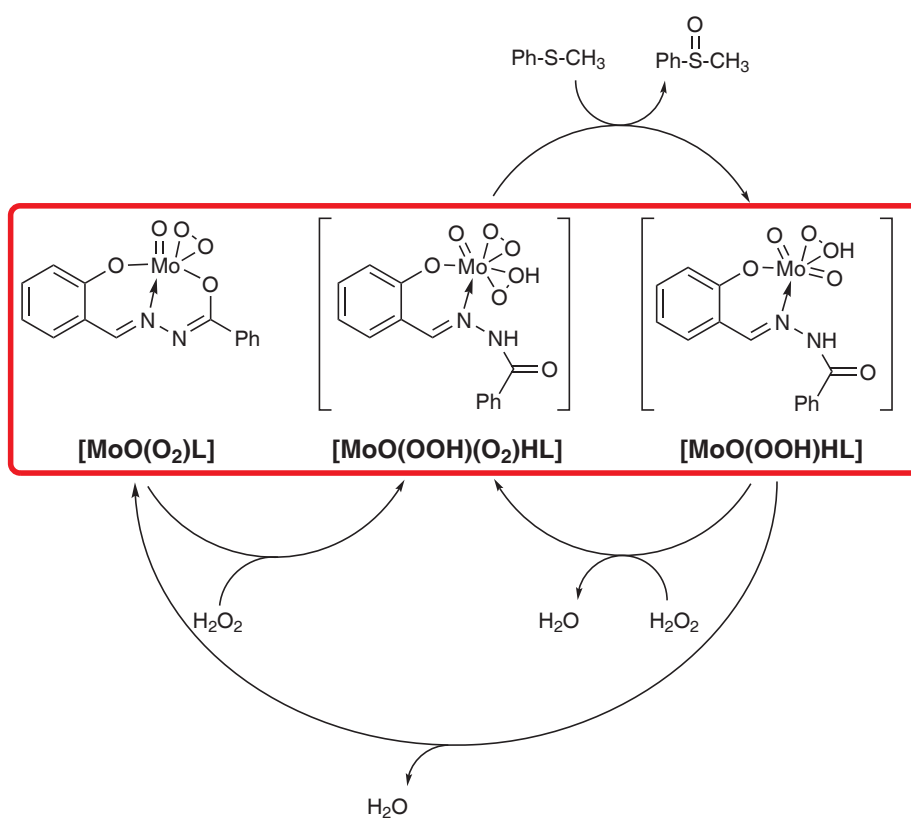
**Abbildung 5.2:** Erstmalige direkte Umsetzung eines *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes zu seinem korrespondierenden Oxomonoperoxo-Molybdän(VI)-Komplex. Darstellung der Molekülstruktur von Komplex **51** und **58**.

charakterisierten Komplexe mit *N*-Salicylidenhydrazid-Liganden. In Aktivitätstests der isolierten Oxomonoperoxo-Komplexe  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  bezüglich der Sulfoxidation nach Gleichung 5.2 verläuft die Reaktion jedoch so langsam, dass es sich bei der isolierten Peroxo-Verbindung nicht um die reaktive Spezies im Verlauf der Katalyse handeln kann.



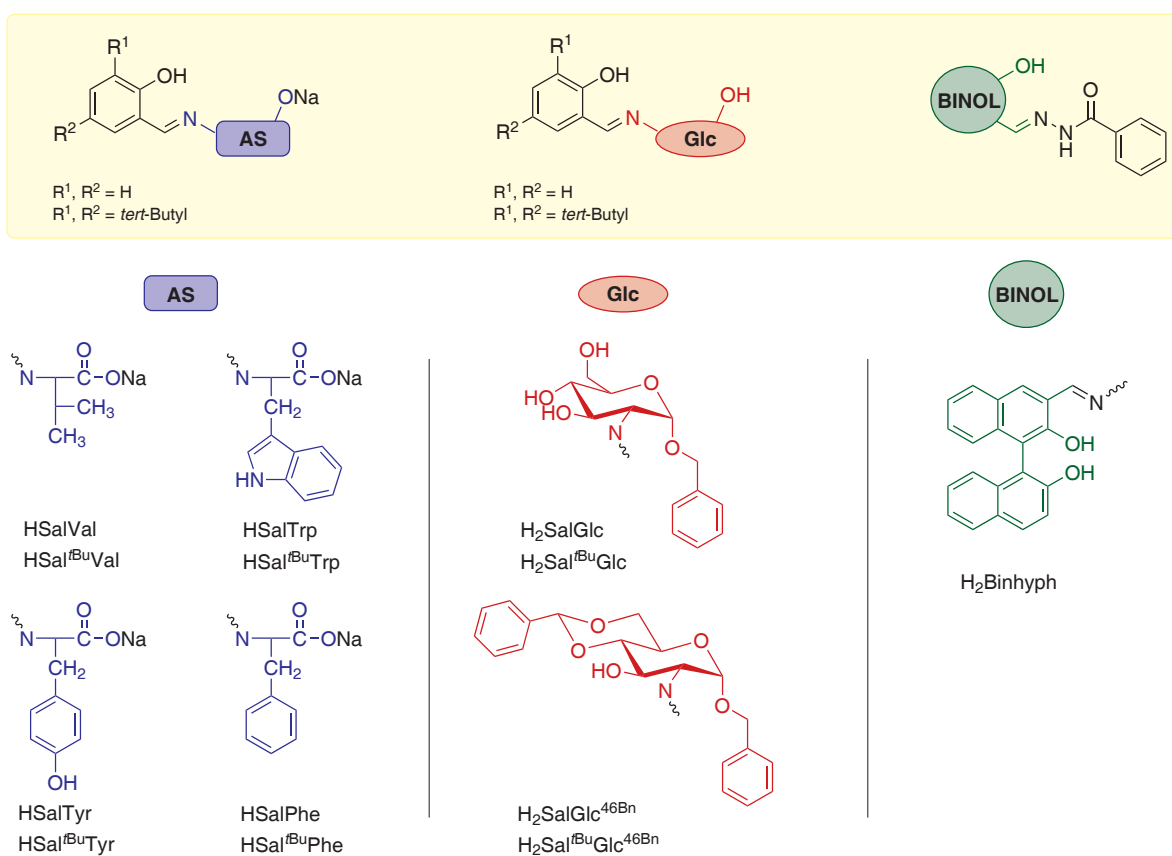
Aus UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen kann darüber hinaus die Bildung einer Diperoxo-Molybdän-Spezies  $[\text{Mo}(\text{O}_2)_2\text{L}]$  im Verlauf der Katalyse ausgeschlossen werden.

Ein auf den Ergebnissen basierender Vorschlag für den Reaktionsverlauf ist in Abbildung 5.3 zu sehen. Demnach wird im Verlauf der Reaktion eine schnelle Bildung der Oxomonoperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$  vorgeschlagen (siehe Abb. 5.2), die mit einem weiteren Molekül Wasserstoffperoxid zu einer Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{HL}]^-$  weiterreagiert. Eine Protonierung des Amidstickstoffatoms bewirkt einen Wechsel zu einem zweizähligen Bindungsmodus des Liganden. Die negative Gesamtladung des Metall-Komplexes kann durch ein weiteres freiwerdendes Proton, das im Zuge der Bildung des Oxobisperoxo-Komplexes entsteht, ausgeglichen werden. In diesem Zusammenhang ist eine Protonierung einer Peroxo-Gruppe der Oxobisperoxo-Spezies zu einer Hydroperoxo-Gruppe  $[\text{MoO}(\text{OOH})(\text{O}_2)\text{HL}]$  durchaus denkbar. Im nächsten Schritt oxidiert diese Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}(\text{OOH})(\text{O}_2)\text{HL}]$  ein Molekül Thioanisol unter Bildung des Komplexes  $[\text{MoO}_2(\text{OOH})\text{HL}]$ . Eine schnelle nachfolgende Deprotonierungsreaktion unter Abspaltung von einem Wassermolekül ermöglicht die Regeneration zum Oxomonoperoxo-Komplex  $[\text{MoO}(\text{O}_2)\text{L}]$ . Die Oxobisperoxo-Spezies  $[\text{MoO}_2(\text{OOH})\text{HL}]$  wird daher als die reaktive Spezies postuliert.



**Abbildung 5.3:** Postulierter Mechanismus der Sulfoxidation katalysiert von *cis*-Dioxo-Molybdän-Komplexen mit *N*-Salicylidenehydrazid Liganden mit vorangegangener schneller Bildung einer Oxomonoperoxo-Spezies [MoO(O<sub>2</sub>)L] (nicht abgebildet).

Der zweite Teil der Arbeit widmet sich der Vanadium- und Molybdän-katalysierten asymmetrischen Sulfoxidation unter Verwendung von verschiedenen Ligandsystemen mit chiralen Aminozuckern, Aminosäuren und BINOL-basierten Schiff-Basen. In Abbildung 5.4 sind alle verwendeten chiralen Schiff-Base Liganden zusammengefasst. Dabei wurde zunächst untersucht, ob es generelle Unterschiede der Sulfoxidationsaktivität zwischen zuvor isolierten *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexen mit Zucker-Schiff-Base Liganden und *in situ* hergestellten Katalysatoren gibt. Aus den Ergebnissen der katalytischen Untersuchungen resultiert, dass die Vanadium-katalysierte asymmetrische Sulfoxidation effektiver und enantioselektiver als die Molybdän-katalysierte abläuft und darüber hinaus, dass *in situ* erzeugte Katalysatoren (unabhängig vom Metallion) deutlich effektiver und enantioselektiver die Sulfoxidation katalysieren als die zuvor isolierten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe. Die höchsten Enantiomerenüberschüsse konnten mit den Vanadium *in situ* Katalysatoren  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{SalGlc}^{46\text{Bn}}\}$  ( $ee = 50\%$ ) und  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{H}_2\text{Sal}^{t\text{Bu}}\text{Glc}^{46\text{Bn}}\}$  ( $ee = 60\%$ ) erzielt werden, deren Ligand eine Schutzgruppe in Position C4 und C6 des Zuckerrings trägt. Ähnliche Auswirkungen auf die Enantioselektivität konnten bei der Substitution am Aldehyd nicht nachgewiesen werden. Abschließend kann aufgrund der beobachteten Unterschiede und den divergierenden Umsatzkurven festgestellt werden, dass die isolierten *cis*-Dioxo-Metall-Komplexe nicht den gleichen Sulfoxidationsmechanismus wie die *in situ* erzeugten Katalysatoren durchlaufen. Die *in situ* Katalysen von Vanadium-Komplexen mit *N*-Salicyliden-L-aminosäure Liganden sind im Vergleich zu den Katalysen der Zucker-Schiff-Base Liganden deutlich langsamer bei gleichzeitig niedrigen Umsätzen. Ursache der deutlich herabgesetzten Reaktivität ist in der guten Wasserlöslichkeit des Liganden begründet, da es im Verlauf der Katalyse zur Phasentrennung von Substrat und Katalysator kommt. Dennoch können mit den beiden Katalysatoren  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Val}\}$  und  $\{\text{VO}(\text{acac})_2 + \text{HSal}^{t\text{Bu}}\text{Tyr}\}$  zufriedenstellende Resultate hinsichtlich Umsatz und Enantioselektivität erzielt werden. Die Einführung eines Chiralitätszentrums auf der Aldehydseite beim BINOL-Schiff-Base Ligand bringt keine Enantiomerenüberschüsse hervor. Möglicherweise sind die beobachteten Differenzen bezüglich der katalytischen Aktivität und Enantioselektivität zwischen Hydrazid-basierten und Amin-basierten V-Katalysatoren auf unterschiedliche Mechanismen zurückzuführen.



**Abbildung 5.4:** Schematische Darstellung der zur asymmetrischen Sulfoxidationskatalyse verwendeten tridentaten chiralen Schiff-Base Liganden.



# **Experimenteller Teil**



## 6 Material Methoden

Die bei den Synthesen der chiralen Zuckerliganden eingesetzten Verbindungen Benzyl-2-desoxy-2-acetamido- $\alpha$ -D-glucopyranosid, Benzyl-2-desoxy-2-amino-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid<sup>118</sup> bzw. der für die Untersuchung der Sulfoxidationsaktivität verwendete Binol-basierte Schiff-Base Ligand S-(2,2'-dihydroxy-1,1'-binaphthalenyl-3-ylmethyl)-hydrazid sind aus Vorarbeiten der Arbeitsgruppe bekannt.

*Mikrowellensynthese:* Die mikrowellengestützten Synthesen wurden mit einer Mikrowelle *Initiator 2.0* von Biotage mit 2.45 GHz in geschlossenen 20 mL Gefäßen mit Temperatur- und Drucküberwachung durchgeführt. Die Leistungsanpassung erfolgte über Temperaturkontrolle.

*NMR-Spektroskopie:* Die Aufnahme der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, und <sup>51</sup>V-NMR-Spektren erfolgte mit einem NMR-Spektrometer des Typs AVANCE 200 bzw. AVANCE 400 der Firma Bruker. Für die <sup>51</sup>V-NMR-Messungen wurde als externer Standard VOCl<sub>3</sub> verwendet. Als externer Standard für die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektren diente Tetramethylsilan.

*IR-Spektroskopie:* Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker des Typs EQUINOX 55 im Messbereich von 4000 bis 400 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen.

*Kristallstrukturanalyse:* Die Messungen wurden auf einem Nonius KappaCCD Diffraktometer mit Mo-K $\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator im Stickstoffstrom durchgeführt. Die Strukturösungen erfolgten mit SHELXS-97 (Bruker AXS GmbH, Karlsruhe 1998). Die Verfeinerungen wurden mit SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen 1997), die Strukturgrafiken wurden mit SHELXP erstellt. Die Ellipsoide der Strukturgrafiken entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

*Elementaranalyse:* Die Elementaranalysen wurden mit einem LECO CHNS/932 bzw. Elementaranalysator VARIO EL III durch Mikroverbrennungsanalyse am Institut für Organische

Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität ermittelt.

*Massenspektrometrie:* Die Massenspektren wurden auf einem MAT95XL der Firma Finnigan für Elektronensprayionisierung (negativ und positiv) und MAT SSQ 710 der Firma Bruker angefertigt.

*UV/Vis-Spektroskopie:* Die photometrischen Untersuchungen wurden an dem UV/Vis-Spektrometer des Typs Cary 5000 der Firma Varion durchgeführt. Die Temperierung der Proben wurde mittels Peltier-Thermostat eingestellt. Außerdem wurden Suprasil-Küvetten der Firma Hellma mit einer Schichtdicke von 1,00 bzw. 10,00 mm verwendet.

# 7 Liganden

## 7.1 Schiff-Basen von N-Salicylidenhydraziden

### Allgemeine Synthesevorschrift

1.00 g des Hydrazids werden in 50 mL Methanol gelöst. Unter Rühren wird die stöchiometrische Menge des entsprechenden Aldehyds zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus der Reaktionslösung fällt ein farbloser Feststoff aus. Nach Einengen der Lösung bis zur Hälfte wird der farblose Niederschlag filtriert und im Vakuum getrocknet. Die Schiffschen Basen der *N*-Salicylidenhydrazide werden in hoher Reinheit und in sehr guten Ausbeuten erhalten.

### N-Salicylidenbenzoesäurehydrazid H<sub>2</sub>salhyph (1)

Ausbeute: 1.66 g (94 %); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.88–6.96 (m, 2H; arom. CH), 7.25–7.34 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.60 (m, 4H; arom. CH), 7.48–7.64 (m, 4H; arom. CH), 7.93–7.97 (m, 2H; arom. CH), 8.66 (s, 1H; HC=N), 11.32 (s, 1H; NH), 12.12 (s, 1H; Ar-OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 116.4, 118.6, 119.3, 127.6, 128.5, 129.5, 131.3, 131.9, 132.8 (11 C<sub>arom</sub>), 148.3 (C=N), 157.5 (Ar-OH), 162.8 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3269 (s), 3058 (w), 3022 (w), 2989 (w), 2925 (w), 2854 (w), 2793 (w), 2751 (w), 1674 (vs), 1622 (m), 1606 (m), 1580 (m), 1540 (s), 1488 (m), 1445 (w), 1415 (w), 1356 (s), 1274 (vs), 1221 (w), 1208 (w), 1212 (w), 1180 (w), 1157 (m), 1141 (m), 1120 (w), 1079 (w), 1042 (w), 1026 (w), 1001 (w), 976 (w), 964 (w), 928 (w), 918 (w), 873 (m), 800 (m), 780 (w), 760 (m), 742 (w), 711 (s), 690 (m), 679 (m), 652 (w), 621 (w), 607 (w), 566 (w), 554 (w), 515 (w), 479 (w), 471 (w) cm<sup>-1</sup>; UV/Vis (MeCN): λ<sub>max</sub>(ε) = 284 (20500), 296 (20500), 325 nm (14000 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

### N-(5-Nitro-salicyliden)-benzoesäurehydrazid H<sub>2</sub>sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph (2)

Ausbeute: 1.89 g (90 %); C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (285.25 g/mol) berechnet (%): C 58.95, H 3.89, N 14.73, gefunden (%): C 58.73, H 3.96, N 14.70; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 7.11–7.13 (m, 1H; arom. CH), 7.53–7.64 (m, 3H; arom. CH), 7.95–7.97 (m, 2H; arom. CH), 8.16–8.19 (m,

1H; arom. CH), 8.59–8.60 (m, 1H; arom. CH), 8.75 (s, 1H; HC=N), 12.27 (s, 1H; NH), 12.33 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 117.6, 120.5, 124.3, 127.0, 128.2, 129.0, 132.6, 133.2, 140.4 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 144.9 (C=N), 163.1 (Ar–OH), 163.6 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3306 (s), 3072 (m), 1634 (s), 1602 (m), 1577 (s), 1554 (s), 1521 (m), 1484 (s), 1437 (m), 1370 (m), 1339 (vs), 1329 (s), 1294 (vs), 1242 (m), 1208 (w), 1183 (w), 1132 (w), 1075 (m), 1028 (w), 967 (w), 957 (w), 923 (w), 900 (w), 834 (m), 796 (w), 750 (m), 709 (m), 688 (w), 642 (m), 584 (w), 569 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 285 (20)  $[\text{M}]^+$ .

### **N-(5-Methoxy-salicyliden)-benzoesäurehydrazid $\text{H}_2\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}$ (3)**

Ausbeute: 1.83 g (92 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (288.3 g/mol) berechnet (%): C 62.49, H 5.59, N 9.72, gefunden (%): C 63.32, H 5.50, N 9.87;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.74 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.86–6.94 (m, 2H; arom. CH), 7.13–7.14 (m, 1H; arom. CH), 7.53–7.63 (m, 3H; arom. CH), 7.94–7.96 (m, 2H; arom. CH), 8.64 (s, 1H; HC=N), 10.70 (s, 1H; NH), 12.08 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 56.0 ( $\text{CH}_3$ ), 112.9, 117.7, 118.7, 119.4, 128.1, 129.0, 132.4, 133.4, 148.1 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 152.0 (C=N), 152.6 (Ar–OH), 163.4 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3392 (sbr), 3220 (sbr), 3057 (sbr), 2997 (m), 2966 (w), 2939 (w), 2837 (w), 1644 (vs), 1603 (m), 1580 (s), 1547 (s), 1492 (vs), 1463 (m), 1449 (m), 1357 (s), 1326 (s), 1299 (s), 1273 (vs), 1222 (m), 1194 (w), 1180 (w), 1166 (w), 1147 (m), 1127 (w), 1115 (w), 1096 (w), 1042 (m), 1002 (w), 959 (m), 931 (w), 894 (m), 871 (w), 848 (w), 826 (w), 813 (m), 782 (m), 766 (m), 700 (m), 675 (m), 594 (w), 563 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 270 (100)  $[\text{M}]^+$ .

### **N-Salicyliden-(4-nitro-benzoesäure)-hydrazid $\text{H}_2\text{salhyph}^{\text{NO}_2}$ (4)**

Ausbeute: 1.34 g (85 %);  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$  (285.25 g/mol) berechnet (%): C 58.95, H 3.89, N 14.73, gefunden (%): C 58.70, H 3.93, N 14.80;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.92–6.96 (m, 2H; arom. CH), 7.30–7.34 (m, 1H; arom. CH), 7.58–7.61 (m, 2H; arom. CH), 8.17–8.19 (m, 2H; arom. CH), 8.37–8.39 (m, 2H; arom. CH), 8.69 (s, 1H; HC=N), 11.11 (s, 1H; NH), 12.34 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 116.4, 118.6, 119.4, 123.7, 129.2, 131.7, 138.5, 149.0 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 149.3 (C=N), 157.5 (Ar–OH), 161.2 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3550 (w), 3435 (sbr), 3215 (s), 3109 (w), 3065 (s), 3033 (m), 1649 (vs), 1621 (s), 1600 (vs), 1555 (s), 1517 (vs), 1487 (s), 1405 (w), 1364 (m), 1342 (vs), 1323 (m), 1291 (vs), 1269 (m), 1239 (w), 1226 (w), 1202 (m), 1148 (m), 1119 (w), 1110 (m), 1075 (w), 1034 (w), 1013 (w), 967 (m), 940 (w), 920 (m), 880 (m), 864 (m), 851 (s), 783 (w), 762 (m), 741 (m),

716 (m), 682 (m), 652 (m), 624 (w), 566 (w), 550 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 285 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**N-Salicyliden-(4-methoxy-benzoesäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3}$  (5)**

Ausbeute: 1.51 g (93 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (270.28 g/mol) berechnet (%): C 66.66, H 5.22, N 10.36, gefunden (%): C 66.56, H 5.21, N 10.31;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.82 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.90–6.94 (m, 2H; arom. CH), 7.04–7.08 (m, 2H; arom. CH), 7.23–7.32 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.52 (m, 1H; arom. CH), 7.90–7.94 (m, 2H; arom. CH), 8.61 (s, 1H;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 11.37 (s, 1H; NH), 11.97 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 113.8, 116.4, 118.7, 119.3, 124.8, 129.6, 131.2 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 147.8 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 157.4 (Ar–OH), 162.2 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3268 (m), 3173 (m), 3019 (m), 2933 (w), 2838 (w), 1641 (vs), 1623 (s), 1608 (vs), 1576 (m), 1545 (s), 1509 (vs), 1489 (vs), 1457 (m), 1441 (w), 1418 (w), 1394 (w), 1357 (m), 1310 (m), 1293 (s), 1282 (s), 1259 (vs), 1202 (m), 1183 (m), 1153 (m), 1115 (w), 1087 (w), 1031 (m), 966 (m), 920 (w), 878 (m), 844 (m), 794 (w), 775 (w), 759 (m), 748 (m), 688 (w), 658 (w), 628 (w), 613 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 270 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**N-(5-Nitro-salicyliden)-(4-nitro-benzoesäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{NO}_2}$  (6)**

Ausbeute: 1.46 g (80 %);  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$  (330.25 g/mol) berechnet (%): C 50.92, H 3.05, N 16.96, gefunden (%): C 50.90, H 3.12, N 16.96;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.09–7.13 (m, 1H; arom. CH), 8.15–8.20 (m, 3H; arom. CH), 8.36–8.40 (m, 2H; arom. CH), 8.60–8.61 (m, 1H; arom. CH), 8.76 (s, 1H;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 12.40 (m, 2H; NH und Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 117.3, 120.1, 123.6, 123.8, 127.0, 129.4, 138.5, 140.1, 145.1 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 149.6 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 161.6 (Ar–OH), 162.7 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3308 (s), 3093 (sbr), 3076 (s), 1660 (s), 1601 (s), 1583 (s), 1556 (s), 1518 (vs), 1491 (s), 1482 (s), 1441 (s), 1402 (w), 1372 (m), 1346 (vs), 1332 (s), 1303 (vs), 1287 (vs), 1244 (m), 1184 (w), 1133 (m), 1112 (m), 1107 (m), 1080 (m), 1065 (m), 1009 (w), 964 (m), 921 (w), 900 (w), 870 (m), 852 (s), 832 (m), 774 (w), 754 (m), 713 (m), 672 (w), 644 (m), 587 (m), 543 (w), 528 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 330 (10)  $[\text{M}]^+$ .

**N-(5-Methoxy-salicyliden)-(4-methoxy-benzoesäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3}$  (7)**

Ausbeute: 1.75 g (97 %);  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (300.31 g/mol) berechnet (%): C 63.99, H 5.37, N 9.33, gefunden (%): C 64.00, H 5.39, N 9.35;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 3.72 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 3.83 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.87–6.89 (m, 2H; arom. CH), 7.04–7.10 (m, 3H; arom. CH), 7.90–7.95 (m, 2H; arom. CH), 8.60 (s, 1H;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 10.77 (s, 1H; NH), 11.96 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 55.4 ( $\text{CH}_3$ ), 55.5 ( $\text{CH}_3$ ), 112.5,

113.7, 117.2, 117.9, 118.9, 124.9, 129.6, 147.1 (11 C<sub>arom</sub>), 151.4 (C=N), 152.1 (Ar-OH), 162.1 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3469 (sbr), 3216 (m), 3176 (m), 3041 (m), 3004 (m), 2961 (w), 2936 (w), 2910 (w), 2837 (m), 1652 (vs), 1605 (s), 1584 (s), 1551 (s), 1510 (s), 1492 (vs), 1462 (s), 1445 (m), 1357 (s), 1330 (s), 1313 (s), 1290 (m), 1266 (vs), 1252 (vs), 1224 (m), 1201 (m), 1179 (s), 1152 (s), 1116 (m), 1090 (w), 1035 (s), 959 (m), 898 (m), 848 (s), 827 (m), 819 (m), 797 (m), 787 (s), 764 (m), 743 (m), 683 (w), 669 (m), 629 (w), 611 (m), 597 (w), 554 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 300 (100) [M]<sup>+</sup>.

**N-(5-Methoxy-salicyliden)-(4-nitro-benzoesäure)-hydrazid H<sub>2</sub>sal<sup>OCH<sub>3</sub></sup>hyph<sup>NO<sub>2</sub></sup> (8)**

Ausbeute: 1.57 g (90 %); C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (315.28 g/mol) berechnet (%): C 57.14, H 4.16, N 13.33, gefunden (%): C 57.13, H 4.16, N 13.33; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.72 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.87–6.91 (m, 2H; arom. CH), 7.15–7.16 (m, 1H; arom. CH), 8.14–8.18 (m, 2H; arom. CH), 8.34–8.39 (m, 2H; arom. CH), 8.66 (s, 1H; HC=N), 10.77 (s, 1H; NH), 12.31 (s, 1H; Ar-OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 55.5 (CH<sub>3</sub>), 111.8, 117.3, 118.6, 118.9, 123.6, 129.1, 138.6, 148.2, 149.3 (11 C<sub>arom</sub>), 151.5 (C=N), 152.1 (Ar-OH), 161.2 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3487 (m), 3298 (s), 3114 (w), 3085 (w), 3047 (w), 3011 (w), 2972 (w), 2942 (w), 2842 (w), 1670 (vs), 1650 (m), 1633 (m), 1613 (m), 1602 (s), 1579 (s), 1542 (vs), 1524 (vs), 1493 (vs), 1463 (m), 1444 (m), 1407 (w), 1350 (s), 1342 (s), 1318 (m), 1309 (m), 1279 (vs), 1272 (vs), 1224 (m), 1185 (m), 1146 (s), 1113 (m), 1034 (s), 1015 (m), 957 (m), 948 (w), 893 (m), 878 (m), 868 (m), 850 (s), 825 (m), 785 (w), 768 (m), 723 (s), 711 (m), 689 (m), 674 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 315 (70) [M]<sup>+</sup>.

**N-(5-Nitro-salicyliden)-(4-methoxy-benzoesäure)-hydrazid H<sub>2</sub>sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph<sup>OCH<sub>3</sub></sup> (9)**

Ausbeute: 1.76 g (93 %); C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (315.28 g/mol) berechnet (%): C 57.14, H 4.16, N 13.33, gefunden (%): C 57.02, H 4.16, N 13.31; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.83 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 7.04–7.12 (m, 3H; arom. CH), 7.91–7.96 (m, 2H; arom. CH), 8.11–8.17 (m, 1H; arom. CH), 8.54–8.55 (m, 1H; arom. CH), 8.70 (s, 1H; HC=N), 12.31 (m, 2H; NH und Ar-OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 55.4 (CH<sub>3</sub>), 113.8, 117.1, 120.0, 123.9, 124.7, 126.4, 129.7, 139.9 (11 C<sub>arom</sub>), 144.0 (C=N), 162.3 (Ar-OH), 162.6 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (m), 3303 (s), 3071 (m), 2973 (w), 2942 (w), 2848 (w), 1629 (s), 1603 (s), 1582 (m), 1574 (m), 1557 (s), 1521 (m), 1510 (s), 1486 (s), 1457 (w), 1437 (m), 1417 (w), 1370 (m), 1338 (vs), 1328 (s), 1302 (vs), 1293 (vs), 1264 (s), 1187 (m), 1181 (m), 1133 (w), 1117 (w), 1107 (w), 1081 (m), 1065 (w), 1030 (m), 956 (w), 923 (w), 901 (w), 837 (m), 811 (w), 759 (w), 751 (m), 641 (m), 620 (w), 584 (m), 573 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 315 (20) [M]<sup>+</sup>.



**N-(5-Brom-salicyliden)-benzoesäurehydrazid H<sub>2</sub>sal<sup>Br</sup>hyph (10)**

Ausbeute: 2.27 g (97 %); C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (319.15 g/mol) berechnet (%): C 52.69, H 3.47, N 8.78, gefunden (%): C 52.72, H 3.41, N 8.58; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.85–6.97 (m, 1H; arom. CH) 7.38–7.47 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.68 (m, 3H; arom. CH), 7.77–7.83 (m, 1H; arom. CH), 7.89–8.00 (m, 2H; arom. CH), 8.62 (s, 1H; HC=N), 11.30 (s, 1H; NH), 12.18 (s, 1H; Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 110.3, 118.5, 121.2, 127.5, 128.4, 130.3, 131.9, 132.6, 133.4 (11 C<sub>arom</sub>), 145.6 (C=N), 156.3 (Ar–OH), 162.8 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3469 (sbr), 3222 (s), 3057 (m), 2925 (m), 2854 (m), 2815 (m), 1646 (vs), 1618 (m), 1603 (m), 1578 (m), 1543 (s), 1475 (s), 1445 (m), 1384 (w), 1342 (s), 1317 (w), 1280 (vs), 1271 (vs), 1208 (m), 1186 (m), 1150 (m), 1091 (m), 1023 (w), 1001 (w), 968 (m), 924 (m), 883 (m), 820 (m), 799 (m), 778 (w), 746 (w), 719 (m), 699 (s), 690 (s), 653 (m), 628 (m), 616 (m), 563 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): *m/z* (%) = 318 (40) [M-H]<sup>-</sup>.

**N-Salicyliden-(2-hydroxy-benzoesäure)-hydrazid H<sub>2</sub>salhyph<sup>OH</sup> (11)**

Ausbeute: 1.47 g (87 %); C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (256.26 g/mol) berechnet (%): C 65.62, H 4.72, N 10.93, gefunden (%): C 65.51, H 4.68, N 10.94; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.87–7.04 (m, 4H; arom. CH), 7.26–7.36 (m, 1H; arom. CH), 7.39–7.50 (m, 1H; arom. CH), 7.51–7.61 (m, 1H; arom. CH), 7.86–7.94 (m, 1H; arom. CH), 8.69 (s, 1H; HC=N), 11.20 (s, 1H; NH), 11.77 (s, 1H; Ar–OH), 12.02 (s, 1H; Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 115.4, 116.3, 117.1, 118.4, 118.8, 119.2, 128.4, 129.3, 131.4, 133.8 (10 C<sub>arom</sub>), 148.9 (C=N), 157.4 (Ar–OH), 158.9 (Ar–OH), 164.4 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3196 (sbr), 3044 (sbr), 2913 (sbr), 2847 (sbr), 2702 (sbr), 2663 (sbr), 2575 (sbr), 1662 (s), 1619 (vs), 1572 (vs), 1559 (vs), 1488 (vs), 1454 (s), 1376 (s), 1308 (s), 1272 (s), 1231 (s), 1213 (s), 1198 (s), 1157 (s), 1117 (m), 1098 (m), 1080 (m), 1034 (m), 977 (w), 970 (w), 931 (m), 880 (s), 861 (w), 850 (w), 824 (w), 783 (m), 765 (m), 750 (vs), 670 (s), 658 (m), 648 (s), 569 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 256 (100) [M]<sup>+</sup>.

**N-Salicyliden-(2-amino-benzoesäure)-hydrazid H<sub>2</sub>salhyph<sup>NH<sub>2</sub></sup> (12)**

Ausbeute: 1.25 g (74 %); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.48 (s, 2H; Ar–NH<sub>2</sub>), 6.57–7.04 (m, 4H; arom. CH), 7.20–7.32 (m, 2H; arom. CH), 7.47–7.51 (m, 1H; arom. CH), 7.58–7.62 (m, 1H; arom. CH), 8.58 (s, 1H; HC=N), 11.49 (s, 1H; NH), 11.86 (s, 1H; Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 113.0, 115.1, 116.9, 117.0, 119.1, 119.7, 128.7, 130.2, 131.6, 133.0 (10 C<sub>arom</sub>), 148.2 (C=N), 150.8 (Ar–NH<sub>2</sub>), 158.0 (Ar–OH), 165.5 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3413 (sbr), 3326 (m), 3049 (w), 1659 (s), 1612 (s),

1583 (s), 1558 (w), 1529 (m), 1485 (m), 1457 (w), 1448 (w), 1413 (m), 1353 (s), 1320 (m), 1312 (m), 1272 (vs), 1247 (vs), 1204 (w), 1149 (s), 1116 (s), 1063 (w); 1032 (m), 960 (m), 916 (w), 877 (m), 852 (m), 831 (m), 779 (m), 757 (vs), 696 (m), 669 (m), 655 (w), 561 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**N-Salicyliden-(2-hydroxymethyl-benzoesäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}}$  (13)**

Ausbeute: 1.37 g (84 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (270.29 g/mol) berechnet (%): C 66.66, H 5.22, N 10.36, gefunden (%): C 66.49, H 5.20, N 10.50;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 4.68$  (s, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 5.27 (s, 1H; OH), 6.87–6.96 (m, 2H; arom. CH), 7.27–7.34 (m, 1H; arom. CH), 7.35–7.42 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.58 (m, 3H; arom. CH), 7.58–7.65 (m, 1H; arom. CH), 8.51 (s, 1H;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 11.22 (s, 1H; NH), 12.03 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 60.5$  ( $\text{CH}_2$ ), 116.3, 118.5, 119.2, 126.5, 127.4, 129.3, 130.3, 131.3, 132.5, 141.1 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 147.9 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 157.3 (Ar–OH), 164.4 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3320$  (m), 3214 (sbr), 3047 (m), 3014 (m), 2984 (m), 2923 (m), 2860 (m), 1651 (vs), 1621 (s), 1614 (m), 1578 (m), 1538 (s), 1484 (m), 1369 (m), 1352 (m), 1301 (m), 1284 (s), 1272 (m), 1264 (s), 1194 (m), 1175 (w), 1156 (m), 1145 (w), 1051 (w), 1038 (m), 950 (w), 880 (w), 794 (w), 781 (w), 746 (s), 731 (m), 684 (w), 654 (w), 636 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 270 (30)  $[\text{M}]^+$ .

**N-Salicyliden-(2,6-dihydroxy-benzoesäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{salhyph}^{(\text{OH})_2}$  (14)**

Ausbeute: 1.41 g (87 %);  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (272.26 g/mol) berechnet (%): C 61.76, H 4.44, N 10.29, gefunden (%): C 61.68, H 4.37, N 10.24;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 6.40$ – $6.48$  (m, 2H; arom. CH), 6.90–6.99 (m, 2H; arom. CH), 7.18–7.25 (m, 1H; arom. CH), 7.28–7.37 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.58 (m, 1H; arom. CH), 8.64 (s, 1H;  $\text{HC}=\text{N}$ ), 11.23 (s, 1H; NH), 11.75–12.11 (m, 3H; 3Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 103.2$ , 107.0, 116.3, 118.3, 119.3, 129., 131.57, 133.6 (9  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 149.7 ( $\text{C}=\text{N}$ ), 157.4 (Ar–OH), 159.4 (2Ar–OH), 165.5 ( $\text{C}=\text{O}$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3224 (sbr), 1651 (m), 1621 (vs), 1584 (vs), 1559 (s), 1507 (m), 1489 (m), 1453 (s), 1368 (w), 1338 (m), 1320 (w), 1276 (m), 1243 (m), 1213 (m), 1201 (m), 1165 (w), 1152 (w), 1121 (w), 1089 (w), 1071 (m), 1033 (w), 1020 (m), 878 (w), 806 (m), 758 (m), 668 (w), 650 (m), 603 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 272 (80)  $[\text{M}]^+$ .

**N-Salicyliden-(4-hydroxybutansäure)-hydrazid  $\text{H}_2\text{salhyhb}$  (15)**

Ausbeute: 1.73 g (92 %);  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$  (222.24 g/mol) berechnet (%): C 59.45, H 6.35, N 12.60, gefunden (%): C 59.40, H 5.80, N 12.67;  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 1.71$  (tt,  $^3J=6.9$  Hz, 2H; C(10) $\text{H}_2$ ), 2.25, 2.60 (zwei t,  $^3J=7.5$  Hz, 2H; C(9) $\text{H}_2$ ), 3.37–3.47 (m, 2H,

C(11)H<sub>2</sub>OH), 4.49–4.58 (m, 1H; OH), 6.85–6.91 (m, 2 H; arom. CH), 7.22–7.26 (m, 1H; arom. CH), 7.44–7.60 (m, 1H; arom. CH), 8.24, 8.32 (zwei s, 1H; HC=N), 10.15, 11.20, 11.60 (drei s, 2H; NH und Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 27.9, 28.7 (C10), 29.2, 31.2 (C9), 60.6, 60.75 (C11), 116.6, 116.8, 119.1, 119.7, 119.9, 120.5, 127.3, 130.0, 131.3, 131.6 (alle 5 C<sub>arom</sub>), 141.3, 146.9 (C=N), 156.8, 157.8 (Ar–OH), 169.0, 174.4 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3380 (sbr), 3237 (sbr), 3065 (sbr), 2968 (m), 2949 (m), 2917 (m), 2884 (m), 1654 (vs), 1624 (s), 1613 (s), 1554 (s), 1491 (s), 1484 (s), 1457 (m), 1353 (s), 1271 (vs), 1154 (m), 1128 (m), 1109 (m), 1059 (m), 1042 (m), 1023 (s), 984 (m), 950 (m), 931 (w), 889 (m), 783 (m), 752 (vs), 733 (m), 647 (m), 607 (m), 562 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 222 (90) [M]<sup>+</sup>.

### **N-Salicyliden-(5-hydroxypentansäure)-hydrazid H<sub>2</sub>salhyhp (16)**

Ausbeute: 1.64 g (92 %); C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (236.27 g/mol) berechnet (%): C 61.00, H 6.83, N 11.86, gefunden (%): C 61.02, H 6.43, N 11.73; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 1.40–1.49 (m, 2H, C(11)H<sub>2</sub>), 1.56–1.63 (m, 2H, C(10)H<sub>2</sub>), 2.36, 2.57 (zwei t, <sup>3</sup>J=7.5 Hz, 2H, C(9)H<sub>2</sub>), 3.37–3.42 (m, 2H; C(12)H<sub>2</sub>), 4.38–4.42 (m, 1H; OH), 6.83–6.90 (m, 2H; arom. CH), 7.19–7.27 (m, 1H; arom. CH), 7.46–7.61 (m, 1H; arom. CH), 8.24, 8.33 (zwei s, 1H; HC=N), 10.13, 11.20, 11.57 (drei s, 2H; NH und Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 21.3, 22.1, 32.3, 32.5 (C10, C11), 32.6, 34.3 (C9), 60.8, 60.9 (C12), 116.6, 116.8, 119.1, 119.7, 119.9, 120.5, 127.3, 129.9, 131.3, 131.6 (alle 5 C<sub>arom</sub>), 141.3, 146.9 (C=N), 156.8, 157.8 (Ar–OH), 169.0, 174.4 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3428 (sbr), 3180 (m), 3095 (m), 3056 (m), 3005 (m), 2986 (m), 2956 (m), 2938 (m), 2918 (m), 2905 (m), 2870 (m), 1663 (vs), 1621 (s), 1576 (m), 1487 (s), 1400 (s), 1305 (s), 1268 (s), 1217 (m), 1156 (m), 1086 (m), 1072 (m), 968 (m), 860 (m), 835 (m), 758 (s), 551 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI): *m/z* (%) = 236 (70) [M]<sup>+</sup>.

### **N-Salicyliden-(6-hydroxyhexansäure)-hydrazid H<sub>2</sub>salhyhh (17)**

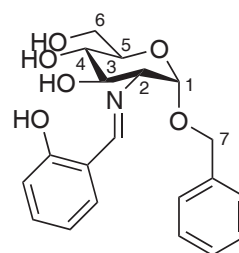
Ausbeute: 1.58 g (92 %); C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (250.29 g/mol) berechnet (%): C 62.38, H 7.25, N 11.19, gefunden (%): C 62.50, H 6.90, N 10.99; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 1.23–1.47 (m, 4H; C(11)H<sub>2</sub>), 1.57 (m, 2H; C(10)H<sub>2</sub>), 2.20, 2.56 (zwei t, <sup>3</sup>J=7.5 Hz, 2H, C(9)H<sub>2</sub>), 3.34–3.41 (m, 2H, C(13)H<sub>2</sub>), 4.37 (s, 1H; OH); 6.85–6.91 (m, 2H; arom. CH), 7.21–7.30 (m, 1 H; arom. CH), 7.44–7.60 (m, 1 H; arom. CH), 8.24, 8.32 (zwei s, 1H; HC=N), 10.13, 11.19, 11.58 (drei s, 2H, NH und OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 24.6, 25.3, 25.7, 25.8, 32.5, 32.7 (C10, C11, C12), 32.8, 34.5 (C9), 61.0, 61.1 (C13), 116.6, 116.8, 119.1, 119.7, 119.9, 120.5, 127.3, 129.9, 131.3, 131.6 (alle 5 C<sub>arom</sub>), 141.3, 146.9 (C=N); 156.8, 157.8 (Ar–OH); 168.9, 174.3 (C=O) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3480 (sbr), 3291 (w), 3179 (m), 3091 (m), 2983 (m),

2952 (m), 2939 (m), 2870 (m), 1658 (vs), 1623 (m), 1577 (m), 1489 (m), 1410 (m), 1353 (m), 1326 (w), 1312 (m), 1276 (m), 1209 (m), 1157 (w), 1107 (w), 1052 (m), 1033 (m), 998 (w), 965 (w), 863 (w), 786 (w), 760 (m), 754 (m), 742 (m), 710 (m), 642 (w), 589 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 250 (40)  $[\text{M}]^+$ .

## 7.2 Schiff-Basen von Amino-substituierten $\alpha$ -D-glucopyranosid

### Benzyl-2-deoxy-2-salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucopyranosid $\text{H}_2\text{SalGlc}$ (18)<sup>119</sup>

Benzyl-2-acetamido- $\alpha$ -D-Glucopyranosid (4.0 g, 11.1 mmol) wird gemeinsam mit Kaliumhydroxid (28.09 g, 0.50 mol) in Ethanol (100 mL) auf 100 °C erwärmt und für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird mit Ethanol (200 mL) verdünnt und die Reaktionslösung mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Dabei fällt ein hellgelber Niederschlag von Kaliumchlorid aus. Dieser wird mittels Zentrifuge abgetrennt und das Lösungsmittel des Zentrifugats im Vakuum auf etwa 50 mL reduziert. Zu der konzentrierten Lösung werden Natriumhydrogencarbonat (1.2 g, 14.3 mmol) sowie Salicylaldehyd (1.6 mL, 15.0 mmol) gegeben und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in einem Gemisch aus Chloroform und Wasser (100 mL/60 mL) aufgenommen. Danach werden die Phasen getrennt und die wässrige Phase je zwei mal mit 20 mL und zwei mal mit 5 mL mit Chloroform gewaschen. Die organischen Phasen werden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Die grün-braune Lösung wird im Vakuum auf etwa 40 mL reduziert. Anschließend wird mit *n*-Hexan (250 mL) ein gelb-brauner Niederschlag aus der Lösung ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert und in Chloroform (30 mL) aufgenommen und noch zwei mal mit Hexan umgefällt. Nach Filtration und Trocknung im Vakuum kann das Produkt als gelbbrauner Feststoff erhalten werden.



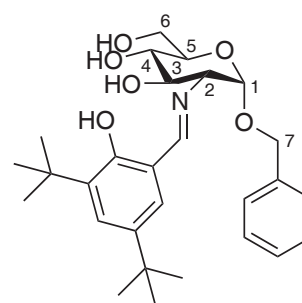
Ausbeute: 2.45 g (59%);  $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}_6 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  (382.41 g/mol) berechnet (%): C 62.82, H 6.33, N 3.66; gefunden (%): C 63.16, H 6.37, N 3.54;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.22–3.30 (m, 2H; H2 und H4), 3.53–3.64 (m, 2H; H5 und H6a), 3.69–3.75 (m, 2H; H3 und H6b), 4.49 und 4.75 (2d,  $^2J_{7a,7b}=12.2$  Hz, 2H; H7a und H7b), 4.90 (d,  $^3J=3.5$  Hz, 1H; H1), 5.08 (s br, 3H; OH3, OH4 und OH6), 6.85–7.46 (m, 10H; arom. CH), 8.51 (s, 1H; HC=N), 14.00 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_6]$ DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 60.8 (C6), 67.8 (C7), 70.2 (C4), 71.2 (C3), 71.7 (C2), 73.4 (C5), 97.3 (C1), 116.6, 118.1, 118.6, 127.3, 127.3, 128.1, 131.7, 132.3, 137.8 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 161.3 (Ar-OH), 167.1 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3413 (sbr), 3064 (m), 2924 (m), 1632 (vs), 1581 (m), 1559 (w), 1533 (w), 1497 (m), 1457 (m), 1411 (w),

1355 (w), 1280 (m), 1211 (w), 1141 (m), 1095 (m), 1038 (vs), 1024 (vs), 795 (w), 759 (m), 738 (m), 698 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 312 (20)  $[\text{M}]^+$ .

### Benzyl-2-deoxy-2-(3,5-di-tert-butyl)-salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucopyranosid

#### $\text{H}_2\text{Sal}^{\text{tBu}}\text{Glc}$ (19)<sup>120</sup>

Benzyl-2-acetamido- $\alpha$ -D-Glucopyranosid (4.0 g, 10.8 mmol) und Kaliumhydroxid (24.15 g, 0.43 mol) werden in Ethanol (100 mL) gelöst und 24 Stunden bei 100 °C gerührt. Das braune Reaktionsgemisch wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur in Ethanol (200 mL) gegossen und mit konzentrierter Salzsäure neutralisiert. Der hellgelbe Niederschlag von Kaliumchlorid wird zentrifugiert und das Zentrifugat dekantiert.

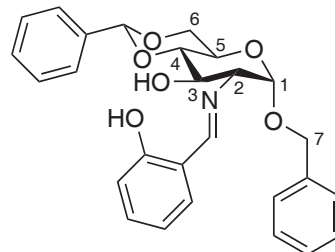


Das Zentrifugat wird unter Vakuum auf etwa 50 mL reduziert. Zur konzentrierten Lösung wird eine warme ethanolische Lösung (200 mL) aus Natriumhydrogencarbonat (1.157 g, 14 mmol) und 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (3.28 g, 14 mmol) zugegeben. Unter Rühren bildet sich bei Raumtemperatur ein dichter Niederschlag, der mit Ethanol (30 mL) verdünnt wird. Anschließend wird die Suspension für mehrere Stunden gerührt und danach filtriert. Der hellgelbe Niederschlag wird mit wenig Chloroform in Lösung gebracht und der Rückstand (KCl) durch Filtration abgetrennt. Das Filtrat wird vollständig eingeeengt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 3.10 g (59 %);  $\text{C}_{28}\text{H}_{39}\text{NO}_6$  (485.61 g/mol) berechnet (%): C 69.25, H 8.09, N 2.88; gefunden (%): C 69.70, H 8.66, N 2.71;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.27 (s, 9H; *t*-Bu), 1.43 (s, 9H; *t*-Bu), 3.22–3.28 (m, 2H; H2 und H4), 3.53–3.63 (m, 2H, H5 und H6a), 3.68–3.75 (m, 2H; H3 und H6b), 4.51 und 4.75 (2d,  $^2J_{7a,7b}=12.5$  Hz, 2H; H7a und H7b), 4.60 (s br, 1H; OH6), 4.87 (d,  $^3J=3.5$  Hz, 1H; H1), 5.06 (d,  $^3J=4.4$  Hz, 1H; OH4), 5.12 (d,  $^3J=4.8$  Hz, 1H; OH3), 7.24–7.45 (m, 7H; arom. CH), 8.49 (s, 1H; HC=N), 14.70 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 29.1 ( $\text{CH}_3$ (*t*-Bu)), 31.2 ( $\text{CH}_3$ (*t*-Bu)), 33.7 (C(*t*-Bu)), 34.5 (C(*t*-Bu)), 60.8 (C6), 67.8 (C7), 70.1 (C4), 71.4 (C3), 71.5 (C2), 73.3 (C5), 97.4 (C1), 117.6, 126.0, 126.2, 127.3, 127.4, 128.0, 135.7, 137.8, 138.9 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 158.5 (Ar-OH), 168.0 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3414 (sbr), 3065 (w), 3030 (w), 2958 (vs), 2872 (m), 1630 (vs), 1597 (m), 1558 (w), 1497 (w), 1471 (m), 1455 (m), 1441 (s), 1392 (m), 1362 (m), 1274 (m), 1251 (m), 1205 (m), 1174 (m), 1145 (m), 1091 (m), 1035 (vs), 1025 (vs), 977 (m), 914 (w), 878 (w), 852 (w), 805 (w), 773 (w), 732 (m), 698 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 487 (100)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ .

**Benzyl 4,6-O-benzyliden-2-deoxy-2-salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucopyranosid H<sub>2</sub>SalGlc<sup>46Bn</sup> (20)<sup>121</sup>**

Benzyl-2-desoxy-2-amino-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucopyranosid

(2.00 g, 4.33 mmol) wird in Methanol (60 mL) als Suspension aufgeschlämmt und mit Salicylaldehyd (0.65 mL, 6.10 mmol) unter Rühren versetzt. Nach wenigen Minuten ist eine klare Lösung zu beobachten, aus der sich nach etwa 15 Minuten ein gelber Niederschlag bildet. Die Reaktionsmischung wird

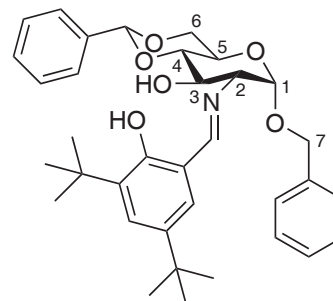


für weitere 60 Minuten gerührt und anschließend filtriert. Der Niederschlag wird mit wenig Methanol gewaschen und danach im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.40 g (93%); C<sub>27</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>6</sub> (461,52 g/mol) berechnet (%): C 70.27, H 5.90, N 3.04; gefunden (%): C 69.12, H 6.00, N 2.70; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 3.45 (dd, <sup>3</sup>J<sub>21</sub>=3.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23</sub>=9.5 Hz, 1H; H2), 3.63 (dd, <sup>3</sup>J<sub>43</sub>=<sup>3</sup>J<sub>45</sub>=9.5 Hz, 1H; H4), 3.81 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6a6e</sub>=<sup>3</sup>J<sub>6a5</sub>=10.4 Hz, 1H; H6a), 4.09 (ddd, <sup>3</sup>J<sub>56a</sub>=9.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>56e</sub>=4.9 Hz, 1H; H5), 4.29–4.36 (m, 2H; H3 und H6e), 4.61 und 4.81 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a7b</sub>=12.2 Hz, 2H; H7a und H7b), 4.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=3.7 Hz, 1H; H1), 5.59 (s, 1H, OOC-Ph), 6.89–7.53 (m, 14H; arom. CH), 9.91 (s, 1H; HC=N), 13.50 (s, 1H; Ar-OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>1</sub>]CHCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 62.9 (C5), 69.0 (C3, C6), 69.8 (C7), 72.6 (C2), 81.9 (C4), 98.5 (C1), 102.2 (OOC-Ph), 117.3, 118.5, 118.6, 126.36, 127.9, 128.0, 128.4, 128.5, 129.3, 131.8, 132.8, 136.9, 137.1 (17 C<sub>arom</sub>), 161.6 (Ar-OH), 167.8 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3447 (sbr), 3032 (m), 2909 (m), 2870 (m), 1637 (vs), 1580 (m), 1498 (s), 1454 (s), 1374 (s), 1351 (m), 1316 (m), 1282 (s), 1211 (m), 1150 (vs), 1106 (vs), 1050 (vs), 1024 (vs), 984 (vs), 927 (m), 796 (m), 754 (vs), 733 (s), 697 (vs), 672 (m), 528 (m), 463 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI pos.): *m/z* (%) = 484 (100) [M+Na]<sup>+</sup>.

**Benzyl 4,6-O-benzyliden-2-deoxy-2-(3,5-di-*tert*-butyl)salicylidenamino- $\alpha$ -D-glucofuranosid H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup> (21)**

Benzyl-2-deoxy-2-amino-4,6-*O*-benzyliden- $\alpha$ -D-glucofuranosid (2.00 g, 5.60 mmol) wird in Methanol (85 mL) als gelbe Suspension aufgeschlämmt und mit 3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd (1.67 g, 7.13 mmol) in Methanol (40 mL) unter Rühren versetzt. Nach 45 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur entsteht eine klare gelbe Lösung, aus der nach weiteren 15 Minuten ein hellgelber Niederschlag ausfällt. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für 12 Stunden weiter gerührt. Der Niederschlag wird filtriert, mit Methanol (5 mL) gewaschen und getrocknet. Das Filtrat wird ebenfalls eingengt bzw. getrocknet und der Rückstand kann ebenfalls als das Produkt identifiziert werden.



C<sub>35</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>6</sub> (573.72 g/mol) berechnet (%): C 73.27, H 7.55, N 2.44; gefunden (%): C 73.25, H 7.67, N 2.44; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 1.28 (s, 9H; *t*-Bu), 1.44 (s, 9H; *t*-Bu), 3.43 (dd, <sup>3</sup>J<sub>21</sub>=3.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23</sub>=9.4 Hz, 1H; H2), 3.61 (t, <sup>3</sup>J<sub>av</sub>=9.2 Hz, 1H; H4), 3.81 (t, <sup>3</sup>J<sub>av</sub>=10.0 Hz, 1H; H5), 3.86–3.95 (m, 2H; H3 und H6a), 4.25 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6e,6a</sub>=4.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6e,5</sub>=9.5 Hz, 1H; H6e), 4.55 und 4.80 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=12.3 Hz, 2H; H7a und H7b), 4.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=3.6 Hz, 1H; H1), 5.52 (d, <sup>3</sup>J=5.6 Hz, 1H; OH3), 5.68 (s, 1H; OCH–Ph), 7.27–7.49 (m, 12H; arom. CH), 8.53 (s, 1H; HC=N), 14.57 (s, 1H; Ar–OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 29.1 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 31.2 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 33.7 (C(*t*-Bu)), 34.5 (C(*t*-Bu)), 63.0 (C3), 68.0 (C5 und C6), 68.6 (C7), 71.9 (C2), 81.3 (C4), 98.4 (C1), 101.0 (OCH–Ph), 117.6, 126.2, 126.3, 127.5, 127.5, 127.9, 128.0, 128.8, 135.7, 137.6, 137.6, 139.2 (17 C<sub>arom</sub>), 158.3 (Ar–OH), 168.7 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3473 (sbr), 3065 (w), 3033 (w), 2961 (sbr), 2923 (m), 2871 (s), 1629 (s), 1598 (m), 1478 (m), 1457 (m), 1441 (m), 1390 (m), 1362 (m), 1351 (w), 1332 (w), 1311 (w), 1275 (m), 1250 (m), 1236 (w), 1207 (w), 1174 (m), 1160 (m), 1133 (m), 1108 (m), 1083 (s), 1071 (s), 1054 (m), 1026 (vs), 1001 (m), 990 (m), 977 (s), 963 (m), 909 (w), 880 (w), 773 (w), 757 (m), 729 (m), 699 (m), 668 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 574 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

## 7.3 Schiff-Basen von L- $\alpha$ -Aminosäuren

### Allgemeine Synthesevorschrift

Die L- $\alpha$ -Aminosäure (5 mmol) und ein Äquivalent Natriumhydroxid werden in Methanol (50 mL) vorgelegt und solange gerührt bis sich die Aminosäure vollständig gelöst hat. Anschließend wird die stöchiometrische Menge des entsprechenden Aldehyds zugegeben, was zu einer sofortigen Gelbfärbung führt. Das Reaktionsgemisch wird für mehrere Stunden bei 65 °C gerührt. Danach wird die tiefgelbe Lösung heiß filtriert und vom Filtrat das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das gelartige gelbe Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

### N-Salicyliden-(S)-valin HSalVal (22)

Ausbeute: 1.24 g (90%);  $C_{12}H_{14}NNaO_3 \cdot CH_3OH$  (275.28 g/mol) berechnet (%): C 56.72, H 6.59, N 5.09; gefunden (%): C 53.72, H 5.87, N 4.96;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.87 (d,  $^3J_{av}$ =6.8 Hz, 6H; 2CH<sub>3</sub>), 2.22–2.37 (m, 1H;  $\beta$ -CH), 3.50 (d,  $^3J_{av}$ =5.3 Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 6.65–6.79 (m, 2H; arom. CH), 7.20–7.29 (m, 1H; arom. CH), 7.29–7.38 (m, 1H; arom. CH), 8.35 (s, 1H; HC=N), 14.50 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.0 (CH<sub>3</sub>(Val)), 20.0 (CH<sub>3</sub>(Val)), 30.8 ( $\beta$ -CH), 78.0 ( $\alpha$ -CH), 116.2, 117.8, 117.9, 131.6, 132.2 (5 C<sub>arom</sub>), 163.6 (Ar-OH), 164.7 (C=N), 172.8 (COO<sup>-</sup>) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3414 (sbr), 2964 (s), 2874 (m), 1636 (vs), 1527 (s), 1492 (s), 1466 (m), 1414 (s), 1380 (s), 1323 (m), 1282 (m), 1223 (m), 1197 (m), 1152 (m), 1116 (w), 1018 (w), 924 (w), 892 (w), 854 (w), 759 (s), 739 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (CI):  $m/z$  (%) = 221 (100)  $[M+H-Na]^-$ .

### N-(3,5-Di-tert-butyl-salicyliden)-(S)-valin HSal<sup>tBu</sup>Val (23)

Ausbeute: 1.65 g (85%);  $C_{20}H_{30}NNaO_3 \cdot CH_3OH$  (387.49 g/mol) berechnet (%): C 65.09, H 8.84, N 3.61; gefunden (%): C 65.49, H 8.71, N 3.61;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta$  = 0.88 (d,  $^3J_{av}$ =6.7 Hz, 6H; 2CH<sub>3</sub>), 1.25 (s, 9H; *t*-Bu), 1.37 (s, 9H; *t*-Bu), 2.19–2.37 (m, 1H;  $\beta$ -CH), 3.43 (d,  $^3J_{av}$ =5.5 Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 7.09–7.30 (m, 2H; arom. CH), 8.32 (s, 1H; HC=N), 14.79 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta$  = 18.9 (CH<sub>3</sub>(Val)), 20.7 (CH<sub>3</sub>(Val)), 29.8 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 31.4 ( $\beta$ -CH), 31.8 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 34.2 (C(*t*-Bu)), 35.0 (C(*t*-Bu)), 79.3 ( $\alpha$ -CH), 117.7, 126.3, 126.4, 136.8, 138.0 (5 C<sub>arom</sub>), 161.7 (Ar-OH), 164.9 (C=N), 173.5 (COO<sup>-</sup>) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (sbr), 2961 (vs), 2908 (m), 2871 (m), 1629 (vs), 1528 (m), 1479 (m), 1442 (m), 1405 (m), 1389 (m), 1361 (m), 1274 (m), 1250 (m), 1202 (m), 1026 (w), 912 (w), 877 (w), 828 (w), 802 (w), 772 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (CI):  $m/z$  (%) = 333 (100)  $[M+H-Na]^-$ .



**N-Salicyliden-(S)-tryptophan HSalTrp (24)**

Ausbeute: 1.75 g (97%);  $C_{18}H_{15}N_2NaO_3 \cdot CH_3OH$  (362.35 g/mol) berechnet (%): C 62.98, H 5.29, N 7.73; gefunden (%): C 62.63, H 4.83, N 7.81;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C): 3.09 (dd,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.6$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=14.7$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.46 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=3.7$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=14.7$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 4.02 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=3.8$  Hz,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.4$  Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 6.60–6.70 (m, 1H; arom. CH), 6.70–6.78 (m, 1H; arom. CH), 6.89–6.98 (m, 1H; arom. CH), 6.98–7.07 (m, 2H; arom. CH), 7.11–7.26 (m, 2H; arom. CH), 7.26–7.36 (m, 1H; arom. CH), 7.49–7.60 (m, 1H; arom. CH), 8.11 (s, 1H; HC=N), 10.91(s, 1H; NH(Trp)), 14.40 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 29.9$  ( $\beta$ -CH), 72.9 ( $\alpha$ -CH), 111.2, 111.7, 116.3, 117.5, 117.9, 118.0, 118.2, 120.5, 123.1, 127.3, 131.4, 132.1, 136.0 (13  $C_{arom}$ ), 163.3 (Ar-OH), 164.1 (C=N), 173.3 ( $COO^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3411$  (sbr), 3056 (m), 2921 (m), 1635 (vs), 1611 (vs), 1552 (m), 1527 (s), 1487 (s), 1457 (m), 1434 (m), 1414 (m), 1376 (s), 1358 (m), 1342 (m), 1322 (m), 1278 (w), 1218 (m), 1149 (m), 1127 (w), 1117 (w), 1093 (w), 1078 (m), 1021 (w), 1010 (w), 897 (w), 873 (w), 807 (w), 741 (s), 668 (w), 625 (w), 577 (m), 533 (m)  $cm^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 331 (100)  $[M+H]^+$ , 353 (30)  $[M+Na]^+$ .

**N-(3,5-Di-tert-butyl-salicyliden)-(S)-tryptophan HSal<sup>tBu</sup>Trp (25)**

Ausbeute: 1.99 g (84%);  $C_{26}H_{31}N_2NaO_3 \cdot CH_3OH$  (474.57 g/mol) berechnet (%): C 68.33, H 7.43, N 5.90; gefunden (%): C 68.79, H 7.32, N 6.09;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 1.21$  (s, 9H; *t*-Bu), 1.38 (s, 9H; *t*-Bu), 3.08 (dd,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.3$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=14.7$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.43 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.0$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=14.8$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.96 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.0$  Hz,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.0$  Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 6.86–6.95 (m, 1H; arom. CH), 6.96–7.08 (m, 3H; arom. CH), 7.16–7.25 (m, 1H; arom. CH), 7.25–7.32 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.60 (m, 1H; arom. CH), 8.16 (s, 1H; HC=N), 10.82(s, 1H; NH(Trp)), 14.80 (s, 1H; Ar-OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 29.2$  ( $CH_3(t-Bu)$ ), 29.9 ( $\beta$ -CH), 31.2 ( $CH_3(t-Bu)$ ), 33.5 ( $C(t-Bu)$ ), 34.4 ( $C(t-Bu)$ ), 73.6 ( $\alpha$ -CH), 111.1, 112.1, 117.2, 117.8, 118.3, 120.4, 122.9, 125.6, 125.6, 127.4, 136.0, 137.5 (13  $C_{arom}$ ), 160.4 (Ar-OH), 164.1 (C=N), 173.1 ( $COO^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3419$  (sbr), 3082 (m), 3058 (m), 2958 (s), 2907 (m), 2868 (m), 1628 (vs), 1528 (s), 1479 (s), 1457 (s), 1441 (s), 1404 (s), 1390 (s), 1379 (s), 1360 (s), 1322 (m), 1251 (s), 1231 (s), 1202 (s), 1173 (m), 1157 (m), 1127 (m), 1092 (m), 1025 (m), 1011 (m), 970 (w), 951 (w), 927 (m), 913 (m), 876 (m), 830 (m), 803 (m), 740 (s), 713 (m), 644 (m), 635 (m)  $cm^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 443 (70)  $[M+H]^+$ , 465 (100)  $[M+Na]^+$ .

**N-Salicyliden-(S)-tyrosin HSalTyr (26)**

Ausbeute: 1.35 g (80%);  $C_{16}H_{14}NNaO_4 \cdot CH_3OH$  (339.32 g/mol) berechnet (%): C 60.17, H 5.35, N 4.13; gefunden (%): C 60.03, H 5.31, N 4.10;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 2.83$  (dd,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.5$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.8$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.18 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.0$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.8$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.84 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.1$  Hz,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.4$  Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 6.57–6.64 (m, 2H; arom. CH), 6.64–6.78 (m, 2H; arom. CH), 6.88–6.95 (m, 2H; arom. CH), 7.15–7.25 (m, 2H; arom. CH), 8.08 (s, 1H; HC=N), 9.67 (s, 1H; Ar–OH(Tyr)), 14.23 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 39.3$  ( $\beta$ -CH), 74.4 ( $\alpha$ -CH), 114.9, 116.6, 117.3, 118.1, 129.3, 129.9, 131.4, 132.0 (10  $C_{arom}$ ), 155.5 (Ar–OH(Tyr)), 163.5 (Ar–OH und C=N), 172.8 ( $COO^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3395$  (sbr), 3168 (m), 3057 (m), 3016 (m), 2953 (m), 2924 (m), 2813 (m), 2686 (m), 2605 (m), 1635 (vs), 1612 (vs), 1516 (vs), 1486 (s), 1465 (s), 1411 (s), 1377 (s), 1323 (m), 1247 (s), 1173 (m), 1149 (s), 1118 (m), 1105 (m), 1067 (m), 1021 (m), 938 (w), 897 (m), 874 (m), 853 (m), 829 (m), 809 (m), 761 (s), 739 (m), 643 (w), 577 (m), 552 (m), 530 (m)  $cm^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 591 (100)  $[2M-Na]^-$ .

**N-(3,5-Di-tert-butyl-salicyliden)-(S)-tyrosin HSal<sup>tBu</sup>Tyr (27)**

Ausbeute: 1.98 g (88%);  $C_{24}H_{30}NNaO_4 \cdot CH_3OH$  (451.53 g/mol) berechnet (%): C 66.50, H 7.59, N 3.10; gefunden (%): C 65.48, H 7.62, N 3.02;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 1.22$  (s, 9H; *t*-Bu), 1.37 (s, 9H; *t*-Bu), 2.82 (dd,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.1$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.8$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.18 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.4$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.4$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.80 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.4$  Hz,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=8.9$  Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 6.54–6.63 (m, 2H; arom. CH), 6.90–6.99 (m, 2H; arom. CH), 7.02–7.07 (m, 1H; arom. CH), 7.18–7.25 (m, 1H; arom. CH), 8.14 (s, 1H; HC=N), 9.44 (s, 1H; Ar–OH(Tyr)), 14.64 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}C$ -NMR (101 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 29.2$  ( $CH_3(t-Bu)$ ), 31.2 ( $CH_3(t-Bu)$ ), 33.6 ( $C(t-Bu)$ ), 34.4 ( $C(t-Bu)$ ), 39.3 ( $\beta$ -CH), 74.7 ( $\alpha$ -CH), 114.8, 117.3, 125.6, 125.7, 129.7, 129.8, 135.9, 137.7 (10  $C_{arom}$ ), 155.3 (Ar–OH(Tyr)), 160.1 (Ar–OH), 164.3 (C=N), 172.5 ( $COO^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3402$  (sbr), 2958 (s), 2908 (m), 2869 (m), 1628 (vs), 1515 (s), 1478 (m), 1454 (m), 1442 (m), 1403 (m), 1250 (s), 1172 (w), 1105 (w), 1025 (w), 913 (w), 877 (w), 832 (m), 827 (w), 804 (w), 534 (w)  $cm^{-1}$ .

**N-Salicyliden-(S)-phenylalanin HSalPhe (28)**

Ausbeute: 1.37 g (85%);  $C_{16}H_{14}NNaO_3 \cdot CH_3OH$  (323.32 g/mol) berechnet (%): C 63.15, H 5.61, N 4.33; gefunden (%): C 64.28, H 5.30, N 4.48;  $^1H$ -NMR (400 MHz,  $[D_6]DMSO$ , 25 °C):  $\delta = 2.97$  (dd,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.5$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.7$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.31 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.1$  Hz,  $^2J_{H1\beta,H2\beta}=13.7$  Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.92 (dd,  $^3J_{H\alpha,H1\beta}=4.1$  Hz,  $^3J_{H\alpha,H2\beta}=9.4$  Hz, 1H;  $\alpha$ -CH),

6.66–6.80 (m, 2H; arom. CH), 7.06–7.27 (m, 7H; arom. CH), 8.14 (s, 1H; HC=N), 14.16 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 40.1 ( $\beta$ -CH), 74.2 ( $\alpha$ -CH), 116.9, 117.1, 118.2, 125.6, 127.9, 129.1, 131.4, 131.9, 139.7 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 155.3 (Ar–OH(Tyr)), 162.9 (Ar–OH), 163.8 (C=N), 172.6 ( $\text{COO}^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (sbr), 3085 (m), 3061 (m), 3027 (m), 2926 (w), 2856 (w), 1632 (vs), 1524 (s), 1496 (m), 1464 (m), 1454 (m), 1411 (m), 1377 (s), 1317 (m), 1279 (m), 1217 (m), 1149 (m), 1117 (w), 1083 (m), 1029 (w), 897 (w), 868 (w), 779 (w), 757 (m), 737 (m), 700 (m), 582 (w), 564 (w), 531 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 559 (100)  $[\text{2M-Na}]^-$ .

### **N-(3,5-Di-tert-butyl-salicyliden)-(S)-phenylalanin HSal<sup>tBu</sup>Phe (29)**

Ausbeute: 1.80 g (85%);  $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{NNaO}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (435.53 g/mol) berechnet (%): C 68.94, H 7.87, N 3.22; gefunden (%): C 69.88, H 7.78, N 3.27;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.22 (s, 9H; *t*-Bu), 1.37 (s, 9H; *t*-Bu), 2.96 (dd,  $^3J_{\text{H}\alpha, \text{H}2\beta}$ =9.2 Hz,  $^2J_{\text{H}1\beta, \text{H}2\beta}$ =13.8 Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.31 (dd,  $^3J_{\text{H}\alpha, \text{H}1\beta}$ =4.5 Hz,  $^2J_{\text{H}1\beta, \text{H}2\beta}$ =13.8 Hz, 1H;  $\beta$ -CH), 3.88 (dd,  $^3J_{\text{H}\alpha, \text{H}1\beta}$ =4.4 Hz,  $^3J_{\text{H}\alpha, \text{H}2\beta}$ =9.0 Hz, 1H;  $\alpha$ -CH), 7.02–7.28 (m, 7H; arom. CH), 8.18 (s, 1H; HC=N), 14.59 (s, 1H; Ar–OH) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta$  = 29.2 ( $\text{CH}_3$ (*t*-Bu)), 31.2 ( $\text{CH}_3$ (*t*-Bu)), 33.6 (C(*t*-Bu)), 34.4 (C(*t*-Bu)), 40.1 ( $\beta$ -CH), 74.4 ( $\alpha$ -CH), 117.4, 125.5, 125.5, 125.7, 127.8, 129.1, 135.8, 138.0, 140.0 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 155.3 (Ar–OH(Tyr)), 159.6 (Ar–OH), 164.5 (C=N), 172.3 ( $\text{COO}^-$ ) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (sbr), 3087 (w), 3063 (w), 3029 (w), 2958 (vs), 2907 (s), 2867 (s), 1628 (vs), 1527 (m), 1496 (s), 1480 (s), 1454 (s), 1442 (s), 1404 (s), 1361 (s), 1251 (m), 1202 (m), 1173 (m), 1086 (m), 1027 (w), 912 (w), 877 (w), 830 (w), 803 (w), 753 (w), 700 (s), 668 (w), 537 (w)  $\text{cm}^{-1}$ .



# 8 Komplexe

## 8.1 V<sup>V</sup>-Komplexe mit N-Salicylidenhydraziden

### Allgemeine Synthesevorschrift

250 mg des Liganden werden in 20 mL Methanol gelöst. Unter Rühren wird die stöchiometrische Menge des Kaliumvanadat (KVO<sub>3</sub>) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30-45 Minuten unter Mikrowellenstrahlung bei 145 °C gerührt.\* Die Umsetzung ist dann abgeschlossen, wenn im Reaktionsgefäß kein Feststoff mehr zu erkennen ist. Anschließend wird, falls ein Niederschlag des Produktes entstanden ist, das Reaktionsgemisch heiß filtriert und der Produktrückstand im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird zur Kristallisation stehen gelassen. Die Vanadium-Komplexe werden in hoher Reinheit und in sehr guten Ausbeuten erhalten.

### K[VO<sub>2</sub>(salhyph)] (30)

Ausbeute: 310 mg (76 %); C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>V·CH<sub>3</sub>OH (392.32 g/mol) berechnet (%): C 45.92, H 3.60, N 7.14, gefunden (%): C 46.08, H 3.62, N 7.08; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.69–6.86 (m, 2H; arom. CH), 7.24–7.63 (m, 5H; arom. CH), 7.92–8.07 (m, 2H; arom. CH), 8.97 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 116.5, 119.4, 119.8, 127.5, 128.0, 130.3, 132.4, 132.7, 132.9 (11 C<sub>arom</sub>), 155.5 (C=N), 164.5 (Ar–O–V), 169.6 (C–O–V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -532.6 (Δν=750 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436 (sbr), 3063 (w), 2943 (w), 1614 (vs), 1551 (vs), 1524 (s), 1494 (m), 1475 (m), 1446 (s), 1382 (m), 1346 (vs), 1285 (m), 1216 (w), 1153 (w), 1071 (w), 1025 (w), 939 (vs), 907 (vs), 812 (w), 788 (w), 756 (m), 700 (s), 624 (w), 587 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): m/z (%) = 321 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

### K[VO<sub>2</sub>(sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph)] (31)

210 mg (54 %); C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>V·2H<sub>2</sub>O (441.31 g/mol) berechnet (%): C 38.10, H 2.97, N 9.52, gefunden (%): C 38.21, H 3.23, N 9.53; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.90–6.92

\*Ohne Mikrowelle verlängert sich die Reaktionszeit auf 24-48 Stunden in Methanol bei 65 °C.

(m, 1H; arom. CH), 7.44–7.52 (m, 3H; arom. CH), 8.00–8.02 (m, 2H; arom. CH), 8.15–8.17 (m, 1H; arom. CH), 8.66–8.67 (m, 1H; arom. CH), 9.19 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 119.2, 120.7, 127.8, 128.3, 129.6, 130.9, 132.2, 137.1, 140.4$  (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 155.2 (C=N), 169.7 (Ar–O–V), 170.6 (C–O–V) ppm;  $^{51}\text{V}$ -NMR (105 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = -533.5$  ( $\Delta\nu=750$  Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3469$  (sbr), 3124 (w), 2926 (w), 1613 (vs), 1602 (s), 1559 (s), 1540 (w), 1523 (m), 1497 (m), 1473 (m), 1444 (m), 1376 (m), 1364 (m), 1345 (s), 1333 (s), 1314 (vs), 1248 (w), 1208 (w), 1181 (w), 1144 (w), 1104 (m), 1039 (w), 955 (m), 931 (m), 905 (m), 896 (m), 846 (w), 834 (w), 817 (w), 792 (w), 757 (m), 724 (m), 701 (s), 660 (w), 585 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 366 (100)  $[\text{M-K}]^-$ .

### **$\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$ (32)**

325 mg (91 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{KN}_2\text{O}_5\text{V}$  (390,31 g/mol) berechnet (%): C 46.16, H 3.10, N 7.18; gefunden (%): C 46.15, H 3.15, N 7.09;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 3.74$  (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.70–6.78 (m, 1H; arom. CH), 6.96–7.04 (m, 1H; arom. CH), 7.12–7.18 (m, 1H; arom. CH), 7.39–7.52 (m, 3H; arom. CH), 7.97–8.06 (m, 2H; arom. CH), 8.95 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 55.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 113.8, 119.2, 120.0, 121.3, 127.5, 128.0, 130.3, 132.7, 150.2 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 155.0 (C=N), 159.4 (Ar–O–V), 169.7 (C–O–V) ppm;  $^{51}\text{V}$ -NMR (105 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = -530.4$  ( $\Delta\nu=680$  Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3112 (w), 3087 (w), 3066 (w), 3018 (w), 3001 (w), 2950 (w), 2937 (w), 2910 (w), 2853 (w), 2836 (w), 1629 (s), 1608 (s), 1598 (m), 1557 (vs), 1530 (m), 1494 (m), 1479 (s), 1443 (m), 1426 (m), 1375 (m), 1349 (s), 1328 (w), 1294 (m), 1271 (s), 1244 (m), 1187 (m), 1168 (m), 1145 (w), 1072 (w), 1042 (w), 1028 (m), 1000 (w), 965 (m), 941 (s), 913 (s), 906 (m), 893 (s), 859 (m), 826 (m), 790 (m), 779 (w), 728 (w), 701 (vs), 678 (w), 596 (m), 559 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 351 (100)  $[\text{M-K}]^-$ .

### **$\text{K}[\text{VO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})]$ (33)**

290 mg (75 %);  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{KN}_3\text{O}_6\text{V}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (441,31 g/mol) berechnet (%): C 38.10, H 2.97, N 9.52; gefunden (%): C 38.31, H 2.86, N 9.57;  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 6.72$ –6.89 (m, 2H; arom. CH), 7.30–7.47 (m, 1H; arom. CH), 7.53–7.66 (m, 1H; arom. CH), 8.16–8.39 (m, 4H; arom. CH), 9.06 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (50 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 118.9, 120.7, 123.5, 128.0, 128.9, 129.9, 137.1, 148.6$  (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 156.8 (C=N), 168.4 (Ar–O–V), 169.8 (C–O–V) ppm;  $^{51}\text{V}$ -NMR (105 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = -532.7$  ( $\Delta\nu=800$  Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3107 (w), 3066 (w), 2930 (w), 1614 (s), 1600 (s), 1553 (s), 1534 (s), 1514 (m), 1493 (w), 1474 (m), 1446 (m), 1404 (m), 1384 (m),

1346 (vs), 1320 (m), 1286 (m), 1215 (m), 1158 (m), 1139 (w), 1125 (w), 1106 (w), 1024 (w), 1012 (w), 974 (m), 941 (s), 906 (s), 871 (m), 862 (m), 854 (m), 814 (w), 769 (m), 760 (m), 716 (m), 710 (m), 625 (w), 597 (m), 569 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 366 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

### **K[VO<sub>2</sub>(salhyph<sup>OCH<sub>3</sub>)] (34)</sup>**

235 mg (65 %); C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>V (390,31 g/mol) berechnet (%): C 46.16, H 3.10, N 7.18; gefunden (%): C 45.91, H 3.16, N 7.01; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.82 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.73–6.82 (m, 2H; arom. CH), 6.96–7.04 (m, 2H; arom. CH), 7.28–7.36 (m, 1H; arom. CH), 7.50–7.57 (m, 1H; arom. CH), 7.91–7.99 (m, 2H; arom. CH), 8.92 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 55.1 (CH<sub>3</sub>), 113.4, 116.5, 119.3, 119.9, 125.0, 129.3, 132.2, 132.7, 154.6 (11 C<sub>arom</sub>), 161.0 (C=N), 164.4 (Ar–O–V), 169.6 (C–O–V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = -532.6 ( $\Delta\nu=800$  Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3067 (w), 3006 (w), 2969 (w), 2932 (w), 2838 (w), 1614 (vs), 1553 (m), 1511 (s), 1476 (m), 1445 (m), 1415 (m), 1382 (m), 1347 (m), 1326 (w), 1315 (w), 1277 (m), 1253 (s), 1216 (m), 1167 (m), 1153 (w), 1123 (w), 1050 (m), 1034 (m), 962 (w), 946 (s), 935 (m), 904 (m), 891 (m), 877 (s), 841 (m), 813 (w), 760 (m), 751 (m), 692 (w), 670 (w), 666 (w), 631 (m), 583 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 351 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

### **K[VO<sub>2</sub>(sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph<sup>NO<sub>2</sub></sup>)] (35)**

240 mg (70 %); C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>KN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>V (450.28 g/mol) berechnet (%): C 37.34, H 1.79, N 12.44; gefunden (%): C 37.13, H 1.91, N 12.44; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 6.87–7.00 (m, 1H; arom. CH), 8.12–8.37 (m, 5H; arom. CH), 8.65–8.75 (m, 1H; arom. CH), 9.27 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 113.4, 116.5, 119.3, 119.9, 125.0, 129.3, 132.2, 132.7, 154.6 (11 C<sub>arom</sub>), 161.0 (C=N), 164.4 (Ar–O–V), 169.6 (C–O–V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = -533.0 ( $\Delta\nu=920$  Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3468 (sbr), 3109 (w), 3085 (w), 3064 (w), 2926 (w), 2854 (w), 1616 (s), 1596 (vs), 1555 (s), 1533 (vs), 1496 (s), 1472 (m), 1437 (w), 1402 (w), 1368 (s), 1347 (vs), 1337 (vs), 1317 (vs), 1245 (m), 1204 (m), 1175 (w), 1145 (m), 1129 (w), 1102 (m), 1029 (w), 1010 (w), 984 (w), 974 (m), 958 (m), 928 (s), 907 (m), 868 (m), 855 (m), 836 (m), 828 (m), 813 (w), 771 (w), 755 (m), 729 (w), 714 (m), 709 (m), 659 (m), 602 (m), 580 (m), 517 (w), 488 (w), 461 (w), 439 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 411 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

**K[VO<sub>2</sub>(sal<sup>OCH<sub>3</sub></sup>hyph<sup>OCH<sub>3</sub></sup>)] (36)**

265 mg (76 %); C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>KN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>V (420.33 g/mol) berechnet (%): C 45.72, H 3.36, N 6.66; gefunden (%): C 45.49, H 3.42, N 6.63; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.73 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.82 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.71–6.73 (m, 1H; arom. CH), 6.94–7.06 (m, 3H; arom. CH), 7.12–7.13 (m, 1H; arom. CH), 7.88–8.03 (m, 2H; arom. CH), 8.89 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 55.2 (CH<sub>3</sub>), 55.6 (CH<sub>3</sub>), 113.5, 113.9, 119.4, 120.0, 121.1, 125.2, 129.4, 150.3, 154.2 (11 C<sub>arom</sub>), 159.4 (C=N), 161.1 (Ar–O–V), 169.8 (C–O–V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -530.0 (Δν=740 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3058 (w), 3034 (w), 2989 (w), 2932 (w), 2836 (w), 1609 (vs), 1557 (vs), 1512 (vs), 1480 (s), 1414 (s), 1374 (m), 1355 (m), 1337 (m), 1315 (m), 1300 (w), 1275 (vs), 1254 (vs), 1238 (s), 1200 (m), 1170 (s), 1113 (w), 1054 (w), 1034 (s), 954 (m), 942 (vs), 915 (m), 890 (s), 879 (s), 843 (s), 826 (s), 791 (m), 782 (w), 752 (m), 693 (m), 668 (w), 632 (m), 578 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): *m/z* (%) = 381 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

**K[VO<sub>2</sub>(sal<sup>OCH<sub>3</sub></sup>hyph<sup>NO<sub>2</sub></sup>)] (37)**

255 mg (71 %); C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>V·H<sub>2</sub>O (453,32 g/mol) berechnet (%): C 39.74, H 2.89, N 9.27; gefunden (%): C 39.48, H 2.99, N 9.00; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.74 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.75–6.77 (m, 1H; arom. CH), 7.03–7.06 (m, 1H; arom. CH), 7.17–7.18 (m, 1H; arom. CH), 8.22–8.32 (m, 4H; arom. CH), 9.02 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 55.6 (CH<sub>3</sub>), 114.0, 119.1, 120.3, 122.2, 123.5, 128.8, 139.0, 148.5, 150.4 (11 C<sub>arom</sub>), 156.8 (C=N), 160.0 (Ar–O–V), 167.9 (C–O–V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -530.1 (Δν=910 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3562 (sbr), 3468 (sbr), 3109 (w), 3081 (w), 3055 (w), 3014 (w), 2980 (w), 2943 (w), 2835 (w), 1624 (w), 1610 (m), 1595 (m), 1555 (vs), 1536 (m), 1513 (m), 1493 (w), 1478 (w), 1425 (w), 1407 (w), 1373 (w), 1338 (vs), 1301 (w), 1280 (m), 1268 (s), 1244 (m), 1186 (w), 1166 (w), 1140 (w), 1107 (w), 1042 (w), 1025 (m), 1013 (w), 975 (w), 939 (m), 918 (m), 903 (m), 870 (w), 853 (m), 820 (m), 781 (w), 713 (m), 604 (w), 570 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): *m/z* (%) = 396 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

**K[VO<sub>2</sub>(sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph<sup>OCH<sub>3</sub></sup>)] (38)**

205 mg (57 %); C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>7</sub>V·H<sub>2</sub>O (453,32 g/mol) berechnet (%): C 39.74, H 2.89, N 9.27; gefunden (%): C 40.04, H 3.09, N 9.31; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.82 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.89–6.92 (m, 1H; arom. CH), 7.00–7.02 (m, 2H; arom. CH), 7.95–7.97 (m, 2H; arom. CH), 8.14–8.17 (m, 1H; arom. CH), 8.65 (m, 1H; arom. CH), 9.14 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 55.3 (CH<sub>3</sub>), 113.7, 119.4, 120.6, 124.4, 127.6,



129.4, 129.7, 137.1, 154.2 (11 C<sub>arom</sub>), 161.5 (C=N), 169.6 (Ar-O-V), 170.5 (C-O-V) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -533.3 (Δν=1000 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3543 (sbr), 3413 (sbr), 3083 (w), 3008 (w), 2966 (w), 2933 (w), 2834 (w), 1617 (vs), 1604 (s), 1586 (m), 1556 (m), 1536 (w), 1512 (s), 1498 (s), 1471 (m), 1453 (w), 1416 (s), 1377 (s), 1362 (s), 1338 (vs), 1308 (s), 1244 (s), 1216 (w), 1173 (s), 1145 (w), 1102 (w), 1052 (m), 1029 (m), 969 (w), 959 (m), 949 (s), 941 (s), 919 (s), 906 (s), 898 (m), 846 (m), 840 (s), 815 (w), 805 (w), 751 (m), 734 (w), 719 (w), 692 (w), 664 (w), 630 (m), 578 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 396 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

## 8.2 Mo<sup>VI</sup>-Komplexe mit N-Salicylidenhydraziden

### Allgemeine Synthesevorschrift

250 mg des Liganden werden in 20 mL Methanol gelöst. Unter Rühren wird die stöchiometrische Menge des Molybdänylacetylacetonat (MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 10 Minuten unter Mikrowellenstrahlung bei 145 °C gerührt. Die Umsetzung ist dann abgeschlossen, wenn im Reaktionsgefäß kein Feststoff mehr zu erkennen ist. Anschließend wird, falls ein Niederschlag des Produktes entstanden ist, das Reaktionsgemisch heiß filtriert und der Produktrückstand im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird zur Kristallisation stehen gelassen. Die Molybdän-Komplexe werden in hoher Reinheit und in sehr guten Ausbeuten erhalten.

### [MoO<sub>2</sub>(salhyph)] (39)

Ausbeute: 336 mg (84 %); C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (384.25) berechnet (%): C 43.77, H 3.15, N 7.29; gefunden (%): C 44.09, H 3.27, N 7.66; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN, 25 °C): δ = 6.97 - 6.99 (m, 1H; arom. CH), 7.10 - 7.14 (m, 1H; arom. CH), 7.48 - 7.60 (m, 4H; arom. CH), 7.64 - 7.66 (m, 1H; arom. CH), 8.03 - 8.06 (m, 2H; arom. CH), 8.80 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>3</sub>]MeCN, 25 °C): δ = 119.7, 121.1, 123.1, 129.3, 129.7, 130.9, 133.1, 135.2, 136.5 (11 C<sub>arom</sub>), 158.6 (C=N), 160.9 (Ar-O-Mo), 170.7 (C-O-Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3370 (m), 3067 (w), 2796 (w), 1609 (vs), 1600 (vs), 1555 (s), 1520 (s), 1495 (m), 1477 (m), 1444 (s), 1383 (m), 1344 (s), 1307 (w), 1269 (s), 1248 (m), 1212 (w), 1154 (m), 1140 (w), 1028 (w), 1011 (m), 940 (vs), 917 (vs), 817 (m), 785 (w), 762 (s), 697 (s), 639 (m), 599 (s), 467 (m) cm<sup>-1</sup>; UV/Vis (MeCN): λ<sub>max</sub>(ε) = 260 (19000), 310 (18500), 402 nm(5200 M<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>); MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 385 (45) [M+OH]<sup>-</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph)] (40)**

Ausbeute: 312 mg (83 %); C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (429.19 g/mol) berechnet (%): C 39.18, H 2.58, N 9.79; gefunden (%): C 38.82, H 2.70, N 9.73; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 7.11–7.19 (m, 1H; arom. CH), 7.49–7.67 (m, 3H; arom. CH), 7.98–8.06 (m, 2H; arom. CH), 8.29–8.38 (m, 1H; arom. CH), 8.75–8.84 (m, 1H; arom. CH), 9.14 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 120.0, 120.1, 128.0, 128.8, 129.2, 129.3, 130.2, 132.2, 140.7 (11 C<sub>arom</sub>), 155.1 (C=N), 163.8 (Ar–O–Mo), 169.3 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3502 (sbr), 3123 (w), 3086 (w), 2929 (w), 1618 (s), 1606 (s), 1560 (w), 1525 (m), 1502 (m), 1494 (m), 1466 (m), 1445 (w), 1374 (m), 1336 (vs), 1291 (w), 1273 (s), 1131 (w), 1105 (m), 959 (w), 945 (s), 924 (s), 831 (w), 817 (m), 791 (w), 751 (w), 728 (w), 721 (w), 707 (m), 690 (w), 664 (m), 603 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 411 (30) [M]<sup>+</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(sal<sup>OCH<sub>3</sub></sup>hyph)] (41)**

Ausbeute: 335 mg (85 %); C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>OH (428.25 g/mol) berechnet (%): C 44.87, H 3.77, N 6.54; gefunden (%): C 44.71, H 3.74, N 6.56; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.78 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.89–6.91 (m, 1H; arom. CH), 7.12–7.15 (m, 1H; arom. CH), 7.34–7.35 (m, 1H; arom. CH), 7.46–7.65 (m, 3H; arom. CH), 7.97–8.04 (m, 2H; arom. CH), 8.90 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 55.7 (CH<sub>3</sub>), 116.9, 119.3, 120.4, 121.6, 128.0, 128.8, 130.0, 132.0, 153.5 (11 C<sub>arom</sub>), 153.8 (C=N), 155.7 (Ar–O–Mo), 168.9 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3116 (w), 3064 (w), 3000 (w), 2961 (w), 2934 (w), 2854 (w), 2836 (w), 2798 (w), 1607 (s), 1559 (vs), 1517 (m), 1493 (m), 1479 (m), 1458 (m), 1445 (m), 1424 (m), 1374 (m), 1348 (s), 1273 (s), 1243 (m), 1187 (m), 1169 (m), 1141 (w), 1039 (m), 1008 (s), 958 (w), 938 (vs), 919 (s), 906 (s), 868 (m), 836 (m), 814 (m), 789 (w), 716 (w), 700 (m), 677 (m), 603 (m), 576 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (EI):  $m/z$  (%) = 396 (20) [M]<sup>+</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>NO<sub>2</sub></sup>)] (42)**

Ausbeute: 200 mg (56 %); C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>MoN<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (411.18 g/mol) berechnet (%): C 40.89, H 2.21, N 10.22; gefunden (%): C 40.84, H 2.45, N 10.44; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.97–6.99 (m, 1H; arom. CH), 7.07–7.16 (m, 1H; arom. CH), 7.52–7.62 (m, 1H; arom. CH), 7.76–7.79 (m, 1H; arom. CH), 8.20–8.30 (m, 2H; arom. CH), 8.30–8.42 (m, 2H; arom. CH), 9.03 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 118.6, 120.1, 121.8, 124.0, 129.2, 134.6, 135.4, 135.9, 149.3 (11 C<sub>arom</sub>), 157.5 (C=N), 159.5 (Ar–O–Mo), 166.9 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3469 (sbr), 3104 (w), 3077 (w), 3065 (w), 2930 (w), 2854 (w), 1615 (s), 1595 (s), 1559 (s), 1542 (s), 1518 (s), 1491 (m), 1478 (m), 1446 (m), 1406 (w),

1352 (m), 1337 (vs), 1315 (m), 1297 (m), 1267 (m), 1241 (m), 1221 (m), 1158 (m), 1129 (w), 1119 (w), 1107 (m), 950 (s), 926 (m), 904 (m), 868 (m), 853 (s), 838 (vs), 816 (s), 764 (w), 751 (s), 730 (m), 706 (s), 643 (m), 609 (m), 566 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 411 (30)  $[\text{M}]^+$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>OCH<sub>3</sub>)</sup>)] (43)**

Ausbeute: 354 mg (89 %); C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>OH (428.25 g/mol) berechnet (%): C 44.87, H 3.77, N 6.54; gefunden (%): C 44.67, H 3.72, N 6.58; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.84 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.93–6.95 (m, 1H; arom. CH), 7.05–7.09 (m, 3H; arom. CH), 7.47–7.57 (m, 1H; arom. CH), 7.70–7.73 (m, 1H; arom. CH), 7.89–8.03 (m, 2H; arom. CH), 8.89 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 55.4 (CH<sub>3</sub>), 114.2, 118.5, 120.4, 121.5, 122.0, 129.9, 134.1, 134.6, 155.0 (11 C<sub>arom</sub>), 159.2 (C=N), 162.3 (Ar–O–Mo), 168.6 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3208 (w), 3078 (w), 3059 (w), 3005 (w), 2972 (w), 2937 (w), 2837 (w), 2789 (w), 1614 (vs), 1602 (vs), 1557 (m), 1522 (m), 1502 (s), 1475 (m), 1443 (m), 1414 (m), 1384 (s), 1350 (vs), 1312 (m), 1268 (s), 1260 (vs), 1216 (m), 1172 (s), 1156 (m), 1145 (m), 1118 (m), 1051 (w), 1022 (s), 1012 (s), 960 (m), 939 (vs), 918 (vs), 903 (s), 860 (m), 839 (m), 819 (m), 762 (s), 747 (m), 692 (w), 653 (m), 640 (m), 629 (m), 582 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 396 (70)  $[\text{M}]^+$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(sal<sup>NO<sub>2</sub></sup>hyph<sup>NO<sub>2</sub></sup>)] (44)**

Ausbeute: 265 mg (71 %); C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>MoN<sub>4</sub>O<sub>8</sub>·CH<sub>3</sub>OH (488.22 g/mol) berechnet (%): C 36.90, H 2.48, N 11.48; gefunden (%): C 37.23, H 2.38, N 12.39; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 7.17–7.19 (m, 1H; arom. CH), 8.24–8.26 (m, 2H; arom. CH), 8.34–8.37 (m, 3H; arom. CH), 8.81–8.83 (m, 1H; arom. CH), 9.21 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 120.1, 120.3, 124.0, 129.5, 129.8, 130.7, 135.4, 141.0, 149.5 (11 C<sub>arom</sub>), 156.8 (C=N), 164.0 (Ar–O–Mo), 167.6 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3523 (sbr), 3305 (w), 3104 (m), 3078 (m), 1616 (s), 1604 (s), 1557 (m), 1534 (vs), 1517 (s), 1506 (s), 1491 (m), 1465 (m), 1338 (vs), 1298 (m), 1271 (s), 1216 (w), 1144 (w), 1130 (w), 1104 (m), 1052 (w), 1011 (w), 952 (s), 928 (vs), 871 (w), 853 (s), 818 (m), 752 (m), 719 (m), 707 (m), 666 (m), 609 (m), 583 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 456 (60)  $[\text{M}]^+$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(sal<sup>OCH<sub>3</sub></sup>hyph<sup>OCH<sub>3</sub></sup>)] (45)**

Ausbeute: 360 mg (95 %); C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·CH<sub>3</sub>OH (458.27 g/mol) berechnet (%): C 44.55, H 3.96, N 6.11; gefunden (%): C 44.27, H 3.82, N 6.05; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.77 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 3.84 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.88–6.90 (m, 1H; arom. CH), 7.16–7.01 (m, 3H;

arom. CH), 7.32 (m, 1H; arom. CH), 7.99–7.91 (m, 2H; arom. CH), 8.84 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 55.4$  ( $\text{CH}_3$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3$ ), 114.2, 116.7, 119.2, 120.5, 121.2, 122.1, 129.9, 153.5, 153.7 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 154.7 (C=N), 162.3 (Ar–O–Mo), 168.8 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3469$  (sbr), 3217 (w), 3068 (w), 2996 (w), 2952 (w), 2836 (w), 2798 (w), 2579 (w), 1607 (vs), 1583 (w), 1561 (s), 1503 (s), 1485 (w), 1463 (w), 1421 (m), 1376 (m), 1357 (m), 1339 (w), 1315 (m), 1269 (vs), 1246 (m), 1200 (w), 1177 (s), 1125 (w), 1054 (w), 1035 (w), 1024 (m), 1006 (m), 938 (s), 918 (s), 909 (m), 841 (s), 827 (w), 792 (w), 748 (m), 721 (w), 692 (w), 643 (m), 586 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 426 (30)  $[\text{M}]^+$ .

**$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})]$  (46)**

Ausbeute: 300 mg (86 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_7$  (441.20 g/mol) berechnet (%): C 40.83, H 2.51, N 9.52; gefunden (%): C 40.65, H 2.64, N 9.60;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 3.78$  (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 6.91–6.93 (m, 1H; arom. CH), 7.15–7.18 (m, 1H; arom. CH), 7.36–7.37 (m, 1H; arom. CH), 8.22–8.24 (m, 2H; arom. CH), 8.33–8.35 (m, 2H; arom. CH), 8.97 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 55.7$  ( $\text{CH}_3$ ), 117.1, 119.4, 120.2, 122.1, 124.0, 129.2, 136.0, 149.3, 153.6 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 154.0 (C=N), 157.2 (Ar–O–Mo), 167.1 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3107 (w), 3080 (w), 3046 (w), 2962 (w), 2941 (w), 2840 (w), 1610 (m), 1595 (m), 1565 (vs), 1540 (m), 1512 (s), 1483 (m), 1468 (w), 1429 (w), 1406 (w), 1370 (w), 1358 (m), 1339 (vs), 1278 (s), 1242 (m), 1189 (m), 1170 (m), 1130 (w), 1111 (w), 1048 (w), 1030 (m), 1013 (w), 956 (w), 941 (s), 911 (w), 865 (m), 855 (m), 824 (vs), 813 (w), 725 (w), 707 (m), 686 (w), 668 (w), 628 (w), 615 (m), 578 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 441 (100)  $[\text{M}]^+$ .

**$[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})]$  (47)**

Ausbeute: 320 mg (88 %);  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{MoN}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (459.22 g/mol) berechnet (%): C 39.23, H 2.85, N 9.15; gefunden (%): C 39.60, H 3.00, N 8.91;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 3.85$  (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 7.03–7.15 (m, 3H; arom. CH), 7.93–8.05 (m, 2H; arom. CH), 8.30–8.33 (m, 1H; arom. CH), 8.76–8.77 (m, 1H; arom. CH), 9.08 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C}$ -NMR (101 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C):  $\delta = 55.5$  ( $\text{CH}_3$ ), 114.3, 120.1, 120.4, 121.5, 129.1, 130.1, 130.2, 140.9, 154.1 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 162.6 (C=N), 163.9 (Ar–O–Mo), 169.3 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3091 (w), 2944 (w), 2840 (w), 2799 (w), 1610 (vs), 1582 (w), 1560 (m), 1540 (w), 1522 (w), 1496 (s), 1466 (m), 1419 (m), 1373 (m), 1340 (vs), 1317 (w), 1265 (s), 1214 (w), 1174 (s), 1144 (w), 1103 (m), 1047 (w), 1024 (m), 1004 (w), 960 (w), 944 (m), 922 (s), 910 (w), 840 (m), 819 (m), 749 (m), 716 (m), 692 (w), 669 (w), 653 (m), 586 (w)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (EI):  $m/z$  (%) = 441

(50)  $[M]^+$ .

**[MoO<sub>2</sub>(sal<sup>Br</sup>hyph)] (48)**

Ausbeute: 329 mg (95 %); C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>BrMoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (445.08 g/mol) berechnet (%): C 37.78, H 2.04, N 6.29, gefunden (%): C 37.78, H 2.14, N 6.06; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.90–6.96 (m, 1H; arom. CH), 7.48–7.56 (m, 2H; arom. CH), 7.56–7.63 (m, 1H; arom. CH), 7.63–7.69 (m, 1H; arom. CH), 7.95–8.04 (m, 3H; arom. CH), 8.93 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 112.2, 120.8, 122.1, 127.9, 128.7, 129.6, 132.1, 135.7, 136.9 (11 C<sub>arom</sub>), 154.8 (C=N), 158.4 (Ar–O–Mo), 169.1 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3085 (m), 2925 (m), 2852 (m), 2802 (m), 1608 (s), 1542 (s), 1518 (m), 1491 (m), 1463 (m), 1444 (m), 1410 (m), 1366 (m), 1347 (s), 1307 (w), 1261 (s), 1246 (m), 1199 (m), 1177 (w), 1141 (w), 1129 (w), 1081 (w), 1042 (w), 1011 (s), 959 (w), 941 (s), 919 (vs), 905 (m), 880 (w), 824 (m), 818 (m), 785 (w), 725 (w), 713 (m), 704 (m), 687 (m), 664 (m), 607 (m), 569 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 446 (80)  $[M+H]^+$ .

**[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>OH</sup>)] (49)**

Ausbeute: 233 mg (53 %); C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·2CH<sub>3</sub>OH (446.26 g/mol) berechnet (%): C 43.06, H 4.07, N 6.88; gefunden (%): C 43.00, H 3.96, N 6.24; <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.92–7.19 (m, 4H; arom. CH), 7.40–7.65 (m, 2H; arom. CH), 7.65–7.86 (m, 2H; arom. CH), 9.12 (s, 1H; HC=N), 11.38 (s, 1H; OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (50 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 113.1, 116.8, 118.5, 119.3, 119.9, 121.8, 129.0, 134.0, 134.2, 135.1 (10 C<sub>arom</sub>), 156.0 (C=N), 158.5 (Ar–OH), 159.0 (Ar–O–Mo), 169.0 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3392 (sbr), 3061 (w), 3025 (w), 2948 (w), 2846 (w), 2727 (w), 1624 (vs), 1605 (vs), 1556 (s), 1529 (m), 1491 (m), 1478 (s), 1445 (m), 1386 (m), 1350 (s), 1309 (m), 1270 (s), 1255 (s), 1162 (m), 1124 (w), 1096 (w), 1074 (w), 1033 (w), 1012 (m), 960 (m), 942 (vs), 920 (vs), 903 (s), 860 (m), 834 (w), 815 (m), 765 (s), 748 (s), 692 (m), 687 (m), 654 (w), 639 (m), 602 (m), 566 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 382 (40)  $[M]^+$ .

**[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>NH<sub>2</sub></sup>)] (50)**

Ausbeute: 280 mg (69 %); C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>4</sub>·CH<sub>3</sub>OH (413.24 g/mol) berechnet (%): C 43.60, H 3.66, N 10.17; gefunden (%): C 43.36, H 3.64, N 10.03; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 6.53–6.62 (m, 1H; arom. CH), 6.76–6.83 (m, 1H; arom. CH), 6.92–6.97 (m, 1H; arom. CH), 6.99 (s, 2H; NH<sub>2</sub>), 7.03–7.12 (m, 1H; arom. CH), 7.14–7.28 (m, 1H; arom. CH), 7.44–7.61 (m, 1H; arom. CH), 7.61–7.79 (m, 2H; arom. CH), 8.98 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz,

[D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 109.2, 114.8, 115.9, 118.4, 120.2, 121.4, 129.8, 132.5, 133.8, 134.5, 149.3 (11 C<sub>arom</sub>), 154.8 (C=N), 159.1 (Ar–O–Mo), 169.4 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3436 (sbr), 3341 (s), 3264 (m), 3066 (m), 2925 (m), 2852 (m), 2817 (m), 1618 (vs), 1601 (s), 1557 (s), 1525 (m), 1491 (m), 1476 (m), 1443 (m), 1376 (m), 1338 (m), 1326 (m), 1301 (m), 1267 (m), 1244 (m), 1216 (m), 1163 (w), 1154 (m), 1131 (w), 1119 (w), 1079 (w), 1050 (w), 1032 (w), 1018 (m), 956 (w), 938 (s), 909 (s), 898 (vs), 860 (w), 812 (w), 796 (w), 773 (w), 744 (m), 693 (w), 681 (w), 654 (w), 641 (w), 609 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 380 (40) [M-H]<sup>-</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)] (51)**

Ausbeute: 226 mg (62 %); C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (396.21 g/mol) berechnet (%): C 45.47, H 3.05, N 7.07; gefunden (%): C 45.42, H 3.05, N 6.98; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 4.84 (d, <sup>3</sup>J=5.8 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 5.23 (t, <sup>3</sup>J=5.9 Hz, 1H; OH), 6.95–6.98 (m, 1H; arom. CH), 7.04–7.13 (m, 1H; arom. CH), 7.35–7.39 (m, 1H; arom. CH), 7.50–7.60 (m, 2H; arom. CH), 7.70–7.79 (m, 2H; arom. CH), 7.83–7.85 (m, 1H; arom. CH), 8.95 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 61.5 (CH<sub>2</sub>), 118.6, 120.2, 121.6, 126.5, 127.1, 127.5, 129.3, 131.1, 134.3, 135.0, 143.0(11 C<sub>arom</sub>), 156.5 (C=N), 159.4 (Ar–O–Mo), 169.9 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3435 (sbr), 3044 (w), 2922 (w), 1624 (m), 1608 (vs), 1577 (w), 1554 (s), 1514 (m), 1488 (w), 1476 (m), 1442 (m), 1378 (m), 1335 (s), 1297 (w), 1278 (m), 1265 (s), 1240 (m), 1208 (m), 1198 (m), 1158 (w), 1149 (w), 1124 (w), 1094 (w), 1064 (w), 1053 (w), 1033 (w), 1005 (m), 985 (w), 968 (m), 945 (s), 939 (s), 918 (vs), 904 (m), 881 (w), 829 (w), 814 (m), 784 (m), 760 (m), 752 (m), 740 (s), 694 (w), 681 (m), 649 (w), 640 (m), 610 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 395 (10) [M-H]<sup>-</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>(OH)<sub>2</sub></sup>)] (52)**

Ausbeute: 292 mg (74 %); C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>·CH<sub>3</sub>OH (430.22 g/mol) berechnet (%): C 41.88, H 3.25, N 6.38; gefunden (%): C 41.82, H 3.25, N 6.38; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 6.42–6.42 (m, 2H; arom. CH), 6.98–7.00 (m, 1H; arom. CH), 7.11–7.15 (m, 1H; arom. CH), 7.21–7.25 (m, 1H; arom. CH), 7.52–7.65 (m, 1H; arom. CH), 7.72–7.74 (m, 1H; arom. CH), 9.08 (s, 1H; HC=N), 10.61 (s, 2H; 2OH) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 101.4, 107.3, 118.4, 119.9, 122.0, 133.8, 134.3, 135.1 (9 C<sub>arom</sub>), 155.8 (C=N), 158.9 (Ar–O–Mo), 159.1 (Ar–OH), 169.4 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3301 (sbr), 3080 (w), 3026 (w), 2945 (w), 2841 (w), 1639 (vs), 1609 (vs), 1585 (s), 1571 (s), 1558 (vs), 1541 (s), 1481 (s), 1445 (s), 1389 (s), 1353 (m), 1323 (m), 1295 (m), 1272 (s), 1244 (s), 1210 (s), 1163 (s), 1139 (m), 1123 (m), 1078 (m), 1057 (s), 1038 (w), 1012 (s), 966 (m), 961 (m), 944 (vs), 922 (vs), 902 (s), 868 (w),

819 (m), 798 (s), 772 (s), 753 (m), 734 (w), 691 (m), 667 (w), 630 (s), 582 (m), 567 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ;  
MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 397 (10)  $[\text{M-H}]^-$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(salhyhb)] (53)**

Ausbeute: 175 mg (41 %); C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>OH (380.21 g/mol) berechnet (%): C 37.91, H 4.24, N 7.37, gefunden (%): C 37.81, H 4.18, N 7.33; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 1.74 (quint, <sup>3</sup>J=7.0 Hz, 2H; C(10)H<sub>2</sub>), 2.40 (t, <sup>3</sup>J=7.5 Hz, 2H; C(9)H<sub>2</sub>), 3.45 (t, <sup>3</sup>J=6.4 Hz, 2H; C(11)H<sub>2</sub>), 4.53 (s, 1H; OH), 6.90–7.68 (m, 4H; arom. CH); 8.73 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 28.2 (C10), 29.6 (C9), 60.5 (C11), 119.0, 120.6, 121.9, 134.6, 135.2 (5 C<sub>arom</sub>), 155.5 (C=N), 159.7 (Ar–O–Mo), 175.6 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3401 (sbr), 3244 (sbr), 3082 (m), 3050 (m), 2967 (m), 2936 (m), 2886 (m), 2824 (m), 1620 (vs), 1599 (s), 1559 (s), 1543 (s), 1477 (m), 1445 (m), 1420 (m), 1386 (m), 1351 (m), 1325 (m), 1268 (m), 1246 (m), 1215 (w), 1186 (w), 1152 (w), 1122 (w), 1092 (w), 1051 (m), 1040 (m), 1026 (m), 1020 (m), 963 (w), 940 (s), 910 (vs), 818 (m), 775 (m), 763 (m), 672 (w), 641 (m), 581 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 349 (70)  $[\text{M+H}]^+$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(salhyhp)] (54)**

Ausbeute: 304 mg (73 %); C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>OH (394.23 g/mol) berechnet (%): C 39.61, H 4.60, N 7.11, gefunden (%): C 40.10, H 4.74, N 7.13; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 1.41–1.53 (m, 2H; C(11)H<sub>2</sub>), 1.56–1.69 (m, 2H; C(10)H<sub>2</sub>), 2.36 (t, <sup>3</sup>J=7.4 Hz, 2H; C(9)H<sub>2</sub>), 3.38–3.46 (m, 2H; C(12)H<sub>2</sub>), 4.42 (t, <sup>3</sup>J=5.1 Hz, 1H; OH), 6.88–6.94 (m, 1H; arom. CH), 7.01–7.09 (m, 1H; arom. CH), 7.45–7.53 (m, 1H; arom. CH), 7.63–7.70 (m, 1H; arom. CH), 8.74 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 22.3 (C10), 30.6 (C9), 31.8 (C11), 60.2 (C12), 118.4, 120.0, 121.3, 134.0, 134.6 (5 C<sub>arom</sub>), 155.0 (C=N), 159.1 (Ar–O–Mo), 175.0 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3429 (sbr), 3196 (sbr), 2961 (m), 2935 (m), 2878 (m), 2831 (m), 1617 (s), 1600 (s), 1556 (s), 1544 (s), 1476 (m), 1445 (m), 1386 (m), 1348 (m), 1299 (m), 1269 (s), 1245 (m), 1217 (m), 1155 (m), 1123 (w), 1056 (m), 1034 (m), 1001 (w), 976 (w), 941 (s), 912 (vs), 818 (m), 782 (m), 766 (m), 668 (w), 638 (m), 578 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (FAB):  $m/z$  (%) = 363 (50)  $[\text{M+H}]^+$ .

### **[MoO<sub>2</sub>(salhyhh)] (55)**

Ausbeute: 290 mg (72 %); C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·0.5H<sub>2</sub>O·0.5CH<sub>3</sub>OH (401.25 g/mol) berechnet (%): C 40.41, H 4.77, N 6.98, gefunden (%): C 40.51, H 4.61, N 6.85; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 1.28–1.39 (m, 2H; C(12)H<sub>2</sub>), 1.39–1.49 (m, 2H; C(11)H<sub>2</sub>), 1.53–1.66 (m, 2H;

C(10)H<sub>2</sub>), 2.35 (t, <sup>3</sup>J=7.4 Hz, 2H; C(9)H<sub>2</sub>), 3.39 (t, <sup>3</sup>J=6.3 Hz, 2H; C(13)H<sub>2</sub>), 4.36 (s, 1H; OH), 6.86–6.95 (m, 1H; arom. CH), 7.00–7.10 (m, 1H; arom. CH), 7.43–7.55 (m, 1H; arom. CH), 7.61–7.71 (m, 1H; arom. CH), 8.74 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 25.1 (C11), 25.6 (C10), 30.9 (C12), 32.1 (C9), 60.5 (C13), 118.4, 120.0, 121.2, 134.0, 134.5 (5 C<sub>arom</sub>), 154.9 (C=N), 159.1 (Ar–O–Mo), 175.0 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3607 (s), 3306 (sbr), 3059 (m), 3026 (m), 2937 (s), 2887 (m), 2861 (m), 2809 (m), 1616 (vs), 1599 (s), 1557 (s), 1545 (s), 1476 (m), 1442 (s), 1414 (m), 1397 (m), 1368 (m), 1304 (m), 1271 (s), 1242 (m), 1209 (m), 1153 (m), 1121 (w), 1056 (m), 1030 (s), 993 (w), 971 (w), 936 (s), 912 (vs), 814 (m), 779 (m), 739 (w), 641 (m), 598 (s) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB): *m/z* (%) = 377 (40) [M+H]<sup>+</sup>.

### 8.3 Peroxo-Mo<sup>VI</sup>-Komplexe mit N-Salicylidenhydraziden

#### Allgemeine Synthesevorschrift

400 mg des *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexes werden in 20 mL Acetonitril suspendiert und bei 0 °C gerührt. Durch langsame tropfenweise Zugabe von 5 Äquivalenten einer wässrigen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung zu der Suspension erfolgt die Umsetzung zu dem entsprechenden Peroxo-Molybdän-Komplex. Nach etwa 15 Minuten kommt es, begleitet von einem deutlichen Farbwechsel von gelb nach orange, zum Auflösen des Niederschlages und man erhält eine klare Lösung. Anschließend wird die Reaktionslösung noch für weitere 60 Minuten bei 0 °C gerührt und filtriert. Das Filtrat wird zur Kristallisation bei -20 °C stehen gelassen. Die Peroxo-Molybdän-Komplexe werden in hoher Reinheit und in guten Ausbeuten erhalten.

#### [MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph)] (56)

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>MoN<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·CH<sub>3</sub>CN·1.5H<sub>2</sub>O (450.25 g/mol) berechnet (%): C 42.68, H 3.58, N 9.33; gefunden (%): C 42.61, H 3.44, N 9.02; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub>CN, 25 °C): δ = 7.05–7.19 (m, 2H; arom. CH), 7.51–7.72 (m, 5H; arom. CH), 8.15–8.23 (m, 2H; arom. CH), 8.98 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>3</sub>]CH<sub>3</sub>CN, 25 °C): δ = 120.3, 120.3, 122.2, 129.6, 129.8, 130.5, 133.1, 135.1, 138.1, (11 C<sub>arom</sub>); 159.2 (C=N), 162.8 (Ar–O–Mo), 170.7 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3344 (sbr), 3065 (w), 2992 (w), 2931 (w), 2299 (w), 2262 (w), 1611 (vs), 1552 (s), 1536 (m), 1494 (m), 1473 (m), 1446 (m), 1379 (m), 1336 (s), 1304 (m), 1278 (m), 1220 (m), 1172 (w), 1154 (m), 1132 (w), 1126 (w), 1069 (w), 1027 (w), 1002 (w), 967 (s), 913 (s), 857 (w), 816 (w), 788 (w), 760 (m), 702 (m), 695 (m), 668 (w), 663 (w), 629 (w),



608 (m), 578 (m), 556 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; UV/Vis (MeCN):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 262$  (16500), 326 (15000), 421 nm ( $4600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ); MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 399 (50)  $[\text{M}+\text{OH}]^{-}$ , 413 (100)  $[\text{M}+\text{CH}_3\text{O}]^{-}$ .

**[MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph<sup>OH</sup>)] (57)**

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{MoN}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (416.19 g/mol) berechnet (%): C 40.40, H 2.91, N 6.73; gefunden (%): C 40.19, H 2.85, N 6.98;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C):  $\delta = 7.01\text{--}7.19$  (m, 4H; arom. CH), 7.44–7.57 (m, 1H; arom. CH), 7.60–7.77 (m, 2H; arom. CH), 8.10–8.12 (m, 1H; arom. CH), 9.11 (s, 1H; HC=N), 10.89 (s, 1H; OH) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ , 25 °C):  $\delta = 114.2, 117.9, 120.2, 120.4, 120.6, 122.4, 130.7, 135.1, 135.3, 138.4$  (10  $\text{C}_{\text{arom}}$ ); 159.1 (C=N), 160.0 (C–OH), 162.7 (Ar–O–Mo), 170.7 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3369$  (sbr), 3062 (w), 3025 (w), 2934 (w), 1623 (s), 1606 (vs), 1551 (s), 1539 (m), 1507 (w), 1491 (m), 1477 (m), 1445 (m), 1388 (m), 1350 (m), 1312 (w), 1276 (m), 1250 (m), 1221 (m), 1162 (m), 1127 (w), 1095 (w), 1056 (w), 1035 (w), 963 (m), 937 (w), 912 (m), 815 (m), 770 (w), 756 (m), 689 (m), 656 (w), 628 (w), 615 (m), 575 (m), 561 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 397 (30)  $[\text{M-H}]^{-}$ .

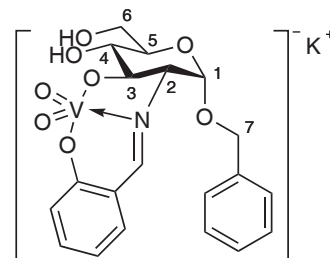
**[MoO(O<sub>2</sub>)(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)] (58)**

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{MoN}_2\text{O}_6$  (412.21 g/mol) berechnet (%): C 43.71, H 2.93, N 6.80; gefunden (%): C 43.72, H 3.08, N 7.11;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_7]\text{DMF}$ , 25 °C):  $\delta = 4.99\text{--}5.13$  (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 5.23 (t,  $^3J=6.0$  Hz, 1H; OH), 7.09–7.18 (m, 2H; arom. CH), 7.44–7.48 (m, 1H; arom. CH), 7.60–7.64 (m, 1H; arom. CH), 7.68–7.74 (m, 1H; arom. CH), 7.79–7.90 (m, 2H; arom. CH), 8.05–8.07 (m, 1H; arom. CH), 9.28 (s, 1H; HC=N) ppm;  $^{13}\text{C-NMR}$  (101 MHz,  $[\text{D}_7]\text{DMF}$ , 25 °C):  $\delta = 62.8$  ( $\text{CH}_2$ ); 119.6, 120.1, 121.0, 127.0, 127.9, 128.0, 130.2, 131.5, 134.7, 137.1, 143.8 (11  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 158.2 (C=N), 162.6 (Ar–O–Mo), 170.9 (C–O–Mo) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu} = 3435$  (sbr), 3209 (w), 3104 (w), 3067 (w), 2947 (w), 2930 (w), 2853 (w), 2776 (w), 1605 (vs), 1549 (s), 1528 (m), 1488 (w), 1474 (w), 1441 (m), 1379 (w), 1341 (m), 1277 (m), 1249 (w), 1220 (w), 1205 (w), 1158 (m), 998 (w), 970 (m), 956 (s), 913 (s), 817 (w), 784 (w), 774 (w), 756 (m), 740 (m), 708 (w), 694 (w), 680 (w), 632 (w), 616 (w), 581 (m), 560 (m)  $\text{cm}^{-1}$ ; MS (ESI pos.):  $m/z$  (%) = 413 (20)  $[\text{M}+\text{H}]^{+}$ , 435 (100)  $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$ .

## 8.4 V<sup>V</sup>-Komplexe mit Schiff-Basen des Amino-substituierten $\alpha$ -D-glucopyranosid

### K[VO<sub>2</sub>(SalGlc)] (59)

H<sub>2</sub>SalGlc (**18**, 250 mg, 0.67 mmol) und VO(acac)<sub>2</sub> (242 mg, 0.91 mmol) werden in Methanol (25 mL) suspendiert und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die klare, braune Lösung mit Kaliumhydroxid (51 mg, 0.91 mmol, in 1 mL Methanol) versetzt, wobei sich ein hellgelber, flockiger Niederschlag abscheidet. Die Reaktionslösung wird filtriert und der Rückstand getrocknet.

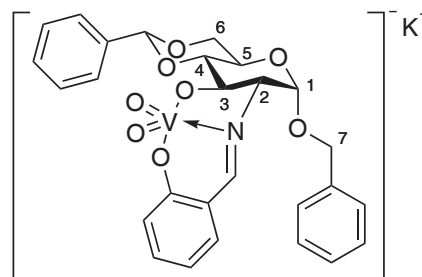


Ausbeute: 189.8 mg (55 %); C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>KNO<sub>8</sub>V·H<sub>2</sub>O (511.44 g/mol) berechnet (%): C 46.97, H 4.53, N 2.74; gefunden (%): C 47.90, H 4.45, N 2.53; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.20–3.30 (m, 2H; H2 und H4), 3.48–3.60 (m, 2H; H5 und H6a), 3.75 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6b,6a</sub>=5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6b,5</sub>=9.6 Hz, 1H; H6b), 4.02–4.12 (m, 1H; H3), 4.55 (t, <sup>3</sup>J=5.5 Hz, 1H; OH6), 4.64 und 4.76 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.6 Hz, 2H; H7aH7b), 5.09 (s br, 1H; OH4), 5.60 (s br, 1H; H1), 6.56–6.75 (m, 2H; arom. CH), 7.13–7.49 (m, 7H; arom. CH), 8.32 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 60.9 (C6), 68.1 (C7), 70.2 (C2), 72.9 (C4), 74.3 (C5), 78.6 (C3), 95.6 (C1), 115.1, 120.2, 120.9, 127.6, 128.2, 132.7, 133.2, 137.6 (11 C<sub>arom</sub>), 162.6 (Ar–O–V), 166.1 (C=N) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = -534.8 ( $\Delta\nu$ =1200 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3429 (sbr), 3264 (s), 3053 (m), 2900 (m), 1638 (s), 1602 (m), 1549 (m), 1474 (w), 1451 (m), 1392 (w), 1382 (w), 1319 (w), 1296 (m), 1210 (w), 1150 (m), 1110 (m), 1072 (m), 1051 (m), 1040 (m), 1024 (m), 1014 (m), 993 (m), 979 (w), 935 (vs), 909 (vs), 890 (m), 767 (m), 750 (w), 741 (w), 705 (m), 622 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.):  $m/z$  (%) = 454 (100) [M-K]<sup>-</sup>.

**K[VO<sub>2</sub>(SalGlc<sup>46Bn</sup>)] (60)**

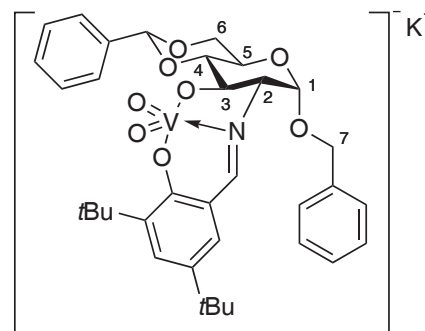
H<sub>2</sub>SalGlc<sup>46Bn</sup> (**20**, 300 mg, 0.65 mmol) und VO(acac)<sub>2</sub> (172 mg, 0.65 mmol) werden in Methanol (60 mL) suspendiert und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Die orangefarbene Lösung wird mit Kaliumhydroxid (36 mg, 0.65 mmol, in Methanol 5 mL) versetzt und für 3 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Durch Umfällen mit Methanol erhält man das Produkt als leicht gelblichen amorphen Feststoff.

Ausbeute: 255 mg (64 %); C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>KNO<sub>8</sub>V·CH<sub>3</sub>OH (613.57 g/mol) berechnet (%): C 54.81, H 4.76, N 2.28 gefunden (%): C 54.05, H 4.46, N 2.29; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.36–3.43 (m, 1H; H2), 3.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>av</sub>=8.8 Hz, 1H; H4), 3.70–3.86 (m, 2H; H5 und H6a), 4.17–4.31 (m, 2H; H3 und H6e), 4.70 und 4.79(2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.6 Hz, 2H; H7aH7b), 5.63 (s, 1H; OCH–Ph), 5.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=2.5 Hz, 1H; H1), 6.61–6.72 (m, 2H; arom. CH), 7.19–7.53 (m, 12H; arom. CH), 8.36 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 63.8 (C5), 68.0 (C6), 68.9 (C7), 70.8 (C2), 75.3 (C3), 84.3 (C4), 97.1 (C1), 100.6 (OCH–Ph), 115.1, 120.3, 120.8, 126.2, 127.8, 127.9, 128.3, 128.3, 128.6, 132.7, 133.3, 137.4, 137.9 (17 C<sub>arom</sub>), 162.9 (Ar–O–V), 166.2 (C=N) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -536.7(Δν=1200 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (sbr), 3063 (w), 3032 (m), 2922 (m), 2852 (w), 1633 (vs), 1600 (m), 1547 (m), 1472 (m), 1453 (s), 1387 (m), 1318 (m), 1211 (m), 1177 (w), 1152 (m), 1118 (s), 1097 (s), 1063 (s), 1023 (vs), 1000 (m), 975 (m), 962 (m), 912 (vs), 825 (w), 761 (m), 743 (m), 698 (m), 643 (m), 626 (m), 617 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): *m/z* (%) = 542 (20) [M-K]<sup>-</sup>.



**K[VO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (61)**

H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup> (**21**, 250 mg, 0.44 mmol) und Kaliumvanadat (60.9 mg, 0.44 mmol) werden in Methanol (17 mL) suspendiert und in der Mikrowelle (145 °C 35 Minuten) zur Reaktion gebracht. Die braune Lösung wird filtriert und das Lösungsmittelvolumen auf etwa 5 mL reduziert. Danach wird die Suspension filtriert und der Rückstand mit wenig Methanol gewaschen und getrocknet und man erhält das Produkt als leicht gelblichen amorphen Feststoff.

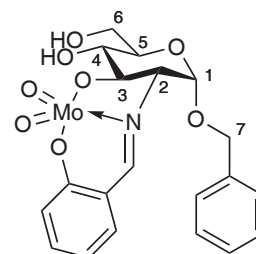


Ausbeute: 159 mg (48 %); C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>KNO<sub>8</sub>V·2CH<sub>3</sub>OH (757.83 g/mol) berechnet (%): C 58.64, H 6.52, N 1.85; gefunden (%): C 58.86, H 6.25, N 1.86; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 1.29 (s, 9H; *t*-Bu), 1.35 (s, 9H; *t*-Bu), 3.35–3.37 (m, 1H; H2), 3.62 (t, <sup>3</sup>J<sub>av</sub>=8.5 Hz, 1H; H4), 3.72–3.87 (m, 2H; H5 und H6a), 4.14–4.30 (m, 2H; H3 und H6e), 4.71 und 4.79 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.6 Hz, 2H; H7aH7b), 5.64 (s, 1H; OOH–Ph), 5.74 (s, 1H; H1), 7.01–7.05 (m, 1H; arom. CH), 7.53–7.26 (m, 11H; arom. CH), 8.33 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 29.5 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 31.3 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 33.5 (C(*t*-Bu)), 34.8 (C(*t*-Bu)), 63.8 (C5), 68.1 (C6), 68.7 (C7), 70.7 (C2), 75.0 (C3), 84.5 (C4), 97.1 (C1), 100.7 (OOH–Ph), 119.9, 126.2, 126.4, 127.0, 127.8, 127.9, 128.2, 128.5, 128.6, 135.9, 137.4, 137.9, 138.6 (17 C<sub>arom</sub>), 163.3 (Ar–O–V), 163.5 (C=N) ppm; <sup>51</sup>V-NMR (105 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = -539.5 (Δν=1250 Hz) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3421 (sbr), 3033 (w), 2960 (s), 2907 (m), 2867 (m), 1636 (vs), 1540 (m), 1457 (m), 1440 (m), 1387 (m), 1361 (m), 1319 (m), 1256 (m), 1175 (m), 1119 (m), 1097 (s), 1069 (s), 1026 (s), 907 (vs), 750 (m), 700 (s) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI neg.): *m/z* (%) = 654 (100) [M–K]<sup>–</sup>.

## 8.5 Mo<sup>VI</sup>-Komplexe mit Schiff-Basen des Amino-substituierten $\alpha$ -D-glucopyranosid

### [MoO<sub>2</sub>(SalGlc)] (62)

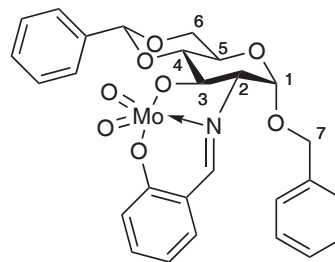
H<sub>2</sub>SalGlc (**18**, 250 mg, 0.67 mmol) und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (298 mg, 0.91 mmol) werden in Methanol (25 mL) suspendiert und 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Suspension filtriert und das Filtrat wird zum Ausfällen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach wenigen Tagen kann ein gräulich amorpher Feststoff isoliert werden, der als das Produkt identifiziert werden kann.



Ausbeute: 159.5 mg (45 %); C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>MoNO<sub>8</sub>·2H<sub>2</sub>O (535.35 g/mol) berechnet (%): C 44.87, H 4.71, N 2.62; gefunden (%): C 44.43, H 4.66, N 2.45; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 3.38–3.66 (m, 4H; H2, H4 H5 und H6a), 3.75 (dd, <sup>2</sup>J<sub>6b,6a</sub>=5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>6b,5</sub>=10.8 Hz, 1H; H6b), 4.13–4.27 (m, 1H; H3), 4.63 (t, <sup>3</sup>J=5.6 Hz, 1H; OH6), 4.69 und 4.77 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.5 Hz, 2H; H7aH7b), 5.41 (d, <sup>3</sup>J=5.6 Hz=5.9 Hz, 1H; OH4), 5.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=2.5 Hz, 1H; H1), 6.83–6.94 (m, 1H; arom. CH), 6.94–7.05 (m, 1H; arom. CH), 7.26–7.55 (m, 7H; arom. CH), 8.45 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C):  $\delta$  = 60.3 (C6), 68.4 (C7), 68.4 (C2), 71.4 (C4), 74.2 (C5), 83.4 (C3), 95.3 (C1), 119.2, 119.4, 121.1, 127.8, 128.2, 128.3, 133.8, 134.6, 137.4 (11 C<sub>arom</sub>), 161.1 (Ar–O–V), 162.0 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3429 (sbr), 2924 (m), 1640 (vs), 1602 (s), 1558 (m), 1476 (m), 1451 (s), 1395 (w), 1356 (w), 1318 (m), 1282 (s), 1253 (m), 1212 (m), 1153 (m), 1122 (m), 1053 (vs), 1025 (vs), 936 (s), 916 (s), 828 (m), 761 (m), 738 (m), 700 (m), 668 (s), 633 (s) cm<sup>-1</sup>; MS (ESI pos.): *m/z* (%) = 524 (100) [M+Na]<sup>+</sup>, 556 (40) [M+Na+MeOH]<sup>+</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(SalGlc<sup>46Bn</sup>)] (63)**

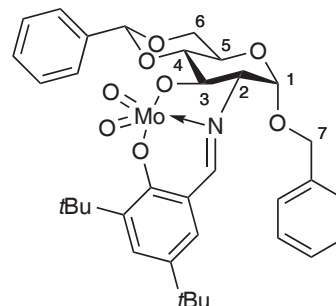
H<sub>2</sub>SalGlc<sup>46Bn</sup> (**20**, 300 mg, 0.65 mmol) und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (212 mg, 0.65 mmol) werden in Methanol (60 mL) suspendiert und 3 Stunden bei 50 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und das Filtrat vollständig eingeeengt. Der erhaltene hellgelbe amorphe Feststoff wird als Produkt identifiziert.



Ausbeute: 344 mg (85 %); C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>MoNO<sub>8</sub>·CH<sub>3</sub>OH (619.47 g/mol) berechnet (%): C 54.29, H 4.72, N 2.26; gefunden (%): C 54.19, H 4.75, N 2.05; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 3.61–3.73 (m, 1H; H2), 3.75–3.92 (m, 3H; H4, H5 und H6a), 4.21–4.35 (m, 2H; H3 und H6e), 4.75 und 4.83 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.5 Hz, 2H; H7aH7b), 5.71 (s, 1H; OOH–Ph), 5.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=2.7 Hz, 1H; H1), 6.86–6.95 (m, 1H; arom. CH), 6.97–7.06 (m, 1H; arom. CH), 7.29–7.56 (m, 12H; arom. CH), 8.47 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 63.7 (C5), 67.7 (C6), 68.9 (C7), 69.1 (C2), 79.5 (C3), 82.4 (C4), 96.7 (C1), 100.6 (OOH–Ph), 119.2, 119.6, 120.9, 126.2, 127.9, 128.0, 128.4, 128.9, 133.9, 134.8, 137.2, 137.4 (17 C<sub>arom</sub>), 160.9 (Ar–O–Mo), 162.4 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3430 (sbr), 3064 (m), 3033 (m), 2910 (m), 2868 (m), 1640 (vs), 1602 (s), 1557 (m), 1521 (w), 1497 (w), 1476 (m), 1450 (s), 1382 (m), 1310 (m), 1283 (s), 1253 (m), 1211 (m), 1178 (m), 1153 (m), 1120 (s), 1097 (vs), 1052 (vs), 1025 (vs), 1001 (s), 937 (s), 915 (vs), 829 (m), 759 (s), 738 (m), 699 (s), 675 (m), 652 (m), 632 (s), 600 (w) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB): *m/z* (%) = 590 (40) [M+H]<sup>+</sup>.

**[MoO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (64)**

H<sub>2</sub>Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup> (**21**, 300 mg, 0.52 mmol) und MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (170.5 mg, 0.52 mmol) werden in Methanol (60 mL) suspendiert und für 24 Stunden bei 50 °C zur Reaktion gebracht. Danach filtriert man das Reaktionsgemisch. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand unter Hochvakuum getrocknet. Der leicht gelblich amorphe Feststoff wird als Produkt identifiziert.



Ausbeute: 321 mg (81 %); C<sub>35</sub>H<sub>41</sub>MoNO<sub>8</sub>·2CH<sub>3</sub>OH (763.73 g/mol) berechnet (%): C 58.19, H 6.47, N 1.83; gefunden (%): C 58.15, H 6.37, N 1.76; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 1.32 (s, 9H; *t*-Bu), 1.36 (s, 9H; *t*-Bu), 3.60–3.70 (m, 1H; H<sub>2</sub>), 3.75–3.95 (m, 3H; H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub> und H<sub>6a</sub>), 4.20–4.36 (m, 2H; H<sub>3</sub> und H<sub>6e</sub>), 4.75 und 4.83 (2d, <sup>2</sup>J<sub>7a,7b</sub>=11.4 Hz, 2H; H<sub>7a</sub>H<sub>7b</sub>), 5.72 (s, 1H; OOC–Ph), 5.87 (d, <sup>3</sup>J<sub>12</sub>=2.9 Hz, 1H; H<sub>1</sub>), 7.30–7.52 (m, 12H; arom. CH), 8.49 (s, 1H; HC=N) ppm; <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO, 25 °C): δ = 29.5 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 31.1 (CH<sub>3</sub>(*t*-Bu)), 33.9 (C(*t*-Bu)), 34.8 (C(*t*-Bu)), 63.7 (C<sub>5</sub>), 67.7 (C<sub>6</sub>), 68.7 (C<sub>7</sub>), 69.1 (C<sub>2</sub>), 79.0 (C<sub>3</sub>), 82.5 (C<sub>4</sub>), 96.8 (C<sub>1</sub>), 100.6 (OOC–Ph), 120.7, 128.0, 128.0, 128.2, 128.3, 128.5, 128.8, 128.9, 137.2, 137.4, 138.0, 140.9 (17 C<sub>arom</sub>), 158.1 (Ar–O–Mo), 163.2 (C=N) ppm; IR(KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3424 (sbr), 3065 (m), 3033 (m), 2959 (vs), 2906 (s), 2870 (s), 1641 (vs), 1561 (m), 1497 (w), 1454 (m), 1440 (m), 1415 (m), 1381 (m), 1362 (m), 1315 (m), 1297 (m), 1274 (s), 1252 (vs), 1230 (m), 1210 (m), 1179 (m), 1155 (m), 1119 (s), 1098 (vs), 1055 (vs), 1027 (vs), 1003 (s), 917 (vs), 853 (s), 820 (w), 773 (m), 757 (m), 699 (s), 677 (m), 651 (s), 611 (m) cm<sup>-1</sup>; MS (FAB): *m/z* (%) = 701 (70) [M+H]<sup>+</sup>.





## 9 Sulfoxidationskatalyse

### 9.1 Vorschrift bei Verwendung von cis-Dioxo-Metall-Komplexen

Der Katalysator (0.001 M) wird mit Phenylmethyldisulfid (0.1 M) und dem internen Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB, 0.1 M) in 50 mL einer Dichlormethan/Methanol-Mischung (7/3)\* gelöst und auf 10 °C † gekühlt. Durch tropfenweise Zugabe einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (0.125 M, 35% w/w) wird die Katalyse gestartet. Ein Aliquot (2 mL) der Reaktionslösung wird mit 5 mL einer Natriumsulfit Stammlösung (0.1 M) gequenchet und anschließend drei mal mit jeweils 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockne eingengt und der Rückstand in deuteriertem Chloroform (0.6 mL) aufgenommen. Der Reaktionsverlauf der Katalyse kann mit Hilfe des Integrationsverhältnisses von Produkt zu internem Standard mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

### 9.2 Vorschrift bei Verwendung von in situ generierten Katalysatoren

VO(acac)<sub>2</sub> oder MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> (0.001 M) wird zunächst mit einem Äquivalent des Liganden (0.001 M) in Dichlormethan (50 mL) gelöst und anschließend für 30 Minuten bei 0 °C gerührt. Anschließend wird zu der Katalysatorlösung Phenylmethyldisulfid (0.1 M) und der interne Standard 1,3,5-Trimethoxybenzol (TMB, 0.1 M) zugegeben. Durch tropfenweise Zugabe einer wässrigen Wasserstoffperoxid-Lösung (0.125 M, 35% w/w) wird die Katalyse gestartet. Ein Aliquot (2 mL) der Reaktionslösung wird mit 5 mL einer Natriumsulfit Stammlösung (0.1 M) gequenchet und anschließend drei mal mit jeweils 5 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden bis zur Trockene eingengt und der Rückstand in deuteriertem Chloroform (0.6 mL) aufgenommen\*. Der Reaktionsverlauf der Katalyse kann

---

\*Dichlormethan für Katalysen der Komplexe K[VO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (**61**) und [MoO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (**64**) verwendet.

†Katalysetemperatur 0 °C für Katalysen der Komplexe K[VO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (**61**) und [MoO<sub>2</sub>(Sal<sup>tBu</sup>Glc<sup>46Bn</sup>)] (**64**).

mit Hilfe des Integrationsverhältnisses von Produkt zu internem Standard (TMB) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie bestimmt werden.

### 9.3 Vorschrift zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses (*ee*)

Der Enantiomerenüberschuss (*ee*) kann mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie durch Verwendung eines chiralen Lanthanoid-Hilfsreagens bestimmt werden. Als chirales Verschiebungsreagens wird tris[3-(Heptafluoropropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium(III) ( $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ ) im Stoffmengenverhältnis 3:1 zum Sulfoxid eingesetzt. Hierzu wird  $\text{Eu}(\text{hfc})_3$  (20 mg, 0.0167 mmol) eingewogen und ein Aliquot der in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Probe zugegeben, das 0.0057 mmol Sulfoxid entspricht. Die Menge des zu pipettierenden Aliquotes errechnet sich anteilig aus dem zuvor bestimmten Umsatz an Sulfoxid, unter der Annahme, dass sich in dem gequenchten Aliquot (siehe vorherige Vorschrift \*) maximal 0.2 mmol Sulfoxid befinden (bei 100% Umsatz). Danach wird die Probe auf ca. 0.6 mL mit  $\text{CDCl}_3$  aufgefüllt.

## Literaturverzeichnis

- [1] D. R. Light, D. J. Waxman, C. Walsh, *Biochemistry* **1982**, *21*, 2490–2498.
- [2] G. Carrea, B. Redigolo, S. Riva, S. Colonna, N. Gaggero, E. Battistel, D. Bianchi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 1063–1068.
- [3] D. R. Morris, L. P. Hager, *J. Biol. Chem.* **1966**, *241*, 1763–1768.
- [4] S.-i. Ozaki, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7056–7064.
- [5] S. Colonna, N. Gaggero, G. Carrea, P. Pasta, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9103–9104.
- [6] K. Lee, J. M. Brand, D. T. Gibson, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1995**, *212*, 9–15.
- [7] V. P. Miller, G. D. DePillis, J. C. Ferrer, A. G. Mauk, P. R. Ortiz de Montellano, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 8936–8942.
- [8] M. P. J. van Deurzen, F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 13183–13220.
- [9] H. Vilter, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 1387–1390.
- [10] A. Messerschmidt, R. Wever, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1996**, *93*, 392–396.
- [11] A. Messerschmidt, L. Prade, R. Wever, *Biol. Chem.* **1997**, *378*, 309–315.
- [12] J. Van Schijndel, P. Barnett, J. Roelse, E. Vollenbroek, R. Wever, *Eur. J. Biochem.* **1994**, *225*, 151–157.
- [13] C. Slebodnick, B. Hamstra, V. Pecoraro in *Metal Sites in Proteins and Models*, Vol. 89, **1997**, pp. 51–108.
- [14] W. Hemrika, R. Renirie, S. Macedo-Ribeiro, A. Messerschmidt, R. Wever, *J. Biol. Chem.* **1999**, *274*, 23820–23827.
- [15] R. Renirie, W. Hemrika, R. Wever, *J. Biol. Chem.* **2000**, *275*, 11650–11657.
- [16] M. Andersson, A. Willetts, S. Allenmark, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8455–8458.

- [17] H. ten Brink, A. Tuynman, H. Dekker, W. Hemrika, Y. Izumi, T. Oshiro, H. Schoemaker, R. Wever, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6780–6784.
- [18] H. ten Brink, H. Holland, H. Schoemaker, H. van Lingen, R. Wever, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4563–4572.
- [19] H. ten Brink, H. Schoemaker, R. Wever, *Eur. J. Biochem.* **2001**, *268*, 132–138.
- [20] M. Weyand, H.-J. Hecht, M. Kieß, M.-F. Liaud, H. Vilter, D. Schomburg, *J. Mol. Biol.* **1999**, *293*, 595–611.
- [21] M. A. Andersson, S. G. Allenmark, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 15293–15304.
- [22] P. Pitchen, E. Dunach, M. N. Deshmukh, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 8188–8193.
- [23] F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* **1984**, 325–326.
- [24] N. Komatsu, Y. Nishibayashi, T. Sugita, S. Uemura, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5391–5394.
- [25] N. Komatsu, M. Hashizume, T. Sugita, S. Uemura, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4529–4533.
- [26] M. I. Donnoli, S. Superchi, C. Rosini, *The Journal of Organic Chemistry* **1998**, *63*, 9392–9395.
- [27] Y. Yamanoi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8560–8564.
- [28] M. T. Reetz, C. Merk, G. Naberfeld, J. Rudolph, N. Griebenow, R. Goddard, *Tetrahedron Letters* **1997**, *38*, 5273–5276.
- [29] C. Bolm, O. Dabard, *Synlett* **1999**, 360–362.
- [30] F. Di Furia, G. Licini, G. Modena, R. Motterle, W. A. Nugent, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 5175–5177.
- [31] A. Colombo, G. Marturano, A. Pasini, *Gaz. Chim. Ital.* **1986**, *116*, 891–895.
- [32] M. Palucki, P. Hanson, E. N. Jacobsen, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7111–7114.
- [33] K. Noda, N. Hosoya, K. Yanai, R. Irie, T. Katsuki, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 1887–1890.
- [34] K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Yamashita, T. Katsuki, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 9609–9618.

- [35] J. T. Groves, P. Viski, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3628–3634.
- [36] Y. Naruta, F. Tani, K. Maruyama, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1378–1380.
- [37] K. Bryliakov, E. Talsi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8045–8050.
- [38] J. Legros, C. Bolm, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 5645–5647.
- [39] J. Legros, C. Bolm, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4321–4324.
- [40] K. Nakajima, M. Kojima, J. Fujita, *Chem. Lett.* **1986**, 1483–1486.
- [41] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2640–2642.
- [42] C. Drago, L. Caggiano, R. Jackson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7221–7223.
- [43] P. Kelly, S. E. Lawrence, A. R. Maguire, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 4500–4509.
- [44] N. N. Karpyshev, O. D. Yakovleva, E. P. Talsi, K. P. Bryliakov, O. V. Tolstikova, A. G. Tolstikov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *157*, 91–95.
- [45] A. Gao, M. Wang, D. Wang, L. Zhang, H. Liu, W. Tian, L. Sun, *Chin. J. Catal.* **2006**, *27*, 743–748.
- [46] H. Liu, M. Wang, Y. Wang, R. Yin, W. Tian, L. Sun, *Appl. Organomet. Chem.* **2008**, *22*, 253–257.
- [47] Q. Zeng, H. Wang, T. Wang, Y. Cai, W. Weng, Y. Zhao, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1933–1936.
- [48] A. H. Vetter, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1741 – 1744.
- [49] C. Ohta, H. Shimizu, A. Kondo, T. Katsuki, *Synlett* **2002**, 161–163.
- [50] M. Cucciolito, R. Del Litto, G. Roviello, F. Ruffo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *236*, 176–181.
- [51] S. A. Blum, R. G. Bergman, J. A. Ellman, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 150–155.
- [52] C. Bolm, F. Bienewald, *Synlett* **1998**, 1327–1328.
- [53] K. P. Bryliakov, N. N. Karpyshev, S. A. Fominsky, A. G. Tolstikov, E. P. Talsi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *171*, 73–80.
- [54] D. Balcells, F. Maseras, G. Ujaque, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3624–3634.

- [55] T. S. Smith, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 6754–6760.
- [56] I. Lippold, J. Becher, D. Klemm, W. Plass, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *299*, 12–17.
- [57] M. Mancka, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**.
- [58] G. Santoni, G. Licini, D. Rehder, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4700–4708.
- [59] I. Lippold, K. Vlay, H. Görls, W. Plass, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 480–486.
- [60] W. Plass, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 205–212.
- [61] A. Pohlmann, S. Nica, T. K. K. Luong, W. Plass, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 289–292.
- [62] S. Nica, A. Pohlmann, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2032–2036.
- [63] J. Becher, I. Seidel, W. Plass, D. Klemm, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 5675–5681.
- [64] I. Lippold, H. Goerls, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1487–1491.
- [65] M. Mancka, W. Plass, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 677–680.
- [66] R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, H. Mayer-Figge, W. Sheldrick, *Dalton Trans.* **2002**, 4434–4439.
- [67] W. Banske, E. Ludwig, U. Schilde, E. Uhlemann, F. Weller, A. Lehmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1275–1281.
- [68] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sánchez, A. Corma, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *211*, 227–235.
- [69] A. Basak, A. U. Barlan, H. Yamamoto, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 508–511.
- [70] R. Debel, A. Buchholz, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2291–2298.
- [71] A. P. da Costa, P. M. Reis, C. Gamelas, C. C. Romão, B. Royo, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 1915–1921.
- [72] C. Karunakaran, R. Venkataramanan, *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 236–239.
- [73] S. Choi, J.-D. Yang, M. Ji, H. Choi, M. Kee, K.-H. Ahn, S.-H. Byeon, W. Baik, S. Koo, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 8192–8198.
- [74] R. S. Drago, D. S. Burns, *J. Catal.* **1997**, *166*, 377–379.

- [75] P. S. Raghavan, V. Ramaswamy, T. T. Upadhyaya, A. Sudalai, A. V. Ramaswamy, S. Sivasanker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *122*, 75–80.
- [76] H. Mimoun, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 734–750.
- [77] S. Campestrini, V. Conte, F. Di Furia, G. Modena, O. Bortolini, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5721–5724.
- [78] W. Adam, D. Golsch, J. Sundermeyer, G. Wahl, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1177–1182.
- [79] F. Batigaglia, M. Zaldini-Hernandes, A. G. Ferreira, I. Malvestiti, Q. B. Cass, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9669–9676.
- [80] S. K. Maiti, A. Malik, R. Bhattacharyya, *Inorg. Chem. Comm.* **2004**, *7*, 823–828.
- [81] S. K. Maiti, S. Banerjee, A. K. Mukherjee, K. M. A. Malik, R. Bhattacharyya, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 5.
- [82] N. Gharah, S. Chakraborty, A. K. Mukherjee, R. Bhattacharyya, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1089–1100.
- [83] F. R. Sensato, R. Custodio, E. Longo, V. S. Safont, J. Andres, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 5870–5874.
- [84] F. R. Sensato, R. Custodio, E. Longo, V. S. Safont, J. Andres, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2406–2415.
- [85] W. Plass, A. Pohlmann, H.-P. Yozgatli, *J. Inorg. Biochem.* **2000**, *80*, 181–183.
- [86] W. Plass, H. Yozgatli, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 65–70.
- [87] Z. Ying-Li, X. Xue-Xiang, W. Xin, *Polyhedron* **1992**, *11*, 415–418.
- [88] X. Wang, X. Zhang, H. Liu, *J. Coord. Chem.* **1994**, *33*, 223–228.
- [89] X. Wang, X. M. Zhang, H. X. Liu, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2611–2614.
- [90] W. Banske, J. Fliegner, S. Sawusch, U. Schilde, E. Uhlemann, *Z. Naturforsch. B: Chem. Sci.* **1998**, *53*, 689–693.
- [91] R. Dinda, P. Sengupta, S. Ghosh, W. Sheldrick, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 363–369.
- [92] C. Zhang, G. Rheinwald, V. Lozan, B. Wu, P. Lassahn, H. Lang, C. Janiak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1259–1268.

- [93] R. Dinda, S. Ghosh, L. R. Falvello, M. Tomás, T. C. Mak, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2375–2382.
- [94] S. Gupta, A. K. Barik, S. Pal, A. Hazra, S. Roy, R. J. Butcher, S. K. Kar, *Polyhedron* **2007**, *26*, 133–141.
- [95] M. Sutradhar, G. Mukherjee, M. Drew, S. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5150–5161.
- [96] A. Addison, T. Rao, J. Reedijk, J. Vanrijn, G. Veerschoor, *Dalton Trans.* **1984**, 1349–1356.
- [97] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1737–1738.
- [98] W. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696–705.
- [99] G. Wahl, D. Kleinhenz, A. Schorm, J. Sundermeyer, R. Stowasser, C. Rummey, G. Bringmann, C. Fickert, W. Kiefer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3237–3251.
- [100] M. Jia, W. Thiel, *Chem. Commun.* **2002**, 2392–2393.
- [101] M. Hinner, M. Grosche, E. Herdtweck, W. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2251–2257.
- [102] B. Meunier, *Metal-Oxo and Metal-Peroxo Species in Catalytic Oxidations*, Springer, Berlin, **2000**.
- [103] B. Tamami, H. Yeganeh, *Eur. Polym. J.* **1999**, *35*, 1445–1450.
- [104] J. Bregeault, *Dalton Trans.* **2003**, 3289–3302.
- [105] A. J. Burke, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 170–175.
- [106] M. Tarafder, A. Khan, *Polyhedron* **1987**, *6*, 275–279.
- [107] A. Dengel, W. Griffith, R. Powell, A. Skapski, *Dalton Trans.* **1987**, 991–995.
- [108] C. Djordjevic, B. Puryear, N. Vuletic, C. Abelt, S. Sheffield, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2926–2932.
- [109] H. Glas, M. Spiegler, W. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 275–281.
- [110] C. Djordjevic, N. Vuletic, B. Jacobs, M. LeeRenslo, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1798–1805.
- [111] Y.-H. Lu, Y.-W. Lu, C.-L. Wu, Q. Shao, X.-L. Chen, R. N. B. Bimbong, *Spectrochim. Acta Part A* **2006**, *65*, 695–701.



- [112] W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 997–1005.
- [113] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 431–458.
- [114] G. E. Meister, A. Butler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3269–3275.
- [115] M. Dickman, M. Pope, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 569–584.
- [116] V. Conte, F. D. Furia, S. Moro, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8609–8612.
- [117] A. Pohlmann, *Dissertation*, Universität Siegen, **2002**.
- [118] A. Burkhardt, *Dissertation*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2008**.
- [119] A. Burkhardt, E. T. Spielberg, H. Goerls, W. Plass, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2485–2493.
- [120] A. Burkhardt, A. Buchholz, H. Goerls, W. Plass, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, O2994–O2996.
- [121] A. Burkhardt, A. Buchholz, H. Goerls, W. Plass, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3400–3406.
- [122] J. Legros, J. Dehli, C. Bolm, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2005**, *347*, 19–31.
- [123] M. Delamare, S. Belot, J.-C. Caille, F. Martinet, H. B. Kagan, V. Henryon, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 1702–1704.
- [124] C. Bolm, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 245–256.
- [125] M. Kissane, D. Lynch, J. Chopra, S. E. Lawrence, A. R. Maguire, *Tetrahedron: Asymmetry* **2008**, *19*, 1256–1273.
- [126] P. Suresh, S. Srimurugan, B. Babu, H. N. Pati, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 2820–2827.
- [127] S. Colonna, A. Manfredi, M. Spadoni, L. Casella, M. Gullotti, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1987**, 71–73.
- [128] K. Nakajima, M. Kojima, K. Toriumi, K. Saito, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, *62*, 760–767.
- [129] M. Ebel, D. Rehder, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7083–7090.



# Anhang



# Angaben zu Kristallstrukturuntersuchungen

**Tabelle 9.1:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})]$  **32**.

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{KN}_2\text{O}_5\text{V}$
Molmasse [g/mol]	390.31
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.05 x 0.04
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pccn</i>
a [pm]	1542.04(4)
b [pm]	3057.64(7)
c [pm]	660.900(10)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	90.00
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	3.11615(12)
Z	8
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.664
F(000)	1584
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.932
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.40 bis 27.50
Indexgrenzen	$-19 \leq h \leq 20, -39 \leq k \leq 39, -7 \leq l \leq 8$
gemessene Reflexe	3582
unabhängige Reflexe	2288 ( $R_{int} = 0.0974$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.011
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0450$ ; $wR2 = 0.0977$

**Tabelle 9.2:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $\text{K}[\text{VO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{NO}_2})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  **37**.

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{KN}_3\text{O}_8\text{V}$
Molmasse [g/mol]	453.32
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	819.47(2)
b [pm]	745.18(2)
c [pm]	2794.97(5)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	94.369(2)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.70180(7)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.769
F(000)	920
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.881
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.79 bis 27.48
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -9 \leq k \leq 6, -34 \leq l \leq 36$
gemessene Reflexe	3898
unabhängige Reflexe	2882 ( $R_{int} = 0.0974$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.015
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0386$ ; $wR2 = 0.0870$

**Tabelle 9.3:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{NO}_2}\text{hyph})(\text{MeOH})]$  **40**

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	443.22
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	797.66(4)
b [pm]	955.30(4)
c [pm]	1052.34(4)
$\alpha$ [°]	83.551(2)
$\beta$ [°]	88.914(2)
$\gamma$ [°]	89.158(3)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	0.79661(6)
Z	2
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.848
F(000)	444
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.870
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.15 bis 27.44
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	3600
unabhängige Reflexe	3237 ( $R_{int} = 0.0974$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.056
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0345$ ; $wR2 = 0.0903$

**Tabelle 9.4:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph})(\text{MeOH})]$  41

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_6$
Molmasse [g/mol]	428.25
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	782.43(2)
b [pm]	942.81(2)
c [pm]	2186.74(5)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	91.781(2)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.61234(7)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.764
F(000)	864
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.850
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.60 bis 27.48
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -28 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	3680
unabhängige Reflexe	3012 ( $R_{int} = 0.0402$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.034
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0318$ ; $wR2 = 0.0756$



**Tabelle 9.5:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NO}_2})(\text{MeOH})]$  42

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{MoN}_3\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	443.22
Kristallgröße [cm]	0.04 x 0.04 x 0.04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	1010.57(3)
b [pm]	1276.72(4)
c [pm]	1426.28(5)
$\alpha$ [°]	69.224(2)
$\beta$ [°]	79.572(2)
$\gamma$ [°]	81.762(2)
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	1.68586(9)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.746
F(000)	888
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.823
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.50 bis 27.49
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 11, -15 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	7642
unabhängige Reflexe	5992 ( $R_{\text{int}} = 0.0270$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.016
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0395$ ; $wR2 = 0.0923$

**Tabelle 9.6:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OCH}_3})(\text{MeOH})]$  43

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_6$
Molmasse [g/mol]	428.25
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	722.83(2)
b [pm]	1876.47(5)
c [pm]	1225.62(3)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	98.617(2)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	1.64363(7)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.731
F(000)	864
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.834
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.00 bis 27.48
Indexgrenzen	$-9 \leq h \leq 9, -24 \leq k \leq 23, -13 \leq l \leq 15$
gemessene Reflexe	3755
unabhängige Reflexe	3219 ( $R_{int} = 0.0324$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.046
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0282 ; wR2 = 0.0720$

**Tabelle 9.7:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{sal}^{\text{OCH}_3}\text{hyph}^{\text{OCH}_3})(\text{MeOH})]$  45

Summenformel	$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{MoN}_2\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	458.27
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	1118.94(4)
b [pm]	781.23(4)
c [pm]	2034.12(9)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	91.461(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.77755(14)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.712
F(000)	928
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.782
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.79 bis 27.50
Indexgrenzen	$-13 \leq h \leq 14, -10 \leq k \leq 8, -26 \leq l \leq 24$
gemessene Reflexe	4049
unabhängige Reflexe	2694 ( $R_{int} = 0.0540$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	0.983
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0390 ; wR2 = 0.0871$

**Tabelle 9.8:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{OH}})(\text{MeOH})] \cdot \text{MeOH}$  **49**

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{MoN}_2\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	445.26
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.04
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pca2_1$
a [pm]	1644.89(4)
b [pm]	696.500(10)
c [pm]	3053.31(7)
$\alpha$ [°]	90
$\beta$ [°]	90
$\gamma$ [°]	90
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	3.49807(13)
Z	8
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.691
F(000)	1800
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.792
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.48 bis 27.46
Indexgrenzen	$-21 \leq h \leq 19, -8 \leq k \leq 7, -37 \leq l \leq 39$
gemessene Reflexe	7391
unabhängige Reflexe	5981 ( $R_{\text{int}} = 0.0465$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.025
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0435 ; wR2 = 0.0926$

**Tabelle 9.9:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{\text{NH}_2})(\text{MeOH})]$  50

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_5$
Molmasse [g/mol]	413.24
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	1156.35(7)
b [pm]	957.64(3)
c [pm]	1461.95(7)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	107.352(3)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.54524(13)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.776
F(000)	832
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.881
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.58 bis 27.46
Indexgrenzen	$-14 \leq h \leq 13$ , $-12 \leq k \leq 12$ , $-17 \leq l \leq 18$
gemessene Reflexe	3524
unabhängige Reflexe	2507 ( $R_{int} = 0.0716$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.001
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0395 ; wR2 = 0.0734

**Tabelle 9.10:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von [MoO<sub>2</sub>(salhyph<sup>CH<sub>2</sub>OH</sup>)] 51

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> MoN <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse [g/mol]	396.21
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
a [pm]	1274.95(14)
b [pm]	984.79(11)
c [pm]	1448.46(13)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	114.173(6)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.6592(3)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.778
F(000)	896
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.834
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.58 bis 27.49
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 16, -12 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 18
gemessene Reflexe	3773
unabhängige Reflexe	2393 ( <i>R</i> <sub>int</sub> = 0.0465)
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	0.991
Endgültige R-Werte [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R1 = 0.0513 ; <i>w</i> R2 = 0.0766

**Tabelle 9.11:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}_2(\text{salhyph}^{(\text{OH})_2})(\text{MeOH})]$  52

Summenformel	$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{MoN}_2\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	430.22
Kristallgröße [cm]	0.06 x 0.06 x 0.04
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [pm]	787.03(5)
b [pm]	1027.93(5)
c [pm]	1028.73(7)
$\alpha$ [°]	86.446(4)
$\beta$ [°]	77.348(3)
$\gamma$ [°]	77.980(3)
Zellvolumen [ $\text{nm}^3$ ]	0.79413(8)
Z	2
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1.799
F(000)	432
Absorptionskoeffizient [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.868
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	3.02 bis 27.49
Indexgrenzen	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 13, -13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	3527
unabhängige Reflexe	2910 ( $R_{int} = 0.0465$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.046
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0396$ ; $wR2 = 0.0824$

**Tabelle 9.12:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph})(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{MeCN}$  **56**

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{MoN}_3\text{O}_6$
Molmasse [g/mol]	441.25
Kristallgröße [cm]	0.04 x 0.04 x 0.04
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	911.96(2)
b [pm]	1537.74(5)
c [pm]	1278.32(4)
$\alpha$ [°]	90.00
$\beta$ [°]	106.214(2)
$\gamma$ [°]	90.00
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	1.72136(9)
Z	4
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.703
F(000)	888
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.801
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.79 bis 27.46
Indexgrenzen	$-11 \leq h \leq 11, -19 \leq k \leq 16, -16 \leq l \leq 16$
gemessene Reflexe	3905
unabhängige Reflexe	3543 ( $R_{int} = 0.0569$ )
Goodness-of-Fit an F <sup>2</sup>	1.031
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0222$ ; $wR2 = 0.0585$



**Tabelle 9.13:** Kristalldaten und Angaben zur Messung der Reflexdaten bzw. Strukturverfeinerung von  $[\text{MoO}(\text{O}_2)(\text{salhyph}^{\text{CH}_2\text{OH}})(\text{MeOH})]$  58

Summenformel	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{MoN}_2\text{O}_7$
Molmasse [g/mol]	444.25
Kristallgröße [cm]	0.05 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a [pm]	742.22(5)
b [pm]	920.73(7)
c [pm]	1045.68(6)
$\alpha$ [°]	85.485(4)
$\beta$ [°]	86.997(3)
$\gamma$ [°]	82.842(3)
Zellvolumen [nm <sup>3</sup> ]	0.70618(8)
Z	2
Temperatur [K]	183(2)
Wellenlänge [pm]	71.073
Dichte <sub>ber</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	1.863
F(000)	396
Absorptionskoeffizient [mm <sup>-1</sup> ]	0.958
gemessener $\theta$ -Bereich [°]	2.77 bis 27.47
Indexgrenzen	$-8 \leq h \leq 9, -11 \leq k \leq 11, -13 \leq l \leq 13$
gemessene Reflexe	3125
unabhängige Reflexe	2512 ( $R_{int} = 0.0465$ )
Goodness-of-Fit an $F^2$	1.014
Endgültige R-Werte [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R1 = 0.0407 ; wR2 = 0.0834$



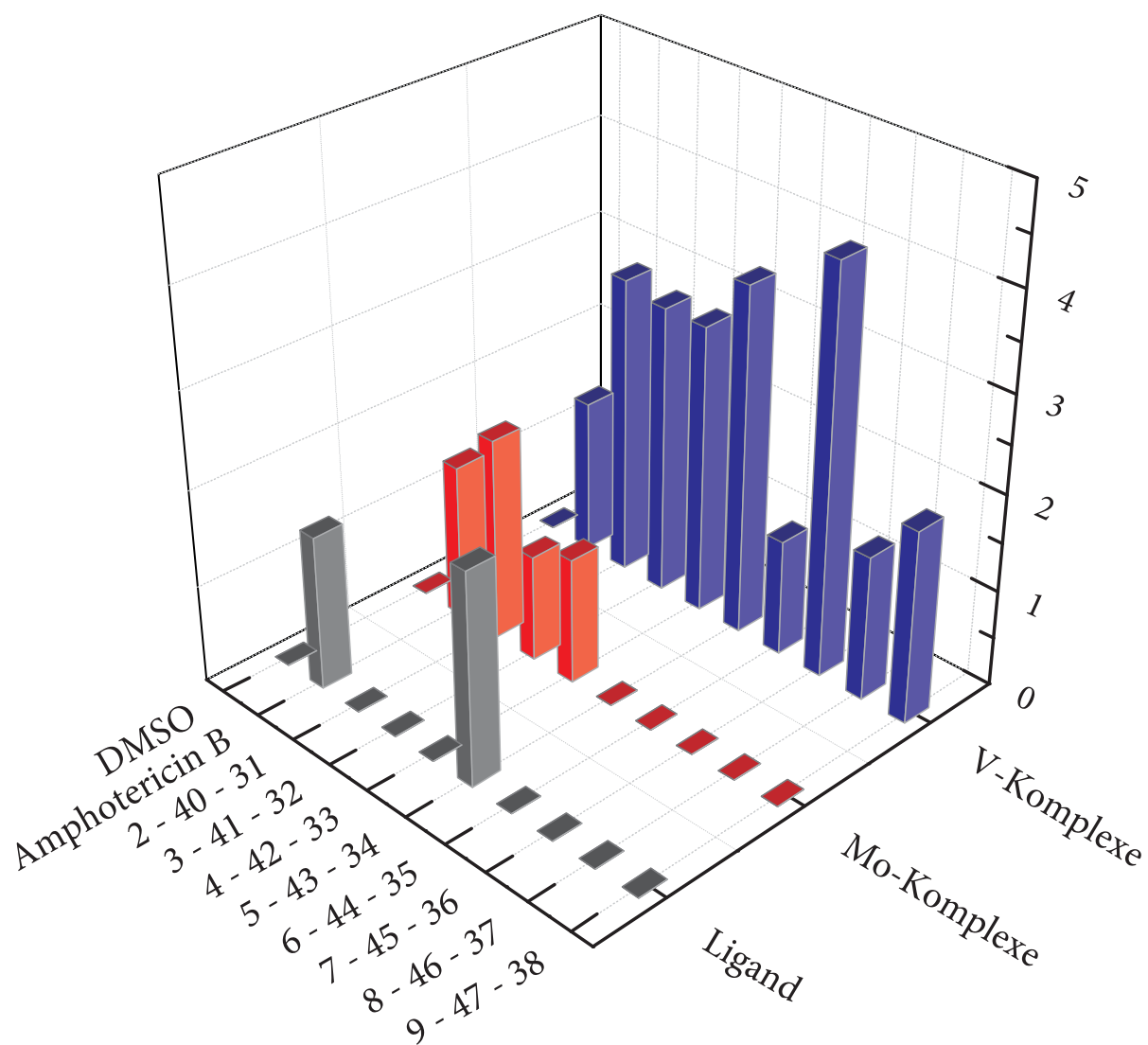
# Antibakterielle und antifungizide Aktivitätstests

## Methode

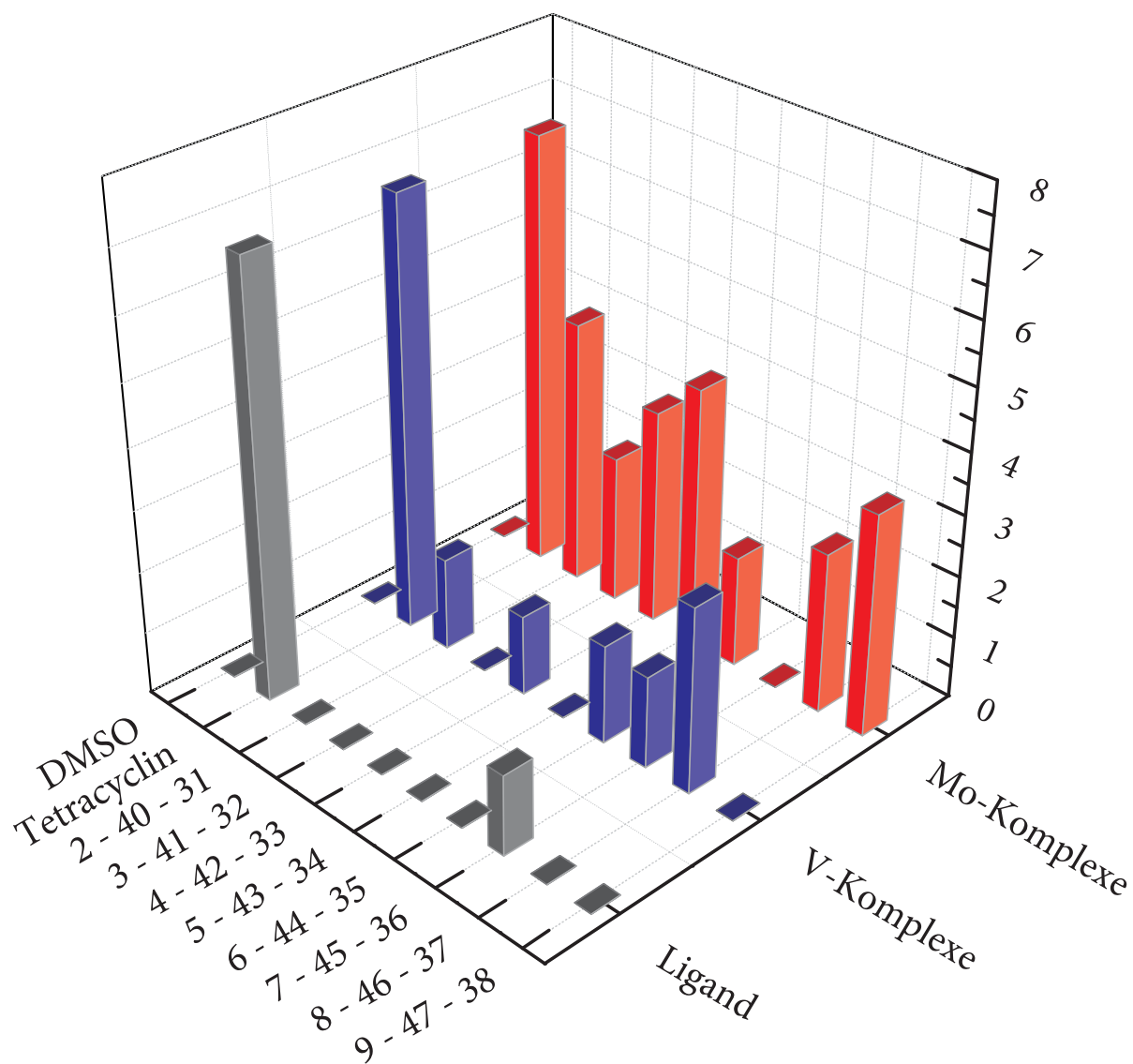
Die *N*-Salicylidenhydrazid Liganden und ihre korrespondierenden *cis*-Dioxo-Vanadium(V)- und *cis*-Dioxo-Molybdän(VI)-Komplexe wurden mit Hilfe des Agardiffusionstests auf ihre antibakterielle und antifungizide Aktivität untersucht. *B. Subtilis* (gram-positiv) und *E. Coli* (gram-negativ) dienen als Teststämme gegen Bakterien. Antifungizide Aktivität wurde gegen *Aspergillus Niger* getestet. Zur Anzucht der Bakterien wurde Agarnährmedium bestehend aus Pepton, Rinderextrakt, NaCl, Agar und destilliertem Wasser hergestellt. Als Nährmedium für die Pilze diente Czapek-Dox Medium, das aus Saccharose, NaNO<sub>3</sub>, Agar, KCl, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O und Spuren FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O hergestellt wurde. Von allen Verbindungen wurden, durch Lösen in DMSO, Stammlösungen (20 mg/mL) erstellt. Zur Herstellung der Agarplatten wurden jeweils 25 mL des Agarnährmediums in die Petrischalen gegossen. Nach Verfestigung wurden 0.1 mL der Bakterien- und Pilzsuspension mit einer Impföse auf der Agarplatte verteilt. Zur Applikation der Testlösungen wurden die Agarplatten mit einem Hohlbohrer ausgestanzt und anschließend die Testlösung in die Löcher eingefüllt. Die beimpften Petrischalen der Bakterien wurden für 48 Stunden bei 35 °C im Brutschrank bebrütet, wohingegen die Platten der Pilze für 48 Stunden bei 28 °C inkubiert wurden. Nach Abschluss der Bebrütung wurde der Durchmesser der Hemmhöfe gemessen. Als Kontrolle aller Tests wurde DMSO Lösung verwendet. Zum Vergleich der antibakteriellen- und antifungiziden Aktivität wurden sowohl Tests mit dem Antibiotikum Tetracyclin (*B. Subtilis* und *E. Coli*) als auch dem Antimykotikum Amphotericin B (*Aspergillus Niger*) durchgeführt. Für jede Verbindung wurde eine Doppelbestimmung vorgenommen und anschließend gemittelt.

**Tabelle 9.14: Leerwertmessung:** DMSO (alle Stämme)  $d = 0$  mm; **Kontrollen:** (a) Amphotericin B (*A. Niger*)  $d = 1.6$  mm, (b) Tetracyclin (*E. Coli*)  $d = 7$  mm, (c) Tetracyclin (*B. Subtilis*)  $d = 5$  mm.

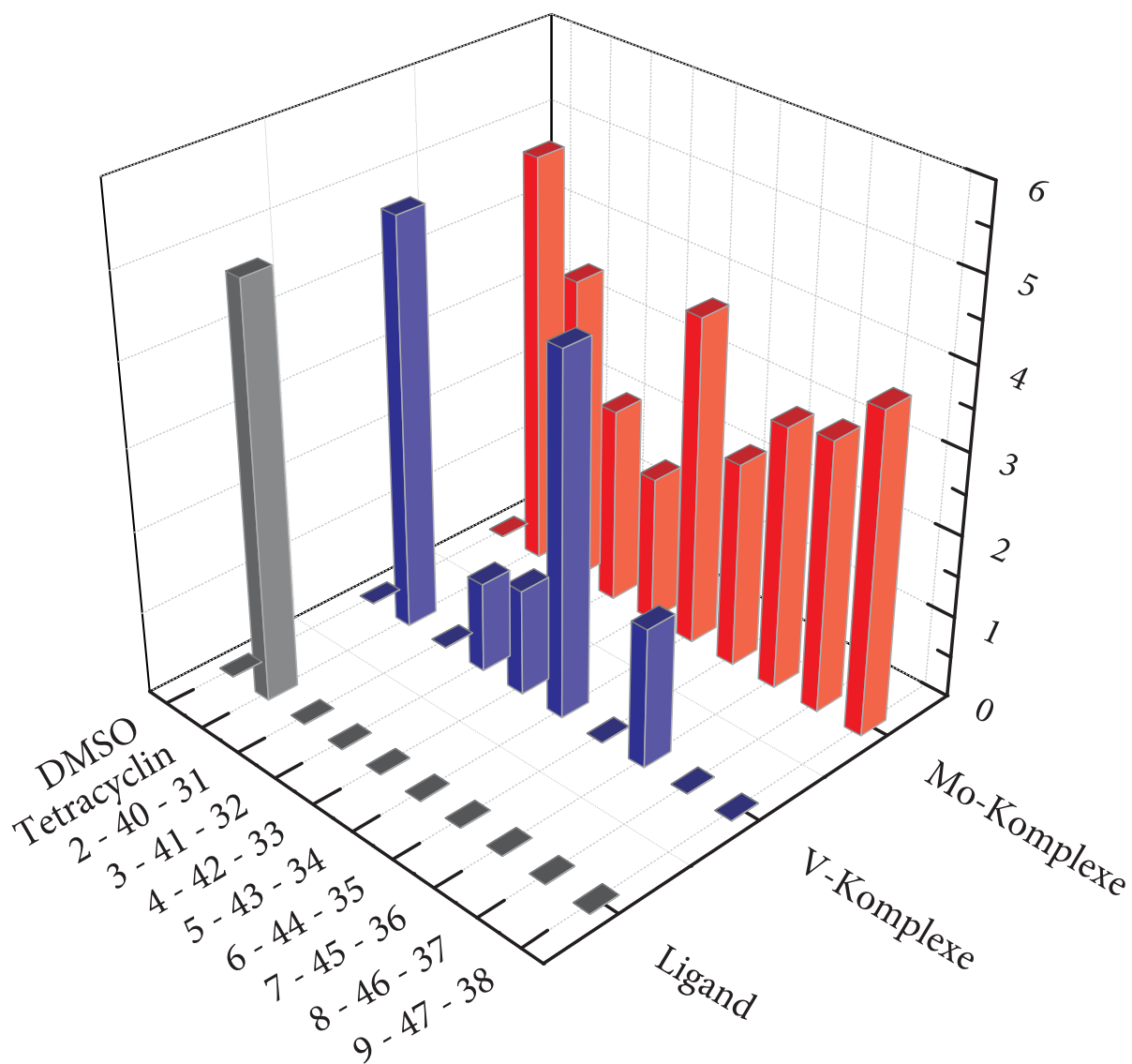
			<b>A. Niger</b>		
Ligand	$d$ [mm]	V-Komplex	$d$ [mm]	Mo-Komplex	$d$ [mm]
$H_2sal_{NO_2}hyph$ (2)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (31)	3.1	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (40)	2.1
$H_2sal_{OCH_3}hyph$ (3)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (32)	3	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (41)	1.1
$H_2sallyph_{NO_2}$ (4)	0	$K[VO_2(sallyph_{NO_2})]$ (33)	3	$[MoO_2(sallyph_{NO_2})]$ (42)	1.3
$H_2sallyph_{OCH_3}$ (5)	2.2	$K[VO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (34)	3.6	$[MoO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (43)	0
$H_2sal_{NO_2}hyph_{NO_2}$ (6)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (35)	1.2	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (44)	0
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3}$ (7)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (36)	4.2	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (45)	0
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{NO_2}$ (8)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (37)	1.5	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (46)	0
$H_2sal_{NO_2}hyph_{OCH_3}$ (9)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (38)	0	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (47)	2
<b>E. Coli</b>					
$H_2sal_{NO_2}hyph$ (2)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (31)	1.5	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (40)	4.2
$H_2sal_{OCH_3}hyph$ (3)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (32)	0	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (41)	2.4
$H_2sallyph_{NO_2}$ (4)	0	$K[VO_2(sallyph_{NO_2})]$ (33)	1.3	$[MoO_2(sallyph_{NO_2})]$ (42)	3.5
$H_2sallyph_{OCH_3}$ (5)	0	$K[VO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (34)	0	$[MoO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (43)	4.2
$H_2sal_{NO_2}hyph_{NO_2}$ (6)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (35)	1.6	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (44)	1.8
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3}$ (7)	1.3	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (36)	1.5	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (45)	0
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{NO_2}$ (8)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (37)	3	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (46)	2.6
$H_2sal_{NO_2}hyph_{OCH_3}$ (9)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (38)	0	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (47)	3.6
<b>B. Subtilis</b>					
$H_2sal_{NO_2}hyph$ (2)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (31)	0	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph)]$ (40)	3.75
$H_2sal_{OCH_3}hyph$ (3)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (32)	1.1	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph)]$ (41)	2.4
$H_2sallyph_{NO_2}$ (4)	0	$K[VO_2(sallyph_{NO_2})]$ (33)	1.3	$[MoO_2(sallyph_{NO_2})]$ (42)	1.8
$H_2sallyph_{OCH_3}$ (5)	0	$K[VO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (34)	4.4	$[MoO_2(sallyph_{OCH_3})]$ (43)	4
$H_2sal_{NO_2}hyph_{NO_2}$ (6)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (35)	0	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{NO_2})]$ (44)	2.5
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3}$ (7)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (36)	1.7	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{OCH_3})]$ (45)	3.2
$H_2sal_{OCH_3}hyph_{NO_2}$ (8)	0	$K[VO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (37)	0	$[MoO_2(sal_{OCH_3}hyph_{NO_2})]$ (46)	3.3
$H_2sal_{NO_2}hyph_{OCH_3}$ (9)	0	$K[VO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (38)	0	$[MoO_2(sal_{NO_2}hyph_{OCH_3})]$ (47)	3.9



**Abbildung 9.1:** Vergleich antifungizide Aktivität (*A. Niger*) der *N*-Salicylidenhydrazid Liganden (2-9) und ihrer korrespondierenden V- (31-38) und Mo-Komplexe (40-47). Zum Vergleich sind die Resultate der Blindwert- und die Kontrollmessung (Amphotericin B) mit aufgetragen.



**Abbildung 9.2:** Vergleich antibakterielle Aktivität (*E. Coli*, gram-negativ) der *N*-Salicylidenhydrazid Liganden (2-9) und ihrer korrespondierenden V- (31-38) und Mo-Komplexe (40-47). Zum Vergleich sind die Resultate der Blindwert- und die Kontrollmessung (Tetracyclin) mit aufgetragen.



**Abbildung 9.3:** Vergleich antibakterielle Aktivität (*B. Subtilis*, gram-positiv) der *N*-Salicylidenhydrazid Liganden (2-9) und ihrer korrespondierenden V- (31-38) und Mo-Komplexe (40-47). Zum Vergleich sind die Resultate der Blindwert- und die Kontrollmessung (Tetracyclin) mit aufgetragen.





# Abkürzungsverzeichnis

$\delta$	chemische Verschiebung
$\sigma$	Hammett Konstante
$J$	Kopplungskonstante
$k_{obs}$	beobachtete Geschwindigkeitskonstante
$t_{1/2}$	Halbwertszeit
$[D_1]CHCl_3$	deutertes Chloroform
$[D_3]CH_3CN$	deutertes Acetonitril
$[D_6]DMSO$	deutertes Dimethylsulfoxid
$[D_7]DMF$	deutertes Dimethylformamid
$Eu(hfc)_3$	tris[3-(Heptafluorpropylhydroxymethylen)-d-camphorato]europium(III)
$H_2O_2$	Wasserstoffperoxid
$X^-$	Halogenid
$ee$	Enantiomerenüberschuss
CHP	Cumolhydroperoxid
CMO	Cyclohexanon-Monooxygenase
d	Dublett
DET	Dichtefunktionaltheorie
DET	Diethyltartrat
DMF	Dimethylformamid
DMS	Dimethylsulfid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
FAB	Fast-Atom-Bombardment
His	Histidin
HOX	hypohalogenige Säure
HPO	Haloperoxidase
IR	Infrarotspektroskopie

---

Kat	.....	Katalysator
LMCT	.....	Ligand to Metal Charge Transfer
M	.....	mol/L
m	.....	Multipllett
MeCN	.....	Acetonitril
MeOH	.....	Methanol
MS	.....	Massenspektrometrie
NMR	.....	Kernresonanzspektroskopie
Phe	.....	Phenylalanin
r-VCPO	.....	rekombinante Vanadium-Chloroperoxidase
S	.....	Sulfid, Phenylmethylylsulfid, Thioanisol
SO	.....	Sulfoxid
t	.....	Tripllett
TBHP	.....	<i>tert</i> -Butylhydroperoxid
TMB	.....	1,3,5-Trimethoxybenzol
Trp	.....	Tryptophan
Tyr	.....	Tyrosin
UV/Vis	.....	Elektronenspektroskopie
Val	.....	Valin
VBPO	.....	Vanadium-Bromoperoxidase
VCPO	.....	Vanadium-Chloroperoxidase
VHPO	.....	Vanadium-Haloperoxidase

---

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

---

(Robert Debel)

Jena, 8. Januar 2010

---

# Curriculum Vitae

## Robert Debel

Geboren am 18. Dezember 1974  
Geburtsort Jena (Thüringen)  
Familienstand Ledig

### Schulische Ausbildung

09/1981–07/1989 POS Bertolt-Brecht und OS Johann-Wolfgang-von Goethe in Jena  
09/1989–06/1991 Realschulabschluss an der Realschule Mutterstadt  
09/1995–06/1997 Fachgebundene Hochschulreife an der TO Carl-Benz in Mannheim

### Berufliche Ausbildung

08/1991–06/1994 Ausbildung zum Chemielaborant (Boehringer Mannheim GmbH)

### Zivildienst

09/1997–10/1998 Rettungssanitäter mit Abschluss (Rettungswache DRK Mutterstadt/Schifferstadt)

### Hochschulausbildung

10/1998–02/2005 Studium der Biochemie/Molekularbiologie an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena; Abschluss: Diplom-Biochemiker  
09/2001–07/2002 Auslandsstudium an der Universität von Bologna (Italien)  
01/2004–01/2005 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Winfried Plass am Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
seit 04/2005 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Winfried Plass am Institut für Anorganische und Analytische Chemie

Jena, 8. Januar 2010,