

Friedrich-Schiller-Universität Jena

Institut für Anorganische und Analytische Chemie

**Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen zum
Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen in konventionellen
und alternativen Medien**

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

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



seit 1558

eingereicht von Dipl. Chem. Tobias Biletzki

geboren am 15.01.1984 in Erfurt

03. Juni 2013

Erstgutachter:

Prof. Dr. Matthias Westerhausen

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Imhof

Drittgutachter:

Prof. Dr. Uwe Rosenthal

Tag der öffentlichen Verteidigung: 11.09.2013

„I Have a Dream“

(Dr. Martin Luther King, Jr.; March on Washington D.C.; 28. August 1963)

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
1 Abkürzungsverzeichnis	iv
1.1 Lateinische Buchstaben	iv
1.2 Griechische Buchstaben	v
2 Einleitung und Zielsetzung	1
3 Theorie und Grundlagen.....	5
4 Ergebnisse und Diskussion	21
4.1 Ein kombinatorischer Zugang zu einer breiten Auswahl an chiralen γ -Lactamen und 2,3-disubstituierten Pyrrolen	21
4.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung von Iminen des 2,3-Diphenylbutan-1,4- diamins und deren katalytische Umsetzung	40
4.3 Katalytische Umsetzung von Aminoalkenen	54
4.4 Einsatz von Iminen $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Aldehyde in die Katalyse	64
4.5 Katalyse mit Ammoniak als Aminkomponente.....	76
4.6 Katalysen mit sekundären Aminen.....	85
4.7 Katalyse in alternativen Reaktionsmedien	90
5 Zusammenfassung und Ausblick	110
6 Experimenteller Teil.....	124
6.1 Allgemeines	124
6.2 Analysemethoden	124
6.2.1 Kernresonanzspektroskopie.....	124
6.2.2 Massenspektrometrie.....	125
6.2.3 Infrarotspektroskopie	125
6.2.4 Kristallstrukturanalyse.....	125

6.3	Synthesen der Ausgangsstoffe.....	126
6.3.1	Synthese von 3-Ferrocenylpropenal (2a).....	126
6.3.2	Synthese von p-Chlorzimaldehyd (2h).....	127
6.3.3	Synthese von p-Dimethylaminozimaldehyd (2i).....	128
6.3.4	Synthese von Ferrocenylamin (1l).....	129
6.3.5	Synthese von 2,3-Diphenylsuccinonitril (7a).....	131
6.3.6	Synthese von 2-Phenyl-3-(pyridin-2-yl)-succinonitril (7b).....	132
6.3.7	Synthese von 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin (9).....	134
6.3.8	Synthese von Iminen des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins (10 - 11c).....	137
6.3.9	Synthese von Iminen des 2,4-Octadienals (19a - i).....	140
6.3.10	Synthese von wasserfreien Metallsalzen.....	149
6.3.11	Synthese von Bis-(1-n-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorometallaten (MIL1-6). 151	
6.3.12	Synthese von 1-Arylimidazolinen.....	154
6.3.13	Synthese von Aryl-Alkyl-substituierten Ionischen Flüssigkeiten (TAAILs).....	157
6.3.14	Synthese von Kaliumboranocarbonat.....	165
6.4	Katalytische Reaktionen.....	167
6.4.1	Kombinatorische 4-Komponenten-Katalyse α,β -ungesättigter Aldehyde mit primären Aminen (4aa-5gh).....	167
6.4.2	Oxidative Umsetzung der Pyrrol-Derivate der 4-Komponenten-Katalyse (6aa-gh)...	215
6.4.3	Katalytische Umsetzung der Imine des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins zu den Bis-dihydropyrrolonen (12a-12c).....	226
6.4.4	Kombinatorische 3-Komponenten-Katalyse α,β -ungesättigter Aldehyde mit But-3-en-1-amin und Allylamin (14a-14h und 16a-16h).....	229
6.4.5	Katalytische Umsetzung von NH_3 mit Zimtaldehyd (20).....	236
6.4.6	Katalytische Umsetzung von Diethylamin mit Zimtaldehyd (22).....	238
6.4.7	Katalytische Umsetzung in alternativen Lösungsmitteln.....	239

7	Literaturverzeichnis.....	242
8	Abbildungsverzeichnis.....	I
9	Tabellenverzeichnis.....	IV
10	Kristallographische Daten.....	V
11	Danksagung.....	VII
12	Lebenslauf.....	IX
13	Publikationsliste, Vorträge und Poster.....	XI
14	Selbstständigkeitserklärung.....	XIII

1 Abkürzungsverzeichnis

1.1 Lateinische Buchstaben

AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
BTA	Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid
CO	Kohlenmonoxid
THF	Tetrahydrofuran
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
dd	DublettDublett (NMR)
dt	DublettTriplett (NMR)
q	Quartett (NMR)
quint	Quintett (NMR)
sext	Sextett (NMR)
sept	Septett (NMR)
m	Multiplett (NMR)
b	broad (NMR)
J	Kopplungskonstante (NMR)
ESI	Elektrospray-Ionisation (MS)
EI	Elektronenstoßionisation (MS)
DEI	Desorptions-Elektronenstoßionisation (MS)

m/z	Masse-zu-Ladung-Verhältnis (MS)
w	weak (IR)
m	medium (IR)
s	strong (IR)
vs	very strong (IR)

1.2 Griechische Buchstaben

σ	chemische Verschiebung (NMR)
ν	Wellenzahl (IR)

2 Einleitung und Zielsetzung

Aufgrund der stetig ansteigenden Energie- und Ressourcenknappheit auf der Welt ist es auch für die Chemie von entscheidender Bedeutung nach neuen Wegen bzw. nach einer Optimierung der bestehenden Prozessabläufe in der chemischen Industrie zu suchen. So wurden in den letzten Jahren vermehrt Forschungen in die Richtung betrieben, sich mit diesem Problem zu befassen und Strategien zu entwickeln, die eine effizientere Chemie möglich machen. Neben diesem Aspekt spielt auch das zunehmende Problembewusstsein in Hinblick auf die notwendige Vereinbarkeit von Ökonomie und Ökologie eine wichtige Rolle. Es ist somit nicht nur von entscheidender Bedeutung die Prozessabläufe hinsichtlich des Energieverbrauchs zu verbessern, sondern vielmehr diese auch in Bezug auf die Umweltverträglichkeit hin zu überprüfen. Zum einen spielt hierbei die Atomökonomie einer Reaktion einen entscheidenden Punkt und damit verbunden die Vermeidung von umweltschädlichen Nebenprodukten bzw. Abfallprodukten. Dementsprechend sollten vornehmlich Reaktionswege im Blickpunkt des Interesses stehen, bei denen die Reaktionspartner vollständig zum gewünschten Produkt bzw. nur zu ökologisch unbedenklichen Nebenprodukten führen. Die Entwicklung der Prinzipien der grünen Chemie ^[1] resultiert genau aus diesem Wunsch der Chemiker, Syntheschritte und toxischen Abfall zu minimieren sowie mildere und selektivere Transformationen zu finden. So kann der unliebsame Weg über halogensubstituierte Zwischenprodukte, bei dem sich stets auch halogenhaltige Nebenprodukte bilden, zum Beispiel durch Additionsreaktionen oder CH-Aktivierungen vermieden werden.

In diesem Zusammenhang ist unter anderem das Gebiet der sogenannten „Click-Chemie“ zu nennen. Ausgangspunkt war es hierbei Wege zu finden, um die Kosten für die Bereitstellung eines bestimmten Syntheseproduktes dadurch zu verringern, dass die Aufarbeitungsschritte minimiert werden und idealerweise keine Nebenprodukte auftreten. So definiert sich die „Click-Chemie“ dadurch, dass sie modular und breit anwendbar ist, hohe Ausbeuten liefert und es dabei nur zu unschädlichen Nebenprodukten kommt, die leicht ohne den Einsatz von chromatographischen Methoden abgetrennt werden können. Folglich wird der Einsatz von Lösungsmitteln stark verringert, der notwendig ist, um eine solche Reinigung zu ermöglichen. Darüber hinaus herrschen einfache Reaktionsbedingungen vor: Idealerweise sollte der Prozessablauf nicht wasser- oder luftempfindlich sein, und es ist eine leichte Isolierung des Pro-

duktes (Umkristallisation oder Destillation) möglich. Nicht zuletzt spielt der Ausschluss eines Lösungsmittels bzw. nur der Einsatz von umweltfreundlichen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Wasser eine entscheidende Rolle. Typische Reaktionen, die in das Feld der „Click-Chemie“ fallen, sind zum einen Cycloadditionen, insbesondere die Huisgen 1,3-dipolare Cycloaddition, sowie Diels-Alder-Reaktionen, nukleophile Substitutionsreaktionen und hierbei hauptsächlich Ringöffnungsreaktionen von gespannten Systemen. So konnten K. B. Sharpless und seine Mitarbeiter bereits eine Reihe von Reaktionen etablieren und diese nach den oben genannten Ansprüchen durchführen. Darüber hinaus stellten sie im Laufe ihrer Untersuchungen fest, dass einige Reaktionen eine höhere Ausbeute liefern, wenn man als Reaktionsmedium Wasser anstelle von organischen Lösungsmitteln verwendet. ^[2a] Seitdem sind viele weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet der Chemie vorangetrieben und bisherige Ergebnisse in Reviews zusammengefasst worden. ^[2]

Es existiert jedoch eine Vielzahl an Synthesen in der Chemie, die ohne den Einsatz von herkömmlichen Lösungsmitteln bzw. bei der Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium nicht das gewünschte Ergebnis liefern. So zählt neben der „Click-Chemie“ vor allem der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als alternatives Lösungsmittel zu einer der zukunftssträchtigen Möglichkeiten in der Chemie sowohl in der Synthesechemie als auch in der Industrie. Zum einen bieten diese durch die Wahl als Reaktionsmedium den Austausch von umweltschädlichen oder sogar giftigen organischen Lösungsmitteln und damit die Abschaffung dieser aus dem industriellen Prozess. Zum anderen haben sich Ionische Flüssigkeiten in diversen Reaktionen als Triebkraft zur Verbesserung der Ausbeute und des Umsatzes bewährt. Man spricht auch in vielen Fällen im Zusammenhang mit Ionischen Flüssigkeiten von einer „Green Chemistry“. ^[1,3] Diese beruht darauf, dass Ionische Flüssigkeiten so gewählt werden können, dass sie einen geringen negativen Einfluss auf die Umwelt haben. Desweiteren kann ihr niedriger Dampfdruck dazu führen, dass sie im Gegensatz zu herkömmlichen Lösungsmitteln kaum über die Dampfphase in die Umgebung ausgetragen werden. Es besteht darüber hinaus auch die Möglichkeit, Ionische Flüssigkeiten aus biologisch erneuerbaren Ressourcen zu gewinnen und damit die Abhängigkeit von auf Öl basierenden Ausgangsstoffen zu beseitigen. ^[4,5]

Neben der „Click-Chemie“ stellt vor allem das Feld der katalytischen C-H-Aktivierungsreaktionen und deren weitere Erforschung ein großes Reservoir in der Optimierung bestehender Verfahren dar. Diese sind zum einen atomökonomisch, da eine vollständige Umsetzung

der Ausgangsstoffe zum gewünschten Produkt erfolgt. Somit sind diese potentiell energieeffizienter aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie, welche durch den Katalysator erreicht werden kann. Zum anderen weisen katalytische Reaktionen allgemein eine hohe Selektivität auf, wenn es darum geht ein bestimmtes Zielprodukt zu synthetisieren.

Ausgangspunkt dieser Arbeit ist das von der Arbeitsgruppe Imhof entwickelte Verfahren zur katalytischen Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen mit Kohlenmonoxid und Ethylen (bzw. allgemein endständigen Alkenen), um auf diesem Weg chirale 2,3-Dihydropyrrolone als Hauptprodukt in unpolaren Lösungsmitteln zu erhalten. Als Nebenprodukte werden 2,3-disubstituierte Pyrrole gebildet. ^[6] Die Bildung der beiden Produkte verläuft offensichtlich über die Aktivierung der C-H-Bindung in β -Position bezogen auf die C=N-Bindung. Das Produktverhältnis ist hierbei stark abhängig von der relativen Dielektrizitätskonstanten des eingesetzten Lösungsmittels. So führt die Katalyse in unpolaren Lösungsmitteln zu einer quantitativen und selektiven Umsetzung hin zu chiralen Lactamen, während der Einsatz von polarerer Lösungsmitteln oder der Zusatz geringer Mengen an Wasser zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Pyrrols führt (zum Beispiel 65% Ausbeute des Pyrrols in wasserfreiem Methanol ausgehend von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin ^[6g]).

γ -Lactamderivate bzw. γ -Buttersäurederivate zeigen vielfältige pharmazeutische Anwendungsmöglichkeiten. So wurden diese mit Blick auf deren potentiellen Einsatz als Psychopharmaka, als Wirkstoff gegen die Alzheimer'sche Krankheit, das Down-Syndrom, Osteoporose und Krebs untersucht. ^[7] Es konnte auch gezeigt werden, dass die Eingliederung von γ -Aminosäuren in Proteinsequenzen im Wesentlichen dazu beiträgt, deren Stabilität gegenüber Proteasen zu erhöhen, was wiederum eine essentielle Voraussetzung dafür ist, diese Proteine als Medikamente unter physiologischen Bedingungen einsetzen zu können. ^[8]

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens war es unter anderem, neuartige Heterocyclen basierend auf dem von der Arbeitsgruppe Imhof entwickelten Katalysemechanismus bereitzustellen. Hierzu sollte eine Multireaktorstation eingesetzt werden, die es ermöglicht, eine Vielzahl an Reaktionen parallel durchzuführen und dabei für alle Ansätze die gleichen Reaktionsbedingungen garantieren zu können. Desweiteren sollte auch der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten sowie weiterer alternativer Reaktionsmedien und deren Einfluss auf die Katalyse untersucht werden.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnten bereits verschiedene Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für die C-H-aktivierte katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen mit CO und Ethylen zu dem Produktgemisch aus chiralen 2,3-Dihydropyrrolonen und 2,3-disubstituierten Pyrrolen in der Anwesenheit von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Präkatalysator eingesetzt werden. Es zeigte sich, dass durch die Verwendung von $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BTA}]$ (BTA = Bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid) anstelle von herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel Toluol eine Optimierung der Reaktionsbedingungen erreicht werden kann. Der Einsatz dieser Ionischen Flüssigkeit führte zu einer Verringerung der Reaktionszeit sowie zu einer Erniedrigung des benötigten Partialdruckes der beiden eingesetzten Gase Kohlenmonoxid und Ethylen, verglichen mit der Reaktion in Toluol. In einigen Fällen konnte sogar die Ionische Flüssigkeit mit dem noch darin befindlichen Katalysator erneut zur Katalyse eingesetzt werden nachdem die Produkte aus dieser extrahiert wurden. Eine Reduzierung der katalytischen Aktivität bzw. eine Änderung der Selektivität ist hierbei auf die Bildung von Ruthenium-Nanopartikeln im Laufe der Reaktion zurückzuführen.^[9]

Zielsetzung

Für die Arbeit sind die drei folgenden Zielstellungen von Bedeutung:

- I. Einsatz und Etablierung einer Multireaktorstation bestehend aus 96 einzelnen Autoklaven zur kombinatorischen Synthese der Zielprodukte
- II. Entwicklung neuer Synthesestrategien für alternative Typen von Heterocyclen auf der Basis des zugrundeliegenden Katalysemechanismus
- III. Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten und weiteren alternativen Lösungsmitteln auf die Selektivität bzw. Verschiebung des Verhältnisses durch Änderung der Polarität

3 Theorie und Grundlagen

In der heutigen Zeit spielt die Atomökonomie in der Synthesetechnik eine entscheidende Rolle wenn es darum geht, Substrate, die für eine Vielzahl an Anwendungen erforderlich sind, möglichst ökonomisch bereitzustellen. Dies gilt insbesondere für katalytische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungsknüpfungen.^[10] Übergangsmetall-katalysierte C-C-Kupplungen über C-H-Aktivierungen sind besonders vielversprechend, da solche Transformationen keine vorhergehenden Schritte zur Aktivierung der Substrate benötigen und damit halogenhaltige Zwischen- oder Nebenprodukte entfallen. Die Entwicklung der Prinzipien der grünen Chemie^[1] resultiert genau aus diesem Wunsch der Chemiker, Syntheseschritte und toxischen Abfall zu minimieren sowie mildere und selektivere Transformationen zu finden.

Allgemein lassen sich Übergangsmetall-katalysierte C-H-Funktionalisierungsreaktionen in zwei Klassen einteilen, welche zwei deutlich voneinander verschiedene Mechanismustypen einbeziehen. (Abbildung 1)^[11]

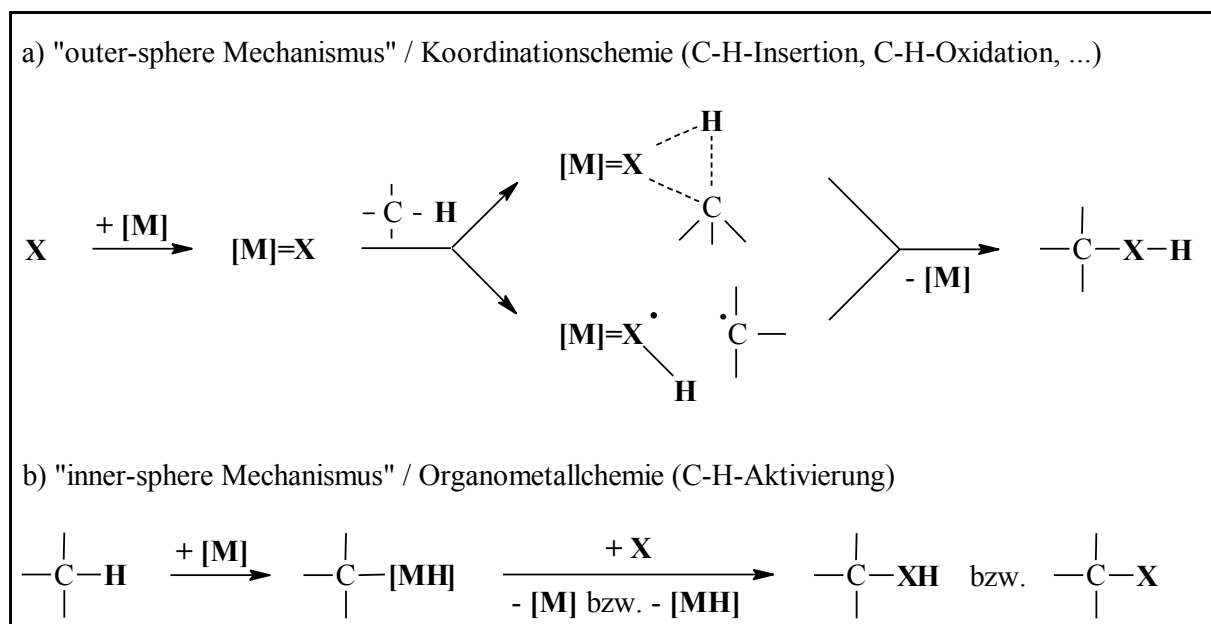


Abbildung 1 - Klassifizierung von Übergangsmetall-katalysierten C-H-Funktionalisierungsreaktionen mit $[M]$ = Übergangsmetall-Komplex.

Zum einen gibt es den sogenannten „outer-sphere Mechanismus“, zum Beispiel bei C-H-Insertionen oder C-H-Oxidationen, in dem durch die Spaltung der C-H-Bindung keine Kohlenstoff-Metall-Bindung aufgebaut wird und der damit besonders für die Funktionalisierung von C(sp³)-H-Bindungen geeignet ist. ^[12] Zum anderen wird der sogenannte „inner-sphere Mechanismus“ diskutiert, in dem zunächst durch die Spaltung der C-H-Bindung eine organometallische Spezies geformt wird, deren Kohlenstoff-Metall-Bindung nach Addition eines Substrates **X** zum Aufbau einer Vielzahl an C-**XH**-Bindungen eingesetzt werden kann. ^[13]

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Murai et al. stehen eben jene katalytischen C-H-Aktivierungsreaktionen im besonderen Fokus des Interesses. So gelang es ihnen, formale Alkylierungs- und Acylierungsreaktionen durch Umsetzung von Acetophenonderivaten mit Alkenen bzw. einer Mischung bestehend aus Kohlenstoffmonoxid und Alkenen durchzuführen. ^[14] In den letzten Jahren sind viele weitere katalytische Reaktionen und Methoden beschrieben worden, in welchen die C-H-Aktivierung den katalytischen Prozess initiiert. ^[15] Die meisten führen dabei über eine Präkoordination des Substrats an ein katalytisch aktives Übergangsmetall zum Ziel. Hier kommen in der überwiegenden Mehrzahl typische Übergangsmetalle der fünften und sechsten Periode zum Einsatz, wie zum Beispiel Ruthenium, Rhodium oder Platin. Der Einsatz von Ruthenium als Katalysator in den verschiedensten Reaktionen wurde in den letzten Jahren häufig untersucht. Der Prozess der Forschungen ist dahingehend in einem Übersichtsartikel von N. Chatani gut zusammengefasst. ^[16] Es können auf diesem Wege zum Beispiel Additionen von C-H-Bindungen an C-C-Mehrfachbindungen (intermolekular sowie intramolekular), Alkenylierungen von C-H-Bindungen über Substitutionsreaktionen, Arylierungen von C-H-Bindungen sowie Carbonylierungen und Acylierungen von C-H-Bindungen mittels CO realisiert werden. ^[15] Von Carbonylierungen spricht man, wenn Kohlenstoffmonoxid in die C-H-Bindung inseriert wird und man so Aldehyde erhält. Dagegen verläuft die Acylierung über eine Dreikomponentenkupplung von CO und Alkenen an eine C-H-Bindung, wodurch Ketone erhalten werden. Hierbei sollte die Carbonylierung mittels Photobestrahlung erfolgen, da diese Reaktion endotherm ist. Acylierungen sind dagegen exotherme Reaktionen.

Die Nutzung von C-H-Bindungen, welche die Aktivierung von C(sp²)-H-Bindungen miteinbezieht, ist damit eine heute sehr verbreitete und, wie gezeigt werden konnte, in vielen Bereichen anwendbare Methode.

Dagegen stellt die Funktionalisierung von $C(sp^3)$ -H-Bindungen immer noch eine Herausforderung in der Organischen Synthesechemie dar. Prinzipiell sollte es möglich sein, inerte $C(sp^3)$ -H-Bindungen in ähnlicher Weise wie $C(sp^2)$ -H-Bindungen zu aktivieren. Es muss dabei aber beachtet werden, dass ersteren keine leeren energiearmen Orbitale bzw. gefüllte energiereiche Orbitale zur Verfügung stehen, um mit diesen eine Wechselbeziehung mit den Orbitalen des Metallzentrums eingehen zu können, wie es bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Die katalytische Funktionalisierung von nicht aktivierten $C(sp^3)$ -H-Bindungen, speziell jene, in denen Palladium als Katalystaoor eingesetzt wird, war Gegenstand vieler Untersuchungen in den letzten Jahren. ^[17]

Die Mehrzahl der intramolekularen $C(sp^3)$ -H-Aktivierungsmethoden verläuft hierbei über einen Koordinations-/Aktivierungsmechanismus, in welchem das Heteroatom einer dirigierenden Gruppe die Reaktion steuert. ^[18]

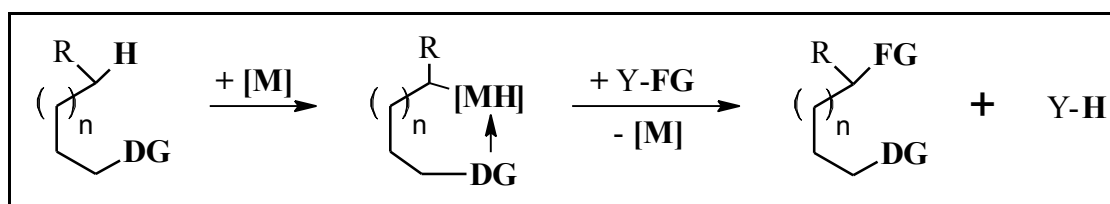


Abbildung 2 - Heteroatomgesteuerte C-H-Aktivierung mit **DG** = dirigierende Gruppe.

Die Koordination des Katalysators an das Substrat wird durch eine chelatbildende und elektronenspendende Gruppe ermöglicht, die eine C-H-Aktivierung und anschließende Funktionalisierung gestattet. Diese Strategie ist im Allgemeinen regioselektiv und vermeidet so den Einsatz von funktionellen Gruppen wie zum Beispiel Halogenen.

Neben Heteroatomen können auch C-C-Doppelbindungen oder Dreifachbindungen als dirigierende Gruppe für metallkatalysierte intramolekulare C-H-Aktivierungen fungieren. Zusätzlich wird diese, da es sich gleichzeitig um eine reaktive Gruppe handelt, im Gesamtprozess transformiert. Die meisten publizierten Ergebnisse dieser Klasse von $C(sp^3)$ -H-Aktivierungen beziehen sich dabei auf eine allylische C-H-Aktivierung. (siehe Abbildung 3)

Es kann auf diesem Wege eine Vielzahl von Reaktionen wie zum Beispiel Arylierungen, Vinylierungen, Alkylierungen, Dehydrierungen, Carbonylierungen, Aminierungen sowie Oxidationen realisiert werden. ^[19]

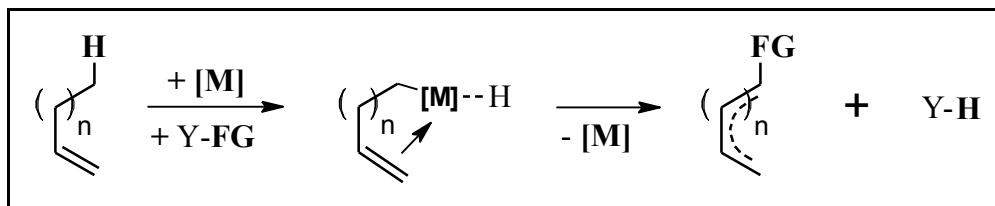


Abbildung 3 - Durch ungesättigte Verbindungen gesteuerte C-H-Aktivierung.

Neueste Publikationen, in denen Kupfer-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen in Kombination mit oxidativen Elementarschritten durchgeführt werden konnten, rufen ein wachsendes Interesse für diese Art der Chemie hervor. ^[20]

Als Konsequenz des oft oxidativen Charakters von Übergangsmetall-katalysierten C-C-Kupplungen über C-H-Aktivierungen muss in der Regel ein externes Oxidans zugesetzt werden, um den Katalysator zu regenerieren. Eine neue alternative Strategie ist die Verwendung von oxidierenden dirigierenden Gruppen (die als internes Oxidans agieren) in C-H-Aktivierungsprozessen. ^[21] Diese Strategie des internen Oxidans umfasst üblicherweise eine kovalente Bindung innerhalb der dirigierenden Gruppe, die den Metallkatalysator oxidiert (z.B. durch eine oxidative Addition), sich aber von der C-H-aktivierten und zu funktionalisierenden Position unterscheidet. Das Resultat ist eine multifunktionelle, oxidierende dirigierende Gruppe (DG^{ox}), die viele interessante Eigenschaften aufweist.

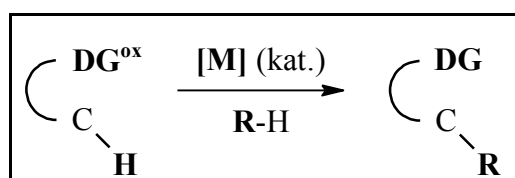


Abbildung 4 - C-H-Aktivierungsreaktion mittels oxidierender dirigierender Gruppe (DG^{ox}).

Durch die Verwendung eines internen Oxidans kann es so ermöglicht werden, dass die oxidative Addition das Metallzentrum für den C-H-Aktivierungsschritt präpositioniert, wodurch eine effiziente Reaktion realisiert wird. Es kann auf diesem Wege eine neuartige oder gesteigerte Reaktivität unter mildereren Reaktionsbedingungen, eine wesentlich höhere Selektivität (speziell durch Limitierung der Oxidationsäquivalenten pro Molekül), eine bessere Verträglichkeit mit funktionellen Gruppen und nicht zuletzt eine Verringerung der Abfallmenge erreicht werden.

In den letzten Jahren beschäftigte sich unter anderem auch die Arbeitsgruppe Imhof mit katalytischen C-H-Aktivierungsreaktionen, speziell mit der katalytischen Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen mit Trirutheniumdodecacarbonyl ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) als Präkatalysator.

Abbildung 5 fasst alle Produkte zusammen, die ausgehend von Iminen basierend auf Zimtaldehyd mit CO und/oder Ethylen in Katalysereaktionen erhalten werden können.

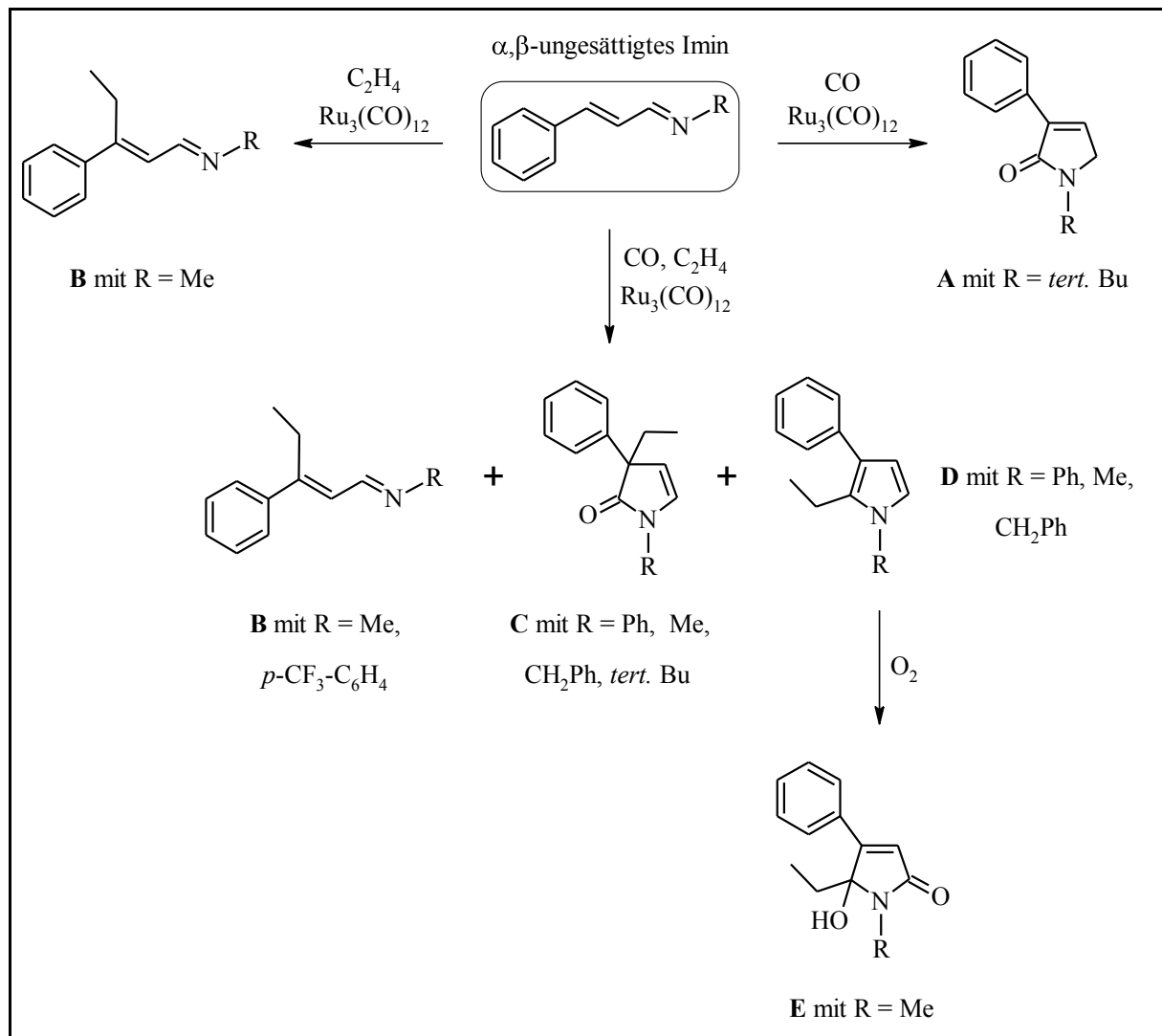


Abbildung 5 - Mögliche Katalyseprodukte ausgehend von α,β -ungesättigten Iminen.

Wenn man nur Kohlenmonoxid als Substrat einsetzt, erhält man 1,5-Dihydropyrrolone des Typs **A**.^[22] Ist dagegen nur Ethylen bei der Reaktion anwesend wird Ethylen in die γ -C-H-Bindung inseriert und es entsteht ein alkyliertes Imin **B**.^[6e] Ist die Nucleophilie des Iminstickstoffs durch elektronenziehende Gruppen wie zum Beispiel Phenyl oder $p\text{-CF}_3$ -Phenyl stark herabgesetzt, entsteht das alkylierte Imin **B** auch bei der Umsetzung mit CO und Ethylen

als Nebenprodukt. In der Regel führt die katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen mit Kohlenstoffmonoxid und Ethylen an $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ zu chiralen 1,3-Dihydropyrrolonen **C** und 2,3-disubstituierten Pyrrolen **D** als Nebenprodukt. Diese können sich durch Oxidation in **E** umwandeln, den 5-Ethyl-5-hydroxy-pyrrolonen.

Der komplette Zyklus zur katalytischen Umsetzung eines Imins zum entsprechenden 1,5-Dihydropyrrolon **A**, welches aus Crotonaldehyd und Methylamin erhalten wird, konnte bereits mit Hilfe von DFT-Methoden berechnet werden und ist in der folgenden Abbildung dargestellt. ^[23]

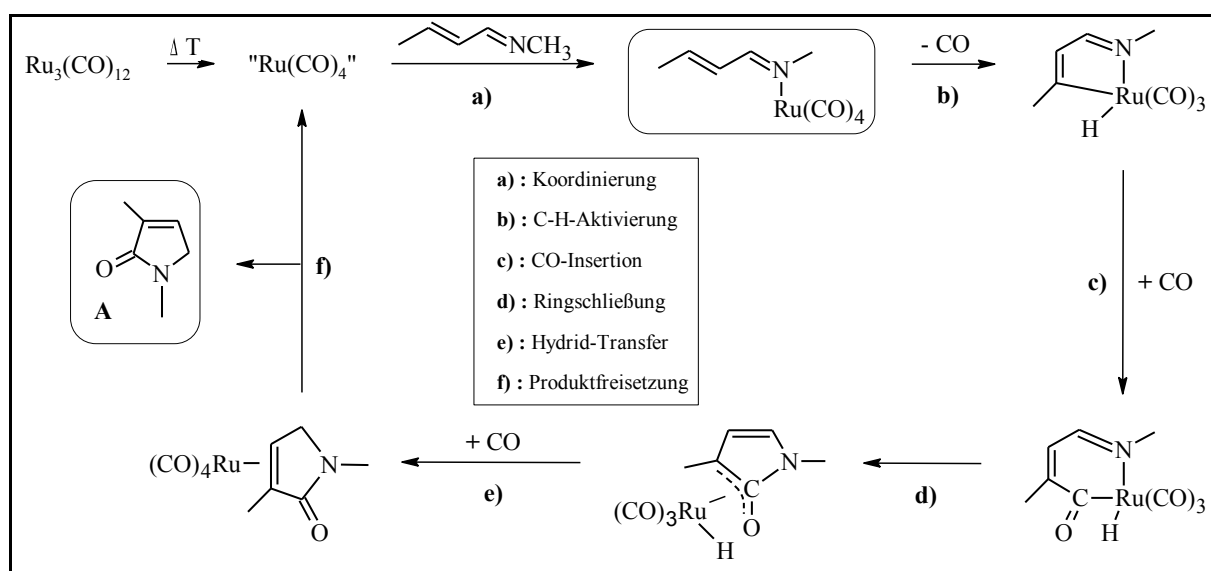


Abbildung 6 - Mechanismus der zu der Verbindung **A** führenden Ruthenium-Katalyse.

Nach der Bereitstellung der katalytischen Spezies koordiniert im ersten Schritt das Imin an Ruthenium. Unter CO-Abspaltung erfolgt nach Rotation um die σ -Bindung des ungesättigten Imins anschließend die C-H-Aktivierung der C-H-Bindung in β -Position bezogen auf die C=N-Bindung. Die folgende CO-Insertion ist in diesem Mechanismus der geschwindigkeitsbestimmende Schritt und bildet die Vorstufe für den Ringschluss. Das Ruthenium bindet dann an die negative Ladung des entstehenden Oxallylsystems. Durch einen Hydrid-Transfer vom Ruthenium auf ein Kohlenstoffatom wird das über eine Doppelbindung an das „ $\text{Ru}(\text{CO})_4$ “-Fragment koordinativ gebundene Produktmolekül gebildet. Die Produktfreisetzung unter Freigabe der katalytisch aktiven Spezies führt zu dem von Murai beobachteten 1,5-Dihydropyrrolon **A** ^[22] und schließt damit den Kreislauf.

Der genaue Katalyseverlauf zur Bildung des 1,3-Dihydropyrrolons **C** und des 2,3-disubstituierten Pyrrols **D** befindet sich zurzeit noch in Bearbeitung und stützt sich auf schon gewonnene Erkenntnisse aus Labeling-Experimenten, der Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen, der Lösungsmittelabhängigkeit, dem Einfluss verschiedener Substituenten sowie quantenmechanischer Berechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie.^[6e] Der Mechanismus zur Bildung der Verbindung **D** sollte in den ersten Schritten ähnlich zu dem Mechanismus der 1,5-Dihydropyrrolon-Bildung verlaufen. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Einbindung von Ethylen in den Mechanismus prinzipiell an alle 16 VE-Spezies im Katalysezyklus anstelle von CO erfolgen kann. Die Umsetzung zu Verbindung **D** erfolgt darüberhinaus in der Art, dass nur das Kohlenstoffatom des Kohlenmonoxids in das Molekül eingeführt wird während der Sauerstoff formal mit einem zusätzlichen CO reagiert und als CO₂ abgespalten wird. Dieser Umstand konnte bereits durch verschiedene Experimente der Arbeitsgruppe Imhof nachgewiesen werden. Zusammenfassend lässt sich noch sagen, dass die Bildung der Produkte **C** und **D** regioselektiv über die Aktivierung der C-H-Bindung in β -Position bezogen auf die C=N-Bindung verläuft.

Aus Deuterierungsexperimenten kann geschlussfolgert werden, dass es sich bei der C-H-Aktivierung nicht um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion handelt.^[22b] Daraus lässt sich ableiten, dass es sich beim geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion entweder um die Bildung der neu aufgebauten Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung zwischen dem β -Kohlenstoff des Imins und eines der CO-Liganden handelt oder um den Aufbau des Fünfrings. Die Reaktion erzeugt ein neues stereogenes Zentrum am C3-Atom und ist somit eine praktische Methode zur Synthese von chiralen, synthetischen Aminosäurederivaten.

Das Verhältnis der beiden Produkte ist dabei stark abhängig von der Kombination der am β -Kohlenstoff der Iminkette sowie dem am Stickstoff gebundenen organischen Reste und der relativen Dielektrizitätskonstanten des verwendeten Lösungsmittels. So führt die Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Kohlenwasserstoffen zu einer quantitativen und selektiven Umsetzung zum Pyrrolon. Dagegen führt der Einsatz von polareren Reaktionsmedien oder der Zusatz von Wasser zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Pyrrols.^[6g]

Aufgrund dieser Tatsache und dem Bestreben, einen ökologischeren Weg für diese Art von Reaktionen zu finden, wurden Untersuchungen mit Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Ziel war es, über die nahezu frei wählbaren physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten (ILs) die Polarität so einzustellen, dass eine nahezu quantitative Umsetzung zum Pyrrol erfolgen kann. Das Problem bei herkömmlichen Lösungsmitteln besteht oft darin, dass mit steigender Polarität diese auch oft protisch werden, was wiederum einen negativen Einfluss auf die Katalyse zur Folge haben kann. Darüber hinaus sind sie hervorragende Lösungsmittel sowohl für organische als auch anorganische Substrate.

Eines der ersten Salze, das bei Raumtemperatur flüssig ist, wurde bereits 1912 von P. von Walden entdeckt: Ethylammoniumnitrat. Von ihm stammt auch die erste Definition aus dem Jahre 1914 für den Begriff der ILs, die bis heute Bestand hat. Demnach handelt es sich um stabile, geschmolzene Salze, in denen die Ionen so schlecht koordiniert sind, dass diese unter 100 °C oder sogar bei Raumtemperatur flüssig sind. ^[24] Hierzu sind delokalisierte Ladungen notwendig und mindestens eines der beiden Ionen sollte auf einem organischen Molekül basieren, um so die Bildung eines stabilen Kristallgitters zu unterbinden. Dieser Begriff beschreibt demnach Flüssigkeiten, die ausschließlich Ionen enthalten und somit nicht in einem Lösungsmittel wie zum Beispiel Wasser gelöst sind. Allgemein lassen sich ILs in drei Kategorien einteilen: Ionischen Flüssigkeiten der Ersten Generation, der Zweiten Generation sowie der Dritten Generation. ^[24c]

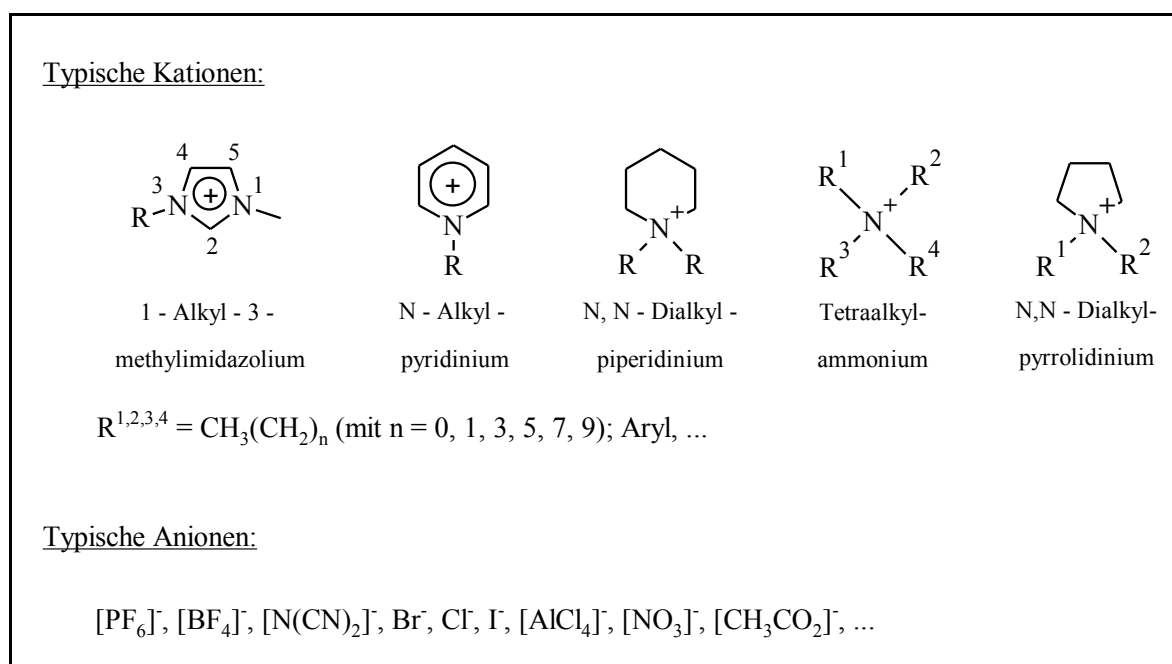


Abbildung 7 - Übersicht über mögliche Kationen und Anionen von Ionischen Flüssigkeiten.

Eine Übersicht über häufig verwendete Kationen und Anionen von ILs kann der Abbildung 7 entnommen werden.

Bis zu einer gewissen Temperatur (einige 100 °C) sind Ionische Flüssigkeiten thermisch stabil, darüber hinaus kann Zerfall eintreten. Die Größe und Symmetrie der beteiligten Ionen behindert die Bildung eines starken Kristallgitters. Es genügt daher bereits eine geringe thermische Energie, um die Gitterenergie zu überwinden und die feste Kristallstruktur aufzubrechen. Symmetrisch aufgebaute Kationen bzw. Anionen führen dagegen zu höheren Schmelzpunkten.

Es ist aber auch die Länge der Alkylkette von entscheidender Bedeutung (Minimum bei $n = 6$), da dann die van-der-Waals Kräfte zwischen den Alkylketten gegenüber dem Effekt der geringeren Symmetrie dominieren. ILs besitzen selbst noch bei hohen Temperaturen einen sehr niedrigen Dampfdruck.^[3e] So können Substrate oder Produkte leicht destillativ entfernt werden und die ILs werden somit auch nicht in die Umwelt ausgetragen.

Grundlegend können über die Wahl des Kations bzw. Anions eine Reihe von physikalischen Eigenschaften und darüber hinaus durch die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel auch die thermodynamischen sowie kinetischen Eigenschaften einer Reaktion gesteuert werden. Je nach Eigenschaft und Aufbau des gewählten Anions kann zum Beispiel die für die jeweilige Reaktion erforderliche Polarität eingestellt werden. Diverse ILs sind speziell für spezifische Probleme maßgeschneidert worden, weshalb diese Lösungsmittel oftmals mit dem Begriff „Designer-Solvents“ in Verbindung gebracht werden.^[25] So wurden zum Beispiel chirale Ionische Flüssigkeiten eingesetzt, um auf diese Weise eine Stereoselektivität in katalytischen Reaktionen zu erreichen, die im Laufe des katalytischen Zyklus über die Bildung von neuen stereogenen Zentren verlaufen.^[25e,f]

Obwohl Ionische Flüssigkeiten zunächst als potentielle Elektrolyten in thermischen Batterien untersucht wurden, stellte sich bald heraus, dass sich diese auch hervorragend für viele andere Anwendungen eignen. Einen kurzen Überblick über die verschiedensten Anwendungsmöglichkeiten von ILs sowohl in der Industrie als auch in der Synthesechemie soll die folgende Abbildung darstellen.^[26] Seit Mitte der Neunziger spielt der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als alternatives Reaktionsmedium in der Synthese- und Katalysechemie eine immer größer werdende Rolle.^[27a] Seitdem nimmt die Anzahl der Publikationen stetig zu, in denen ILs als Lösungsmittel in metallkatalysierten Reaktionen eingesetzt werden.

Neben Hydrierungen, Metathese-Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen und Hydroformylierungen konnten auch Kreuzkupplungsreaktionen, wie zum Beispiel die Heck-Reaktion, in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. [27]

Bislang wurde aber nur von wenigen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen, welche über eine C-H-Aktivierung verlaufen, berichtet, in denen ILs als Reaktionsmedium etabliert werden konnten: So zum Beispiel bei der Aktivierung von Methan, der Dehydrierung von Cyclooctadien, Isomerisierung von Alkenen, der C-H-Aktivierung von terminalen Alkinen oder Carbonylierungen. [28]

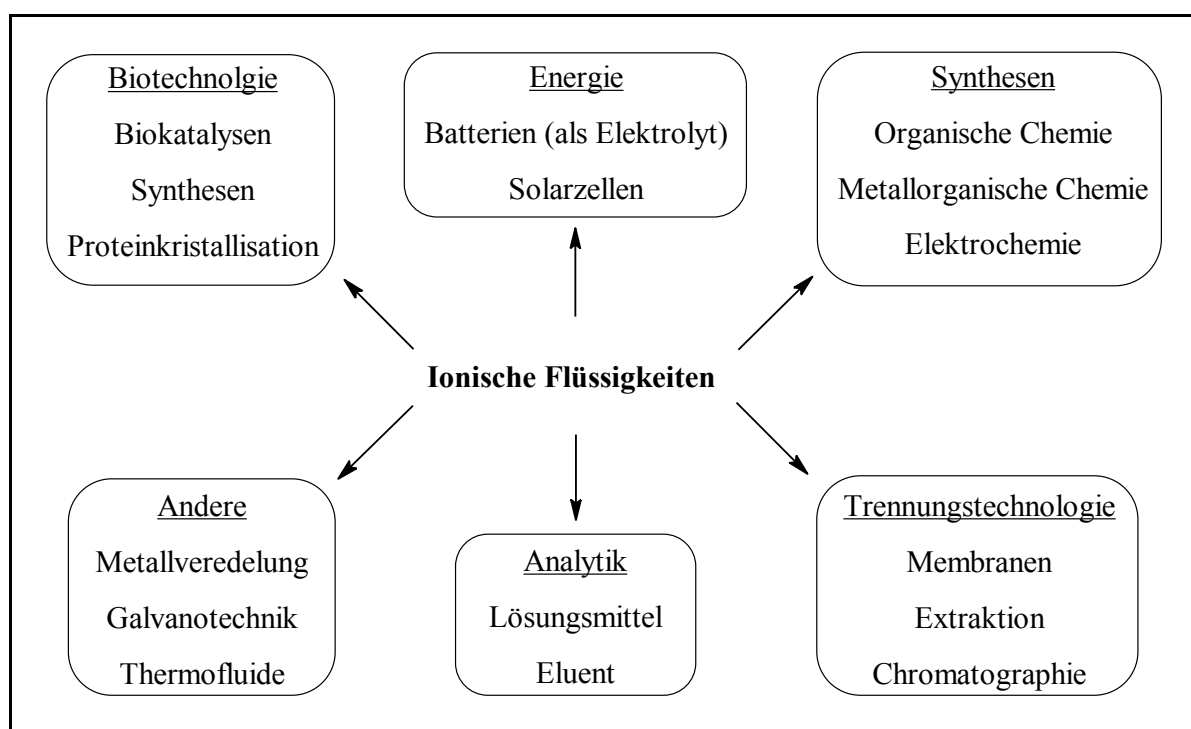


Abbildung 8 - Mögliche Einsatzgebiete von Ionischen Flüssigkeiten.

Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte gezeigt werden, dass die oben beschriebene katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen auch in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten realisierbar ist. [29] Somit muss davon ausgegangen werden, dass der gleiche katalytische Zyklus zur Bildung der Produkte **C** und **D** durchlaufen wird wie es auch in klassischen organischen Lösungsmitteln der Fall ist. In einigen Versuchen konnte sogar die Ionische Flüssigkeit mit dem noch darin befindlichen Katalysator erneut zur Katalyse eingesetzt werden, nachdem zuvor die Produkte extrahiert wurden. Eine Abnahme der katalytischen Aktivität bzw. eine Änderung der Selektivität, kann hierbei auf die Bildung von Ruthenium-Nanopartikeln im Laufe der Reaktion zurückgeführt werden.

Darüber hinaus war es möglich, durch den Einsatz von $[C_4mim][BTA]$ als Reaktionsmedium, die Katalyse unter milderer Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Reaktionszeit und des Partialdrucks der beiden eingesetzten Gase Kohlenmonoxid und Ethylen durchzuführen als dies in herkömmlichen Lösungsmitteln der Fall war. Verglichen mit den Bedingungen in Toluol, bei der eine Reaktionszeit von 16 Stunden sowie mindestens ein Druck von 12 bar CO und 8 bar Ethylen erforderlich sind, konnte die Umsetzung in 4 Stunden mit einem Partialdruck der beiden Gasen von jeweils 4 bar realisiert werden.

Neben ionischen Flüssigkeiten wird in den letzten Jahren auch vermehrt der Einsatz organischer Carbonate als sehr polares und grünes Lösungsmittel untersucht, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.^[30] Man unterscheidet hierbei zwischen offenkettigen und ringförmigen Carbonaten von denen drei typische Vertreter in der folgenden Abbildung dargestellt sind.

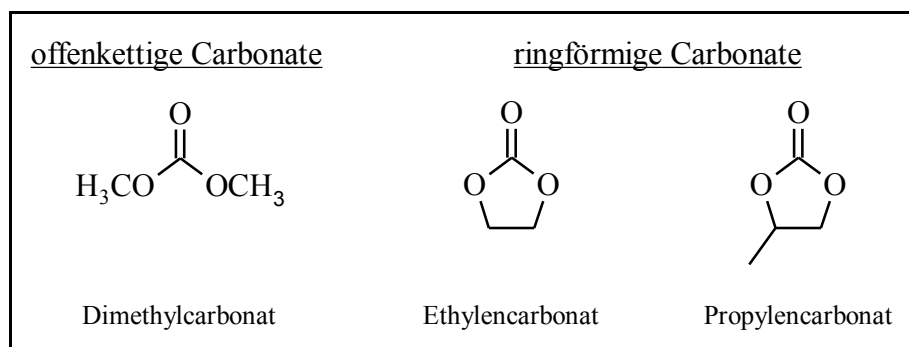


Abbildung 9 - Typische Vertreter organischer Carbonate.

Alkylcarbonate zeichnen sich durch niedrige Siedepunkte und geringe Viskositäten aus, wohingegen cyclische Carbonate vor allem durch ihre geringe Brennbarkeit und Flüchtigkeit sowie ihre niedrige Toxizität gekennzeichnet sind. Hierbei sticht vor allem das Propylencarbonat hervor, das in einem sehr großen Temperaturintervall flüssig ist und sich damit für die technische Verwendung aufgrund des günstigen Preises besonders gut eignet. So wird es zum Beispiel in der Batterietechnik als Lösungsmittel, in der Erdgasaufbereitung im sogenannten FLUOR-Prozess und in der Kosmetik als Lösungsvermittler für zahlreiche organische Substanzen verwendet.^[31] In verschiedenen Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen zeigt es hervorragende Lösungsmiteigenschaften und ermöglicht aufgrund seines polaren Charakters die Reaktionsführung in Zweiphasensystemen unter Verwendung eines unpolaren zweiten

Lösungsmittels. ^[32] Dies ist eine Grundvoraussetzung zum Einsatz in kontinuierlichen Prozessen und zur Reduzierung der benötigten Katalysatormengen.

Für Propylencarbonat existieren im Wesentlichen drei Synthesestrategien wie sie in Abbildung 10 dargestellt sind. Hierbei spielt die Herstellung aus Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid in der Industrie die größte Rolle. Die Reaktion gelingt unter Verwendung von Mangan- oder Zinkkatalysatoren in superkritischem CO₂. ^[33]

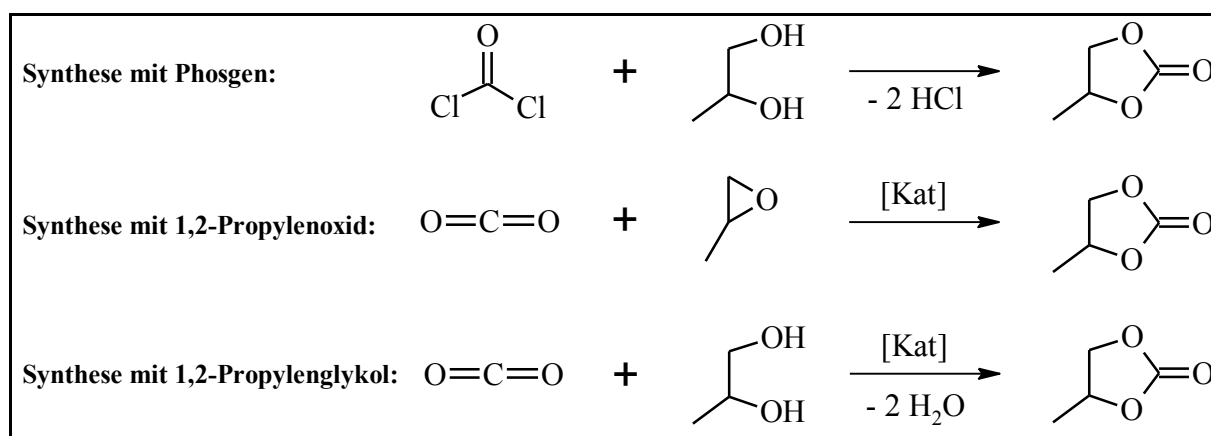


Abbildung 10 - Übliche Synthesestrategien für Propylencarbonat.

Durch geschickte Wahl der Alkohole für die Estersynthese lassen sich die physikalischen Eigenschaften der resultierenden Carbonate steuern.

Will man Lösungsmittleigenschaften miteinander vergleichen empfiehlt es sich, die Werte der Polaritäten gegen die Basizitäten aufzutragen. Der Basizitätsparameter stammt dabei aus der Kamlet-Taft-Gleichung ($X = X_0 + s(\pi^* + d\delta) + a\alpha + b\beta + h\delta_H + e\zeta$) ^[34], welche Lösungsmittel verschiedener Klassen mittels Solvatisierungsenergien (X) miteinander vergleicht. Neben den lösungsmittelabhängigen Parametern π^* , δ , δ_H und ζ spielen insbesondere die Werte für α und β eine Rolle, da sie die Fähigkeit eines Lösungsmittels beschreiben, ein Proton in eine Bindung zu geben (α) bzw. ein Elektronenpaar für eine Bindung mit einem Proton zur Verfügung zu stellen (β).

Die folgende Abbildung zeigt häufig verwendete Lösungsmittelklassen im Überblick und wie somit Ionische Flüssigkeiten und organische Carbonate eingeordnet werden können. ^[30]

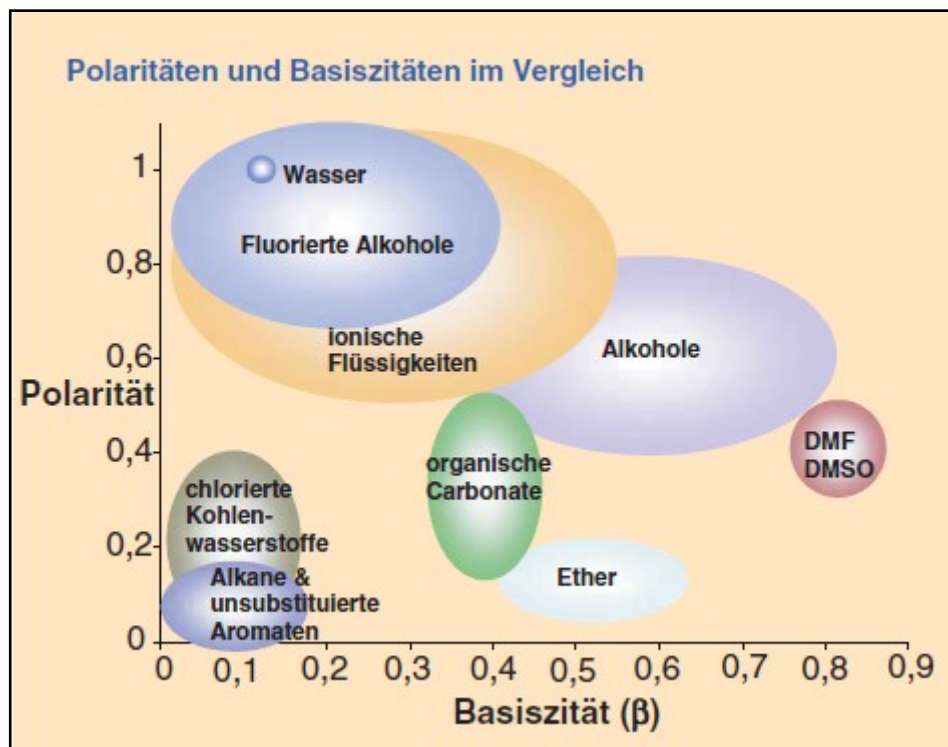


Abbildung 11 - Polaritäten und Basizitäten verschiedener Lösungsmittel im Vergleich.

Ionische Flüssigkeiten können dabei ähnliche Polaritäten wie Alkohole und Wasser erreichen (Polarität zwischen 0,50 und 1,00). Die Polarität der Carbonate ähnelt dagegen der von Dimethylsulfoxid (DMSO) und Dimethylformamid (DMF) sowie Acetonitril (Polarität: 0,46). Die Basizitäten beider Substanzklassen sind vergleichbar mit denen von Ethern und Alkoholen.

Wie bereits gezeigt werden konnte, lassen sich durch den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten die chiralen 1,3-Dihydropyrrolone **C** und 2,3-disubstituierten Pyrrole **D** auf einem atomökonomischen und ökologischen Weg bereitstellen.

Multifunktionale γ -Lactamderivate bzw. γ -Buttersäurederivate befinden sich in zahlreichen biologisch aktiven Substanzen als Substruktureinheit und sind bedeutende Intermediate für die Synthese einer Vielzahl stickstoffhaltiger Heterocyclen, die vielfältige pharmazeutische Anwendungsmöglichkeiten besitzen.^[35] So wurden diese mit Blick auf deren potentiellen Einsatz als Psychopharmaka, als Wirkstoff gegen die Alzheimer'sche Krankheit, das Down-Syndrom, Osteoporose und Krebs untersucht.^[7] Es konnte auch gezeigt werden, dass die Eingliederung von γ -Aminosäuren in Proteinsequenzen im Wesentlichen dazu beiträgt, deren Stabilität gegenüber Proteasen zu erhöhen, was wiederum eine essentielle Voraussetzung da-

für ist, diese Proteine als Medikamente unter physiologischen Bedingungen einsetzen zu können.^[8] Darüber hinaus bietet die reduzierte Form des γ -Lactams einen Zugang zur Pyrrolidin-Alkaloid-Familie.^[36] Sowohl die relative und absolute Stereochemie der Substituenten am Ring als auch deren chemische Natur spielen eine entscheidende Rolle für die biologischen Eigenschaften von γ -Lactam und deren Analoga. Die Entwicklung effizienter Methoden, um funktionalisierte γ -Lactame mit maßgeschneiderten und stereochemisch funktionellen Gruppen synthetisieren zu können, wird seit vielen Jahren verfolgt.^[37]

So kann zum Beispiel der Zugang zu β -Hydroxy- und β -Amino- γ -lactamen, die strukturell verwandt mit Renin-hemmenden Statinen sind und ebenso einzigartige Eigenschaften als Peptidmimetika aufweisen sowie Bestandteil von biologisch aktiven Molekülen sind^[38], in zwei Kategorien eingeteilt werden. Zum einen durch die Funktionalisierung von bereits existierenden Heterocyclen wie zum Beispiel Tetramic Säure^[39] oder Maleimiden^[40] und zum anderen durch eine Anellierung von acyclischen Precursoren. Im letzteren Fall hat vor allem die reduktive Cyclisierung von γ -Nitro- und γ -Azidoestern einen hohen Anklang als synthetische Strategie in der Wissenschaft gefunden, bedingt durch die Möglichkeit, unter welchen relativ milden Reaktionsbedingungen diese Cyclisierung durchgeführt werden kann.^[41] Viele dieser Methoden sind aber durch das Fehlen einer strukturellen Allgemeinheit, einer begrenzten Verfügbarkeit der Ausgangsstoffe (meist durch mehrstufige Synthesen) und einer niedrigen Selektivität erheblich eingeschränkt. Neueste Forschungsergebnisse auf diesem Gebiet berichten von einer effizienten Methode zum Aufbau multifunktionaler β,γ -disubstituierter- γ -Lactame ausgehend von Epoxid- und Aziridinacetaten, bei dem die nucleophile Ringöffnung dieser dreigliedrigen Heterocyclen der Schlüsselschritt für die Gesamteffizienz des Prozesses ist.^[42]

Pyrrol ist einer der wichtigsten einfachen Heterocyclen und lässt sich in diversen natürlichen Produkten, wie zum Beispiel Häm oder Chlorophyll, und diversen Pharmazeutika wiederfinden. Eine interessante Eigenschaft von natürlichen und synthetischen Produkten, die Polypyrrol Strukturfragmente enthalten, ist, dass diese oft zu Koordinationen und molekularen Erkennungsphänomenen beitragen. Darüber hinaus sind Pyrrolsubstrukturen in einer Vielzahl von bioaktiven Substraten zu finden wie zum Beispiel HIV-Fusions-Inhibitoren^[43] und antituberkulösen Stoffen^[44].

Pyrrolderivate sind vielseitig anwendbare synthetische Intermediate und können zum Aufbau einer breiten Auswahl an heterocyclischen Systemen dienen. So spielen Pyrrolderivate auch in der Materialwissenschaft eine immer größer werdende Rolle. Es existieren Glucosesensoren basierend auf Polypyrrollatex-Materialien ^[45a], mit denen die Blutglucose oder Gewebsglucose im menschlichen Körper gemessen werden kann, Polypyrrol-Materialien zur Feststellung und Unterscheidung unbeständiger organischer Substrate ^[45b] sowie halbleitende Materialien, die vom Hexa-(*N*-pyrrolyl)-benzen abgeleitet werden können ^[45c].

Bei traditionellen Herangehensweisen wie der Hantzsch- ^[46], Knorr- ^[47] oder Paal-Knorr-Pyrrolsynthese ^[48], in denen zum einen β -Ketoester mit Ammoniak und α -halogenierten Ketonen bzw. α -Aminoketone mit β -Ketoestern und zum anderen 1,4-Diketone zu den entsprechenden Pyrrolderivaten umgesetzt werden, sind für die Ausgangsstoffe in der Regel mehrstufige Syntheseschritte und drastische Reaktionsbedingungen erforderlich. ^[49] In jüngster Zeit wird ein besonderes Augenmerk auf die Synthese von Pyrrolderivaten mittels sogenannter Multikomponentenreaktionen gelegt. ^[50] Unter diesen sind vor allem Cycloisomerisierungen ausgehend von Alkin- und Allenyl-Komponenten zu nennen.

Neben der C-H-Aktivierung und deren Atomökonomie spielen demnach auch Multikomponentenreaktionen eine immer größer werdende Rolle, wenn es darum geht, auf einem ökonomischen und umweltfreundlichen Weg gezielt zu den gewünschten Syntheseprodukten zu gelangen. Vorteil dieser Art der Reaktionen ist es, durch den Einsatz einfacher, leicht zugänglicher Substrate ein komplexes Molekül zu generieren und damit mehrere Bindungen in einem Schritt aufzubauen. So können Multikomponentenreaktionen ^[51] definiert werden als chemische Prozesse, in denen drei oder mehr Substrate chemoselektiv so miteinander kombiniert werden, dass das Produkt alle signifikanten Atome der Ausgangsstoffe beinhaltet. Folglich führen sie zu einer Verbindung, in der drei oder mehr eingesetzte Moleküle in einem einzigen synthetischen Schritt mit einer hohen Atomökonomie und effizienten Bindungsausbildung miteinander kombiniert werden und damit eine erhöhte Molekülvielfalt und Komplexität in einer schnellen und oft einfachen experimentellen Art und Weise erfolgen kann. Aus diesem Grund sind Multikomponentenreaktionen besonders geeignet für auf Diversität ausgerichtete Synthesen. ^[52] Durch die Prägnanz dieser Reaktionen lassen sich so auf einfachem Wege Bibliotheken an Molekülen mit gemeinsamen Strukturmerkmalen erstellen mit dem Ziel, Struktur-Aktivitäts-Beziehungen auszuführen, wie es vor allem bei Studien von wirkstoffartigen

Substanzen der Fall ist.^[53] Aufgrund dieser Tatsachen ist die Entwicklung von neuen Multikomponentenreaktionen eine immer wichtiger werdende Methode in der Synthesechemie.

Während der Hauptteil der Arbeiten, die auf diesem Feld der Chemie entwickelt wurden, sich insbesondere auf Reaktionen mit Isonitrilen als einem der Ausgangsstoffe beschäftigt und damit zu peptidähnlichen Strukturen führt, konnte in den letzten Jahren ein stetiger Zuwachs an Multikomponentenreaktionen beobachtet werden, die direkt zu Heterocyclen führen^[54], welche eine der wichtigsten Klassen zum Aufbau bioaktiver Substanzen darstellen.

Allen diesen Synthesen ist jedoch gemein, dass sie nicht zu den von uns dargestellten Produkten **C** und **D** führen bzw. diese sich nur über einen komplizierten Weg über mehrstufige Synthesen generieren lassen. So war es unser Ziel, mit der von der Arbeitsgruppe entwickelten Katalyse Pyrrolon- und Pyrrolderivate ausgehend von einfachen und leicht zugänglichen Stoffen bereitzustellen. Darüberhinaus sollte diese Art der Katalyse auch zum Aufbau weiterer Heterocyclen mittels Multikomponentenreaktionen führen, wie es nun in den folgenden Ausführungen zu sehen ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ein kombinatorischer Zugang zu einer breiten Auswahl an chiralen γ -Lactamen und 2,3-disubstituierten Pyrrolen

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurden bereits erste Untersuchungen durchgeführt, inwiefern die bereits erwähnte katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen zu chiralen 1,3-Dihydropyrrolonen bzw. 2,3-disubstituierten Pyrrolen auch direkt ausgehend vom Aldehyd und einem primären Amin als 4-Komponentenreaktion realisierbar ist. Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung des intermediär auftretenden Imins und die daran anschließende direkte Umsetzung zu den Produkten grundsätzlich möglich ist. Das Produktverhältnis wird hierbei wegen des entstehenden Reaktionswassers bei der Bildung des Imins etwas mehr auf die Seite des Pyrrols verschoben als es ansonsten in demselben Lösungsmittel der Fall ist, wenn die Katalyse direkt ausgehend vom Imin durchgeführt werden würde. Ausgehend von dieser Erkenntnis und der Möglichkeit zur Einsetzung einer Multireaktorstation war es nun das Ziel, eine Vielzahl an α,β -ungesättigten Aldehyden und primären Aminen unter den gleichen katalytischen Bedingungen miteinander zu kombinieren. Es sollte untersucht werden, welchen Einfluss dabei spezifische Substituenten der Edukte auf den Ablauf und das Ergebnis der Katalyse haben.

Bei der Multireaktorstation handelt es sich um einen Manual Synthesizer-Ares Block der Firma Advanced ChemTech Inc. bestehend aus 96 einzelnen Autoklaven. Jeder einzelne Autoklav kann ein Reaktionsvolumen von bis zu 3,5 ml aufnehmen. Der Reaktorblock ist durch eine massive Metallplatte mit den einzelnen Autoklaven jeweils zugehörigen integrierten Septen und Durchgangsventilen abgedeckt. Desweiteren besteht eine Verbindung zu einer Gas-mischbatterie, die es erlaubt, Gasmischungen verschiedener Gase mit unterschiedlichem Partialdruck bereitzustellen. Über ein Touchpad an der Frontseite des Reaktionsblocks lassen sich die Reaktionsparameter einstellen. Es können hierbei die Reaktionszeit, die Reaktionstemperatur, die Zeit des Mischens sowie die Intensivität des Mischens variiert werden. Grundsätzlich kann der Automat bei Temperaturen von $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ betrieben werden.

Das Mischen durch kreisförmige Bewegungen des ganzen Automaten ermöglicht es, ähnlich zum Rühren im Standard-Autoklaven, eine homogene Verteilung der Reaktionskomponenten in den einzelnen Autoklaven zu gewährleisten. Hierbei können abhängig von der Zahl der gefüllten Autoklaven Mischgeschwindigkeiten von 300 bis zu 1200 Umdrehungen in der Minute eingestellt werden.

Die optimale Einstellung für die simultane Reaktion in 96 Autoklaven beträgt zwischen 400 und 700 Umdrehungen pro Minute. Die folgende Abbildung zeigt ein Foto der Multireaktorstation mit den 96 einzelnen Stahlautoklaven.



Abbildung 12 - Manual Synthesizer-Ares Block ohne Abdeckplatte.

Zur Inbetriebnahme des Automaten wird zunächst im „Main Menü“ der Punkt „Setup“ gewählt. Es werden nun nacheinander die Mischgeschwindigkeit, die Mischzeit sowie die Reaktionstemperatur den gewünschten Reaktionsbedingungen entsprechend eingestellt. Die Reaktionszeit wird primär durch die Mischzeit, bei Aktivierung des Mixers, sekundär durch die Heizzeit eingestellt. Über den Punkt „Status“ können die eingestellten Reaktionsparameter nochmals eingesehen und überprüft werden. Die Einleitung des Reaktionsgases aus dem Gasmischer in die einzelnen Autoklaven erfolgt durch Edelstahlleitungen über die in der Metallplatte integrierten Durchgangsventile. Nach Beendigung der Reaktion wird die Metallplatte abgenommen und die Reaktionsmischungen werden in vorher sekurierte Schlenks überführt.

Der Vorteil dieses Reaktors besteht darin, kostenökonomisch eine Vielzahl an Synthesen durchführen zu können, um bei identischen Reaktionsparametern den Einfluss verschiedener Substituenten der eingesetzten Substrate auf die zu untersuchende Reaktion zu ermitteln. ^[55] Erste Untersuchungen zeigten, dass die Reaktionstemperatur des Blockes zwischen den äußeren Reaktionsgefäßen und denen im Zentrum um etwa 10 °C abweicht. Daraufhin wurde für den Einsatz des Automaten zur kombinatorischen Synthese auf die äußersten Reihen verzichtet, um so die gleichen Reaktionsbedingungen in allen Gefäßen zu gewährleisten. Somit ergab sich eine Kombination von sieben verschiedenen Aldehyden mit acht unterschiedlichen primären Aminen.

Alle Amine und Aldehyde bis auf 3-Ferrocenylpropenal wurden käuflich erworben und nach einer spektroskopischen Untersuchung mittels NMR hinsichtlich ihrer Reinheit ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Bei den Aldehyden handelte es sich ausschließlich um die *trans*-Isomere, *sec.*-Butylamin wurde als racemisches Gemisch eingesetzt. Das 3-Ferrocenylpropenal konnte nach einer Vorschrift von P. Dudnik et al. durch Alkylierung von Ferrocen mit 1,1,3,3-Tetramethoxypropan bereitgestellt werden. ^[56]

Anfangs war es geplant, Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für die Katalysen im Automaten einzusetzen. Wie bereits im Abschnitt 3 erwähnt führten, erfolgreiche Versuche im Standard-Autoklaven zu einer Optimierung der Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Reaktionszeit und der Partialdrücke der eingesetzten Gase, wenn anstelle klassischer Lösungsmittel zum Beispiel [C₄mim][BTA] eingesetzt wird. ^[29] Orientierende Versuche zeigten jedoch, dass zwar eine Bildung des intermediär auftretenden Imins zu beobachten ist, darüber hinaus aber keine katalytische Reaktion zu den Produkten stattgefunden hat. Das Misslingen der vollständigen Umsetzung lässt sich mit der schlechten Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxid in Ionischen Flüssigkeiten begründen. ^[57] Im Vergleich zur Katalyse im Standard-Autoklaven ist die Oberfläche der Reaktionslösung sehr klein, was auf die schmale Bauweise der einzelnen Gefäße zurückzuführen ist. Darüberhinaus erfolgt die Durchmischung der Lösung auch nicht wie bei den Katalysen im Standard-Autoklaven durch Rühren, was ebenfalls zu einer Verkleinerung der reaktiven Oberfläche beiträgt und somit auch eine Reaktion an der Grenzfläche ineffizient macht. Versuche diesem durch eine Erhöhung der Mischgeschwindigkeit bzw. des CO-Partialdruckes entgegenzuwirken blieben erfolglos.

Aufgrund dessen wurde für die Anwendung der Multireaktorstation auf Toluol als Lösungsmittel zurückgegriffen. Die einzelnen Reaktionsgefäße wurden mit jeweils 1 mmol eines primärenamins (**1**) und ungesättigten Aldehyds (**2**) sowie mit 3 mol% des Präkatalysators Tri-rutheniumdodecacarbonyl in 2 ml Toluol befüllt, um noch einen genügend großen Gasraum für die Katalysen sicherstellen zu können. Anschließend wurde die ganze Apparatur sekuriert und es erfolgte die Einleitung von 12 bar CO und 8 bar Ethylen in den Reaktorblock. Die Umsetzung wurde bei einer Temperatur von 140 °C unter Schütteln für 16 Stunden durchgeführt.

Eine Übersicht des Reaktionsverlaufs der 4-Komponentenreaktion sowie der eingesetzten Substrate kann der folgenden Abbildung entnommen werden.

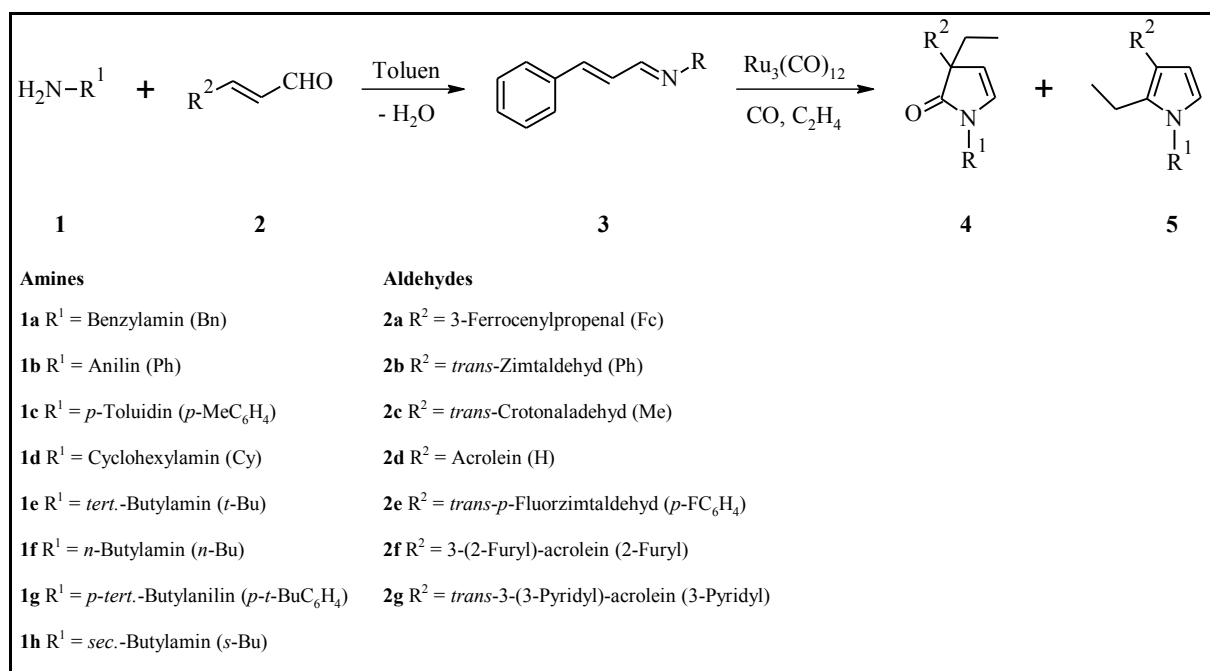


Abbildung 13 - 4-Komponentenreaktion zur Bildung der heterocyclischen Produkte **4** und **5**.

Nach Beendigung der Katalyse wurden die einzelnen rotorangefarbenen Lösungen in Schlenkgefäße überführt, restlos vom Lösungsmittel mittels Kälte-destillation befreit und für eine erste orientierende Untersuchung mittels ¹H-NMR spektroskopisch analysiert. Letztendlich konnten die Katalyseprodukte durch Säulenchromatographie voneinander getrennt und in reiner Form isoliert werden. Die Charakterisierung der Produkte erfolgte mittels IR-, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie und HRMS (High-Resolution-Mass-Spectrometry).

Die folgende Tabelle stellt die Kombination der eingesetzten acht Amine mit den sieben Aldehyden und deren Ausbeuten der entsprechenden Produkte **4** und **5** nach der Isolierung dar. [58]

Tabelle 1 - Eingesetzte Aldehyde und Amine und isolierte Ausbeuten der Produkte **4** und **5**.

R ² =	Fc		Ph		Me		H		<i>p</i> -FC ₆ H ₄		2-Furyl		3-Pyridyl	
	Ausbeute (%)		Ausbeute (%)		Ausbeute (%)		Ausbeute (%)		Ausbeute (%)		Ausbeute (%)		Ausbeute (%)	
R ¹ =	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5	4	5
Bn (aa-ga)	66	30	42	50	22	50	/	/	65	28	57	43	59	35
Ph (ab-gb)	45	53	/	57	/	57	/	/	/	57	/	47	55	45
<i>p</i> -MeC ₆ H ₄ (ac-gc)	45	52	/	47	/	47	/	/	/	57	40	55	35	54
Cy (ad-gd)	57	42	46	48	46	27	/	/	52	34	60	37	46	49
<i>t</i> -Bu (ae-ge)	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
<i>n</i> -Bu (af-gf)	67	25	58	40	50	49	/	/	55	33	60	36	54	32
<i>p-t</i> -BuC ₆ H ₄ (ag-gg)	54	44	/	52	/	46	/	/	/	54	42	41	64	31
<i>s</i> -Bu (ah-gh)	68	28	51	42	51	27	/	/	41	52	57	38	40	43

Aus den Einträgen in Tabelle 1 kann entnommen werden, dass die meisten Kombinationen für die katalytische Umsetzung von primären Aminen mit ungesättigten Aldehyden zu den heterocyclischen Produkten erfolgreich sind. Acrolein und *tert.*-Butylamin sind die beiden einzigen Stoffe innerhalb dieser Untersuchung, die sich nicht erfolgreich umsetzen ließen.

Im Falle des Acroleins und des *tert.*-Butylamins wiesen die ¹H-NMR-Spektren der unaufbereiteten Reaktionsmischungen nicht die für die beiden potenziellen Produkte **4** und **5** typischen Signale auf. Diese können sehr einfach anhand der für die Produkte charakteristischen Dubletts im Bereich von 5 bis 7 ppm identifiziert werden.

Die folgende Abbildung zeigt ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der erfolgreichen katalytischen Umsetzung von *trans*-3-(3-Pyridyl)-acrolein mit Benzylamin direkt nach der Katalyse und anschließender Abtrennung des Lösungsmittels. Es sind deutlich die erwähnten Dubletts zu erkennen, welche auf eine gelungene Umsetzung von **1** mit **2** schließen lassen und somit für die anschließende säulenchromatographische Trennung in Frage kamen.

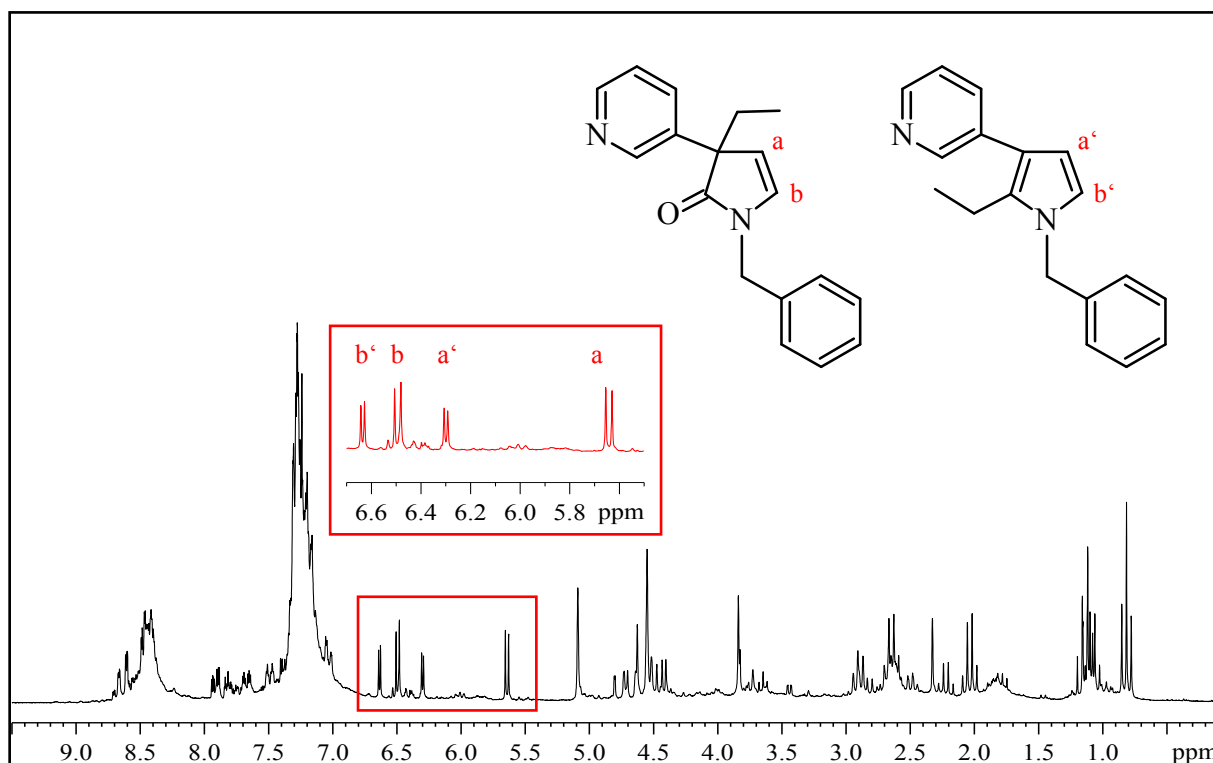


Abbildung 14 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der unaufbereiteten Reaktionsmischung der Produkte **4ga** und **5ga**.

Für Acrolein könnte ein Grund für das Misslingen der Katalyse sein, dass dieses zu reaktiv ist und erst gar nicht zum zwischenzeitlich auftretenden Imin umgesetzt werden kann bzw. sofort weiterreagiert. Es konnten weder die erwarteten Dubletts der Ringprotonen der Heterocyclen noch ein Signal der $\text{N}=\text{CH}$ -Gruppe des entsprechenden Imins bzw. des anfangs eingesetzten Aldehyds beobachtet werden. Vielmehr weisen Signale in der für Aliphaten und Olefinen typischen Region des Spektrums darauf hin, dass es zu einer Bildung von oligomeren oder polymeren Produkten gekommen ist.

Im Gegensatz dazu kann im Falle des *tert.*-Butylamins davon ausgegangen werden, dass eine fehlgeschlagene katalytische Umsetzung auf sterische Einflüsse zurückzuführen ist.

Zusätzliche Versuche im Standard-Autoklaven *trans*-Zimtaldehyd mit *tert.*-Butylamin bzw. 2,6-Diisopropylphenylamin umzusetzen zeigten, dass es sehr wohl möglich ist, das intermediäre Imin zu erhalten und zu isolieren. Darüber hinaus erfolgte aber keine weitere katalytische Umsetzung zu den entsprechenden Produkten.

Die anderen eingesetzten aliphatischen Amine ergeben jeweils beide Produkte **4** und **5** bei der Umsetzung mit den Aldehyden, CO und Ethylen. Im Falle des *sec.*-Butylamins werden im resultierenden Pyrrolon zwei zueinander diastereomere Enantiomerenpaare gebildet. Mit Blick auf die NMR-Spektren und den darin auftauchenden doppelten Signalsätze für diejenigen Signale, welche sich in unmittelbarer Nähe zu einem Stereozentrum befinden, ist zu erkennen, dass keines der beiden Isomere bevorzugt gebildet wird. Beide Signalsätze weisen in etwa die gleichen Intensitäten auf, womit von keiner diastereoselektiven Reaktion ausgegangen werden kann.

Aromatische Amine, wie zum Beispiel Anilin, reagieren ausschließlich mit 3-Ferrocenylpropenal, 3-(3-pyridyl)-acrolein und 3-(2-Furyl)-acrolein zu dem Gemisch des korrespondierenden Lactams und Pyrrols. In den anderen Fällen stellt sich heraus, dass nur das Pyrrolderivat mit einer Ausbeute von ungefähr 50% gebildet wird. Die Kombination von 3-(2-Furyl)-acrolein mit Anilin stellt hierbei eine Ausnahme dar, da hierbei ebenfalls nur die Umsetzung zum Pyrrol zu beobachten ist.

Allgemein muss festgehalten werden, dass das Wasser, welches bei der Kondensationsreaktion des Aldehyds mit dem entsprechenden Amin entsteht, zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten des Pyrrols führt. So lässt sich die Ausbeute an Pyrrol verglichen zur Katalyse ausgehend vom zunächst isolierten Imin um etwa das Zehnfache erhöhen. Desweiteren ist das sonst als Nebenprodukt auftretende alkylierte Imin nicht mehr nachweisbar.

Im Folgenden soll jeweils ein Vertreter der synthetisierten 1,3-Dihydropyrrolone und der 2,3-disubstituierten Pyrrole beispielhaft für die Strukturaufklärung an Hand der erhaltenen NMR-Spektren und Kristallstrukturen näher betrachtet werden. Die zusätzlichen Ergebnisse der HRMS weisen bei allen isolierten Produkten eine maximale Abweichung von 5 mmu auf.

Die folgende Abbildung zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des 1,3-Dihydropyrrolons **4aa** mit den für diese Verbindung charakteristischen Signalen. Es sind zum einen deutlich die für das Pyrrolonderivat typischen Dubletts bei etwa 5.50 ppm (a) und 6.50 ppm (b) auszumachen, die für einen erfolgreichen Aufbau des gewünschten Heterocyclus sprechen. Im Hochfeld des Spektrums ist das für eine Ethylgruppe typische Signal bestehend aus dem Triplet für die CH_3 -Gruppe (f) bzw. Quartett für die CH_2 -Gruppe (e) zu erkennen.

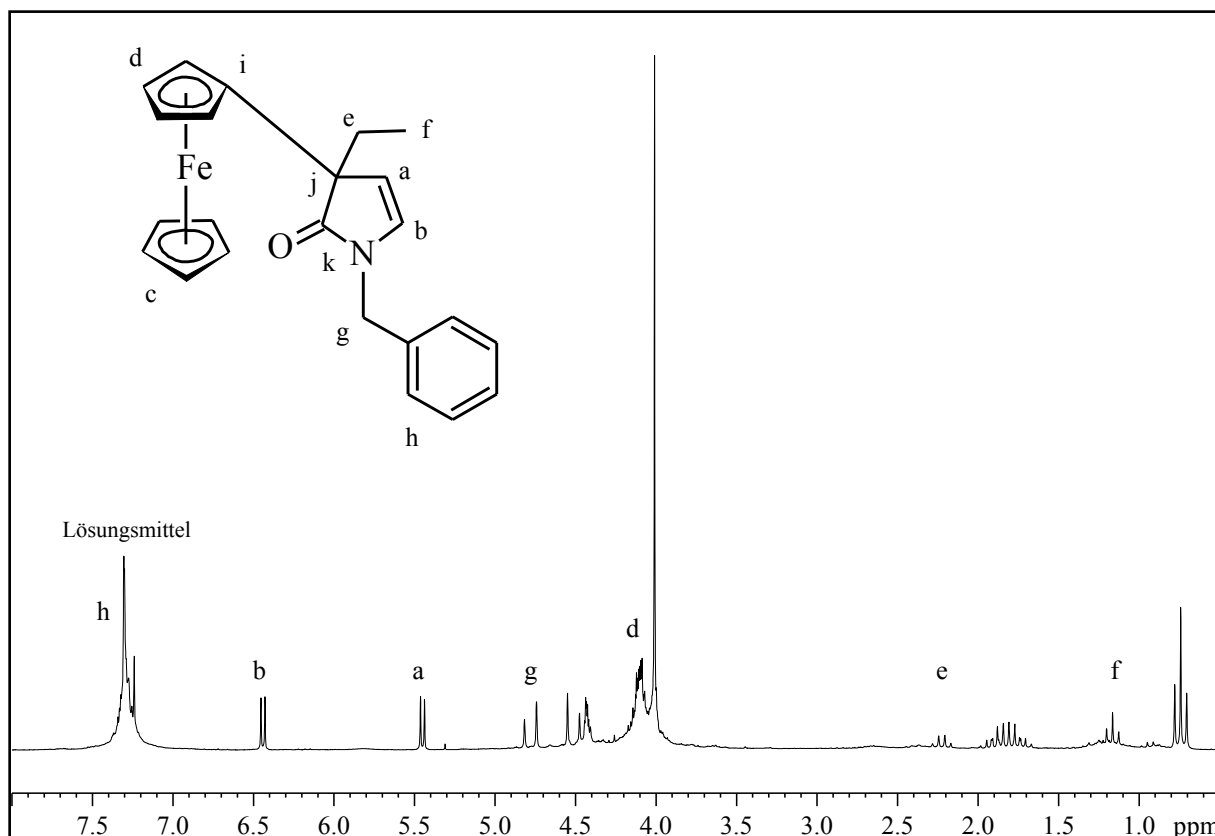


Abbildung 15 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-Benzyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on **4aa**.

Bei etwa 4.70 ppm ist das Signal der CH_2 -Gruppe des Benzylrings (g) zu erkennen. Wie es für die CH_2 -Gruppe eines Benzylsubstituenten typisch ist, verhalten sich auch hier die Wasserstoffatome diastereotop. Damit kommt es zu einer für ein AB-Spinsystem typischen Aufspaltung des Signals. Für das entsprechende Pyrroliderivat ist dagegen nur ein Singulett für die CH_2 -Gruppe des Benzylsubstituenten zu beobachten.

Die restlichen Signale entsprechen denen, die für die beiden Reste, den Benzyl- und Ferrocenylsubstituenten, zu erwarten sind. Eine genaue Auflistung der Signale mit den jeweiligen Kopplungskonstanten sowie deren Zuordnung ist im Experimentellen Teil zu finden.

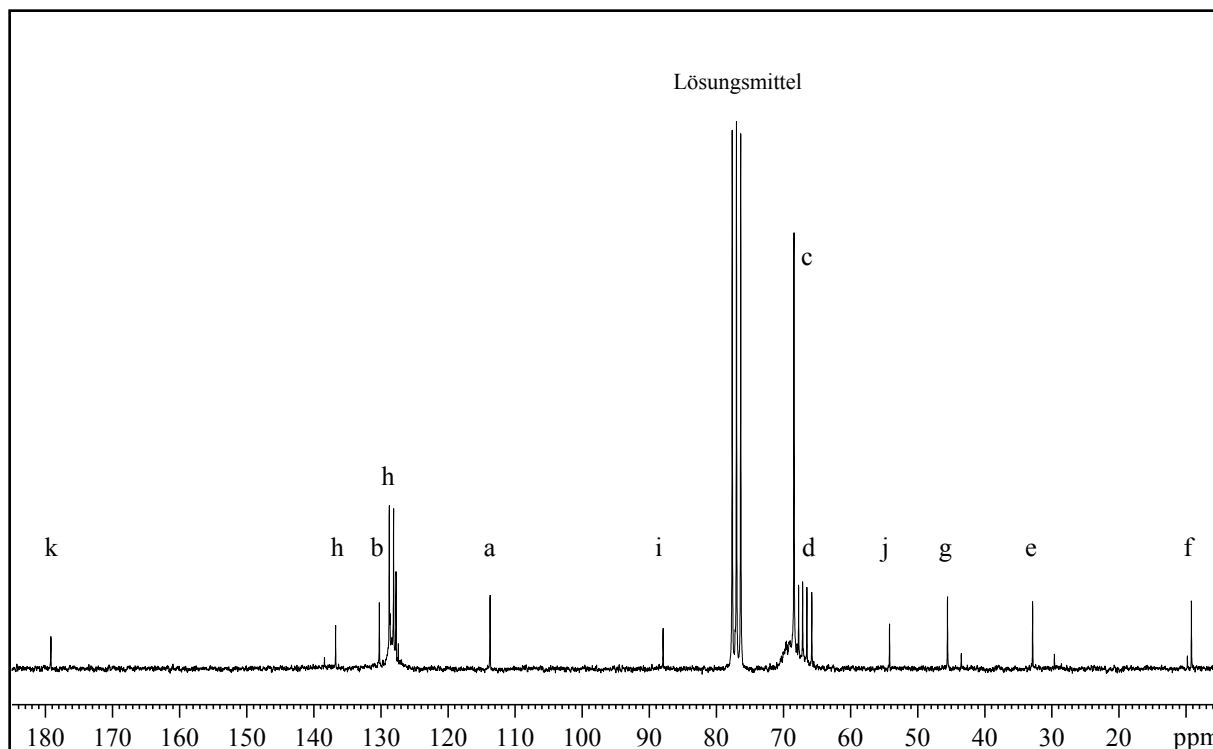


Abbildung 16 - ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-Benzyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on **4aa**.

Im entsprechenden ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **4aa** lässt sich deutlich das für eine CO-Gruppe typische Signal bei einer chemischen Verschiebung von etwa 180 ppm (k) ausmachen. Desweiteren lassen sich auch hier die doppelten Signalsätze für die Ethylgruppe (e und f) und die CH_2 -Gruppe (g) des Benzylsubstituenten ausmachen. Die restlichen Signale entsprechen wiederum denen für eine Ferrocenyl- bzw. Benzylgruppe typischen Werten. Das quartäre C2-Atom (j) hat eine typische chemische Verschiebung von etwa 54 ppm.

Die jeweiligen IR-Spektren zeigen deutlich den zu erwartenden intensiven Carbonyltripletter um die 1694 cm^{-1} . Die Massenspektren der hergestellten Pyrrolone bestätigen zusätzlich über den Molpeak und typischer Fragmentpeaks (wie zum Beispiel durch Abspaltung von CO oder C_2H_5) die Struktur.

Die folgende Abbildung zeigt die erhaltene Röntgenstruktur, die aus Kristallen der Verbindung **4aa** erhalten werden konnte. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 aufgelistet und weisen die erwarteten Werte auf. Zwischen C3 und C4 bzw. C1 und O1 wird der Wert einer typischen Doppelbindung erhalten. Die C1-N1-Bindung ist auf Grund der Delokalisierung der Elektronendichte von der Carbonylgruppe zum Stickstoffatom auf $1.370(4)\text{ \AA}$ verkürzt.

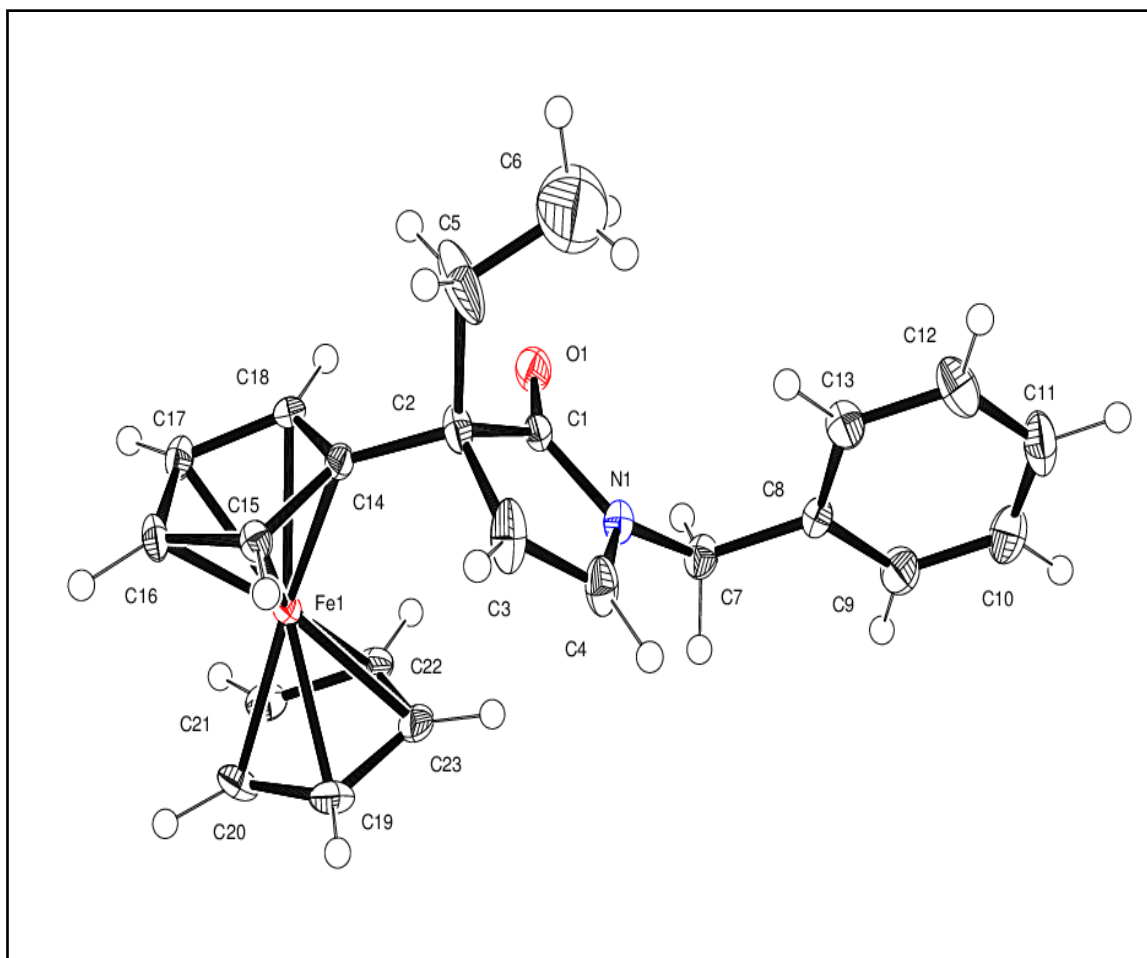


Abbildung 17 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung **4aa**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 2 - Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **4aa**.

4aa					
N1-C1	1.370 (4)	N1-C1-C2	107.3 (3)	C1-N1-C7	124.7 (3)
C1-C2	1.539 (4)	C1-C2-C3	102.0 (3)	N1-C1-O1	125.2 (3)
C2-C3	1.513 (5)	C2-C3-C4	109.1 (3)	C2-C1-O1	127.5 (3)
C3-C4	1.327 (5)	C3-C4-N1	111.5 (3)	C1-C2-C5	109.3 (3)
C4-N1	1.415 (4)	C4-N1-C1	110.1 (3)	C5-C2-C14	109.3 (3)
C1-O1	1.223 (4)	C4-N1-C7	125.0 (3)	C5-C2-C3	113.5 (3)
		C14-C2-C1	110.1 (3)	C14-C2-C3	112.4 (3)

Als Vertreter der 2,3-disubstituierten Pyrrole wird im Folgenden näher auf das *N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol **5ad** eingegangen. Die folgende Abbildung zeigt das resultierende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung.

Es lassen sich auch hier die beiden für den Heterocyclus typischen Dubletts bei 6.30 ppm (a') sowie 6.54 ppm (b') erkennen, an Hand derer die Pyrrole zweifelsfrei identifiziert werden können. Darüberhinaus lassen sich auch deutlich die für eine Cyclohexylgruppe typischen Signale von 1.30 bis 2.10 ppm (h') mit den charakteristischen Kopplungsmustern wiederfinden. Durch die Nachbarschaft zum Stickstoff kommt es zu einer Verschiebung in Richtung Tieffeld für die CH-Gruppe des Cyclohexylrings zu einem Wert von 3.80 ppm (g'). Die Signale der Ethylgruppe (e' und f') weisen darauf hin, dass sich in der Tat Ethylen im Laufe des Katalysemechanismus an dem Kohlenstoffatom anlagert, welches aus einem Molekül CO erhalten wird. Die restlichen Signale können dem Ferrocenylsubstituenten zugeordnet werden.

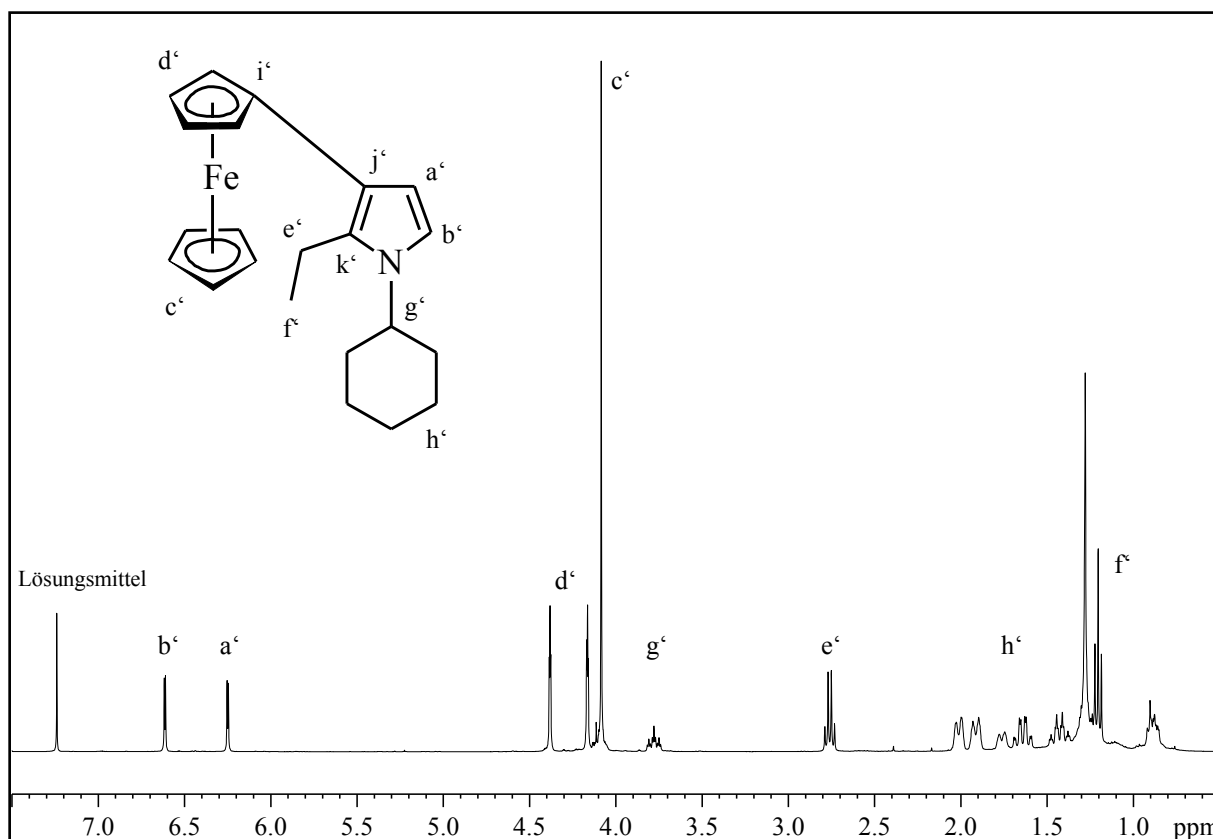


Abbildung 18 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol **5ad**.

Abbildung 19 zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **5ad** mit den charakteristischen Signalen für diese Verbindung. Typisch für diesen Heterocyclus sind die chemischen Verschiebungen der beiden Kohlenstoffatome C3 und C4. Im Gegensatz zum Pyrrolon ist am C4-Atom statt der

Carbonylgruppe eine Ethylgruppe gebunden. Auf Grund der Nachbarschaft zum Stickstoffatom kommt es zu einer Verschiebung des Signals in Richtung Tieffeld, zu einem Wert von 131 ppm (k'), gegenüber dem für einfache Olefine typischen Bereich. Das Signal für das C3-Atom befindet sich bei einer chemischen Verschiebung von 116 ppm (j').

Eine genaue Auflistung aller Signale, der im ^1H -NMR-Spektrum gefundenen Kopplungskonstanten sowie der Daten der entsprechenden Massenspektren der synthetisierten Pyrrole befindet sich im Experimentellen Teil.

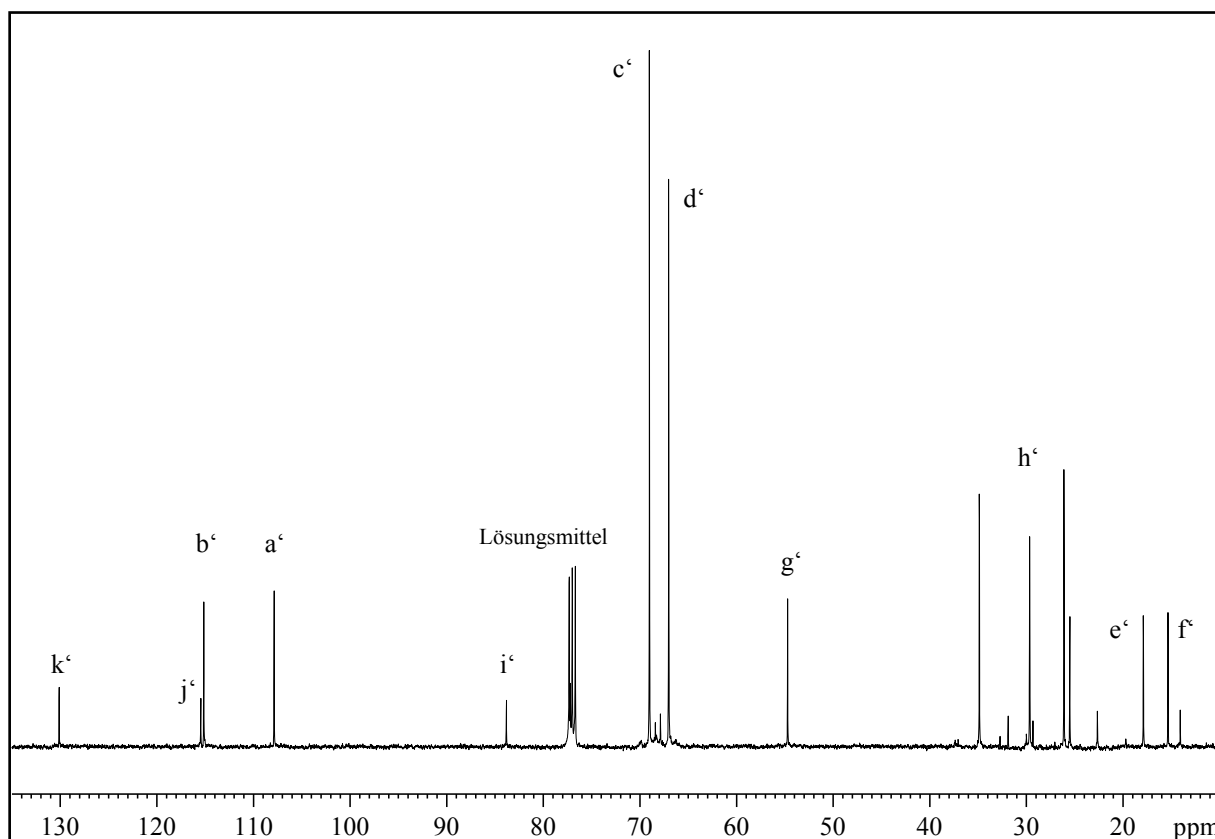


Abbildung 19 - ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol **5ad**.

Die in der folgenden Abbildung dargestellte Röntgenkristallstruktur konnte von kristallinem Material der Verbindung **5ad** erhalten werden. Einige wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. An Hand der Werte kann den Bindungen zwischen C1 und C2 (1.357 (11) Å) bzw. C3 und C4 (1.398 (11) Å) der Charakter einer Doppelbindung zugeordnet werden. Die restlichen Bindungslängen entsprechen den für dieses Molekül typischen Werten.

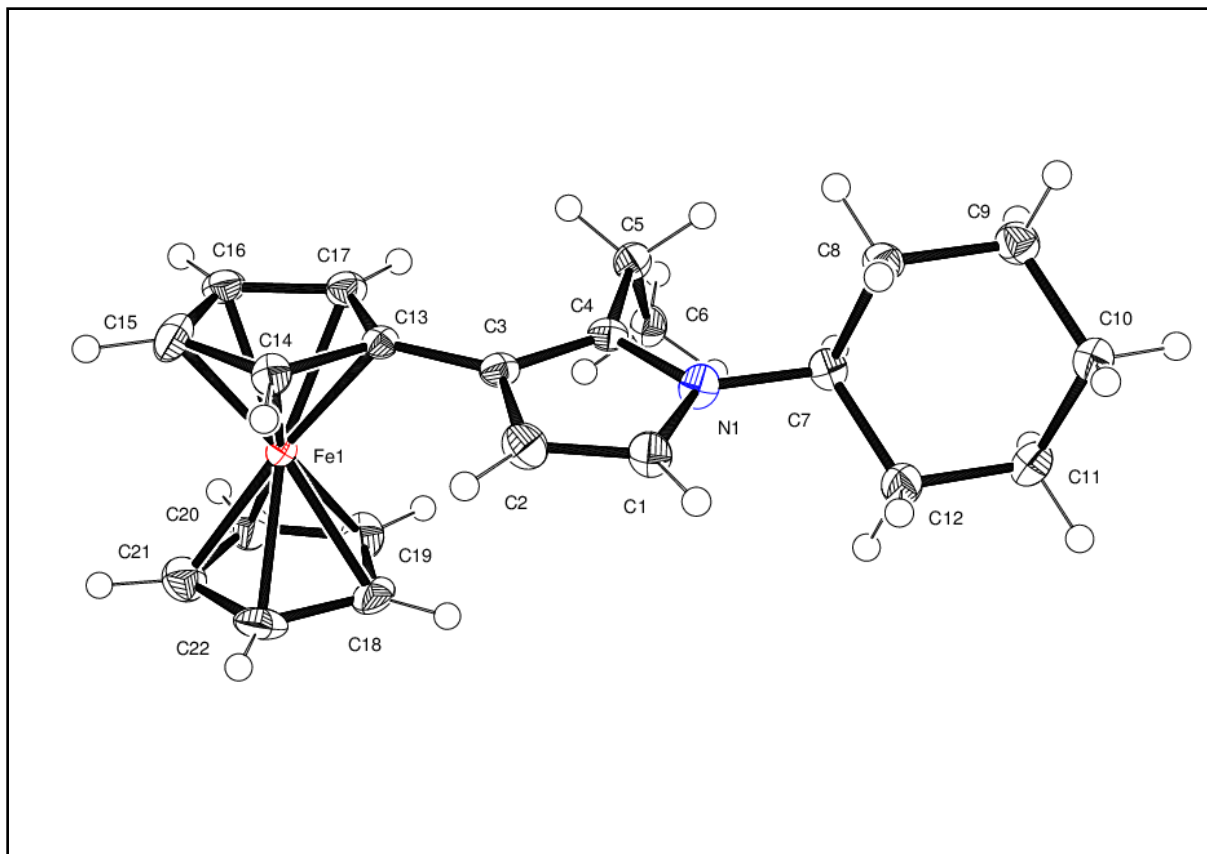


Abbildung 20 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung **5ad**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 3 - Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **5ad**.

5ad					
N1-C1	1.386 (9)	N1-C1-C2	108.5 (7)	C4-N1-C7	126.6 (6)
C1-C2	1.357 (11)	C1-C2-C3	108.1 (7)	C2-C3-C13	123.6 (7)
C2-C3	1.423 (11)	C2-C3-C4	107.2 (7)	C4-C3-C13	129.2 (7)
C3-C4	1.398 (11)	C3-C4-N1	107.1 (6)	C3-C4-C5	131.1 (7)
C4-N1	1.385 (9)	C4-N1-C1	109.2 (6)	C5-C4-N1	121.9 (7)
		C1-N1-C7	124.0 (6)		

Da zahlreiche Versuche fehlschlagen, Ionische Flüssigkeiten für die Katalyse in der Multireaktorstation als Reaktionsmedium zu etablieren, sollte in einer Beispielreaktion im Standard-Autoklaven gezeigt werden, dass die Katalyse auch in ILs grundsätzlich möglich ist. So wurde die Kombination von *trans*-3-(3-Pyridyl)-acrolein mit Cyclohexylamin unter gleichen Bedingungen in [C₄mim] [Triflat] im Standard-Autoklaven wiederholt. Nach Beendigung der Katalyse erfolgten mittels Pentan die Extraktion des Produktgemisches aus der Ionischen Flüssigkeit und anschließend eine säulenchromatographische Trennung der beiden katalytischen Produkte. Es konnten dabei bezüglich Umsatz und Selektivität in etwa die gleichen Ergebnisse erzielt werden wie dies auch für die Katalyse in Toluol der Fall war.

Wie bereits in vorhergehenden Untersuchungen von der Arbeitsgruppe Imhof berichtet wurde, führt eine Oxidation der Pyrrole durch Luftsauerstoff zu den entsprechenden Hydroxypyrrolonen **6**.^[6e] Ein postulierter Reaktionsablauf zur Oxidation der Katalyseprodukte **5** kann der folgenden Abbildung entnommen werden.

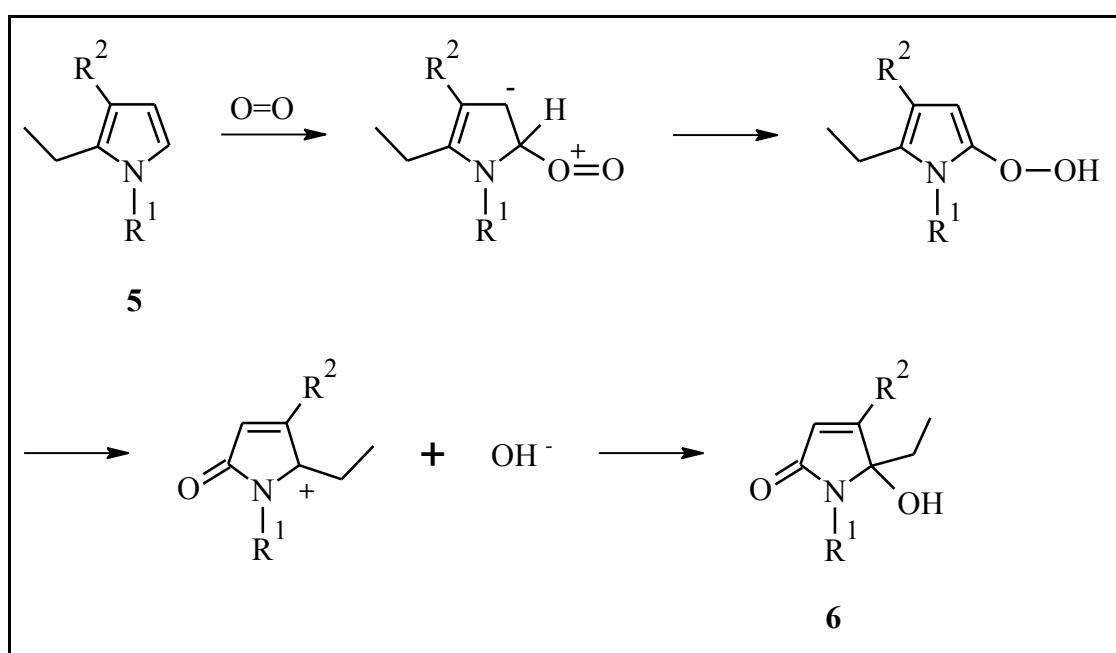


Abbildung 21 - Postulierter Reaktionsablauf der Oxidation der 2,3-disubstituierten Pyrrole.

Die Oxidation des Pyrrols führt demnach zu der Aufnahme von zwei Sauerstoffatomen, wobei eines im Produkt eine Carbonylfunktion am C4 bildet und das andere als Hydroxygruppe am C2 des Heterocyclen eingeführt wird.

In der Literatur wurden ähnliche Reaktionen erwähnt, in denen Pyrrole zu Hydroxypyrrolonen durch Oxidation mit Sauerstoff umgewandelt werden. ^[59] Hierbei mussten die Pyrrole aber stets in Gegenwart eines Photosensibilisators oder Radikalinitiatoren wie zum Beispiel AIBN bestrahlt werden, um eine erfolgreiche Umsetzung zu gewährleisten.

In dem vorliegenden Fall konnte jedoch gezeigt werden, dass dies bei der oxidativen Umsetzung der 2,3-disubstituierten Pyrrole nicht erforderlich ist. So wurden die erhaltenen Katalyseprodukte **5** in wenig Ethanol gelöst, mit 5 mol% p-Toluolsulfonsäure als Katalysator versetzt und über einen Zeitraum von einem Monat mit dem Luftsauerstoff zur Reaktion gebracht. Die oxidierten Produkte **6** wurden dann vom Lösungsmittel mittels Kälte-destillation befreit und säulenchromatographisch vom Katalysator getrennt. Aus der Untersuchung der unaufbereiteten Reaktionslösungen konnte geschlussfolgert werden, dass die Mehrheit der Pyrrole oxidativ umgesetzt wurden, jedoch nur 17 von ihnen in reiner Form und für die folgenden spektroskopischen Untersuchungen in ausreichender Menge durch die säulenchromatographische Aufarbeitung isoliert werden konnten.

Es lassen sich damit die 2,3-disubstituierten Pyrrole ohne weiteres an der Luft zu den Hydroxypyrrolonen umsetzen unabhängig von den am Pyrrolring befindlichen Substituenten. Eine Auswertung der Ergebnisse ergab, dass kein Zusammenhang zwischen den Resten R¹ und R² von **5** und einer erfolgreichen Oxidation auszumachen ist.

Die folgenden Abbildungen zeigen jeweils ein ¹H-NMR- bzw. ¹³C-NMR Spektrum der erfolgreichen Umsetzung von *N*-Butyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol **5af**.

Der Vergleich des erhaltenen ¹H-NMR-Spektrums der Verbindung **6af** mit dem Spektrum des entsprechenden Pyrrols **5af** macht deutlich, dass dieses tatsächlich umgesetzt worden ist. So lassen sich die charakteristischen Dublett-Signale nicht mehr erkennen und es ist stattdessen ein Singulett-Signal bei ungefähr 6.00 ppm zu beobachten. Dieses kann der CH-Gruppe (a) zugeordnet werden, welche sich in unmittelbarer Nachbarschaft zur CO-Gruppe befindet. Zusätzlich ist auch ein Signal für die durch die Oxidation erhaltene OH-Gruppe (j) im Spektrum auszumachen. Beide Signale sind charakteristisch für das erhaltene *N*-Butyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on und bestätigen damit den Erfolg der oxidativen Umsetzung von **5af** zu **6af**. Die restlichen Signale entsprechen den typischen Werten die auch schon für das Pyrrolderivat mit den beiden am Fünfring gebundenen Substituenten zugeordnet werden konnten.

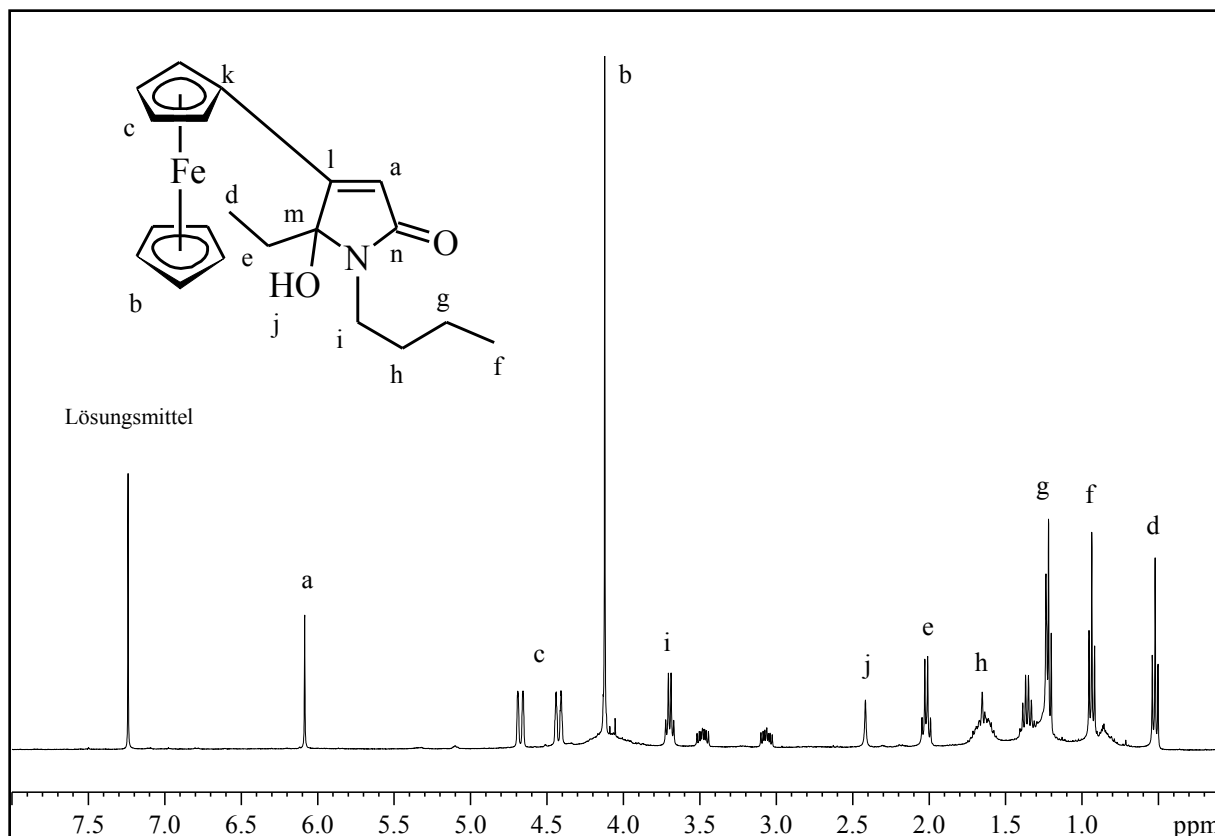


Abbildung 22 - ^1H -NMR-Spektrum von *N*-Butyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on **6af**.

Das folgende ^{13}C -NMR-Spektrum weist nun ebenfalls gegenüber dem vom Pyrrol **5af** erhaltenen Spektrum ein Signal bei etwa 170 ppm auf, welches der CO-Gruppe (n) am C4 zugeordnet werden kann. Allgemein muss festgehalten werden, dass sich die Oxidation auf das ganze Spektrum auswirkt, und sich verglichen mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des entsprechenden Pyrrolderivats **5af** einige Unterschiede feststellen lassen. So kommt es zum einen durch die nun gebildete Hydroxygruppe am C1-Atom (m) zu einer Verschiebung des nun quartären Kohlenstoffatoms von zuvor 131 ppm auf etwa 94 ppm. Die chemische Natur der OH-Gruppe führt also in diesem Fall zu einer chemischen Verschiebung des Signals in Richtung Hochfeld des Spektrums. Zum anderen wird das Signal des C2-Atoms (l) um etwa 44 pm in Richtung Tieffeld verschoben. Die restlichen Signale entsprechen typischen Werten, die für die beiden am Fünfring gebundenen Substituenten zu erwarten sind.

Die zusätzlichen Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse bestätigen ebenfalls die erfolgreiche Oxidation zu den postulierten Produkten.

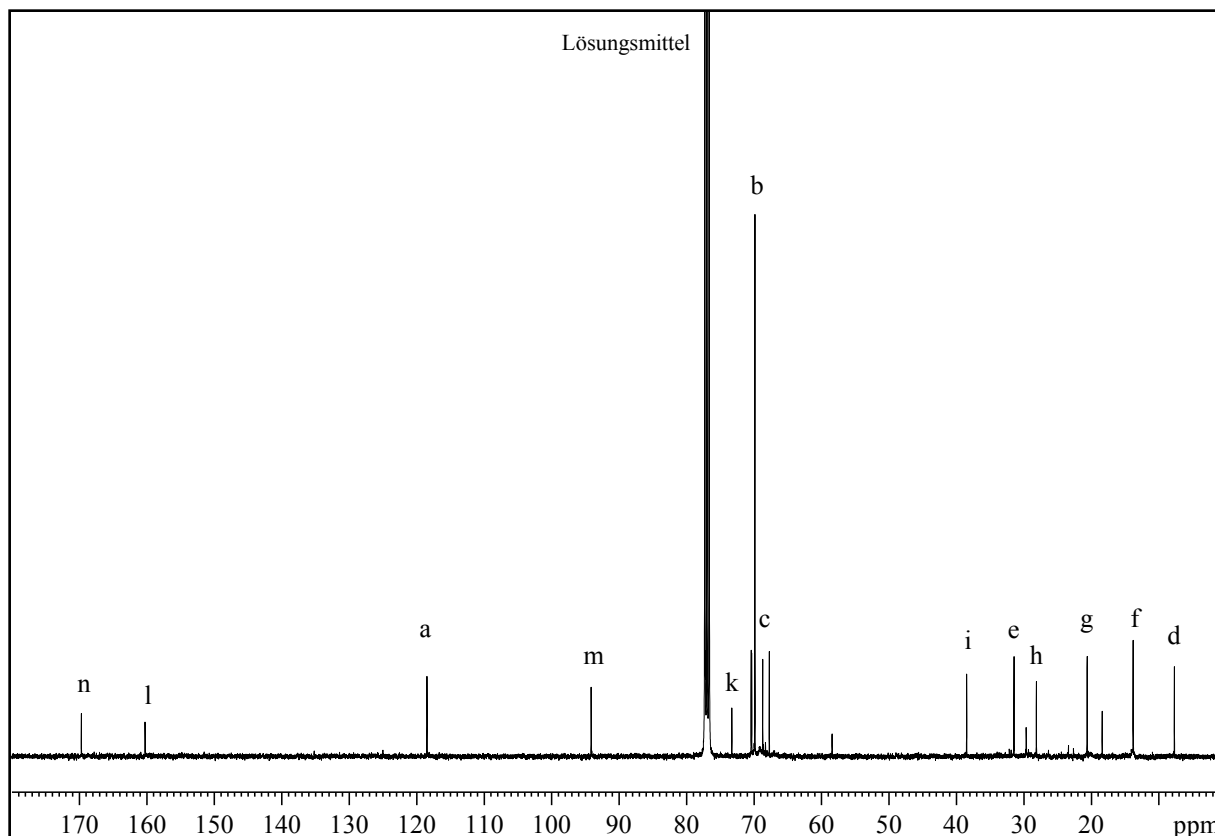


Abbildung 23 - ^{13}C -NMR-Spektrum von *N*-Butyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on **6af**.

Von der Verbindung **6ag** konnten Kristalle erhalten werden, die zusätzlich mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse einer genauen Analyse unterzogen wurden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass die Oxidation der Pyrrole durchgeführt werden konnte und das resultierende 5-Hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on-Derivat gebildet worden ist. Die gemessenen Bindungslängen und Bindungswinkel sind in Tabelle 4 aufgelistet und entsprechen den für diese Verbindung typischen Werten. So lässt sich anhand der Bindungslänge von 1.338 (6) Å zwischen C2 und C3 der Charakter einer Doppelbindung ausmachen. Durch die Delokalisierung der Elektronendichte von der Carbonylgruppe zum Pyrrolon-Stickstoffatom kommt es zu einer minimalen für Lactame typischen Verkürzung der C1-N1-Einfachbindung auf 1.485 (5) Å.

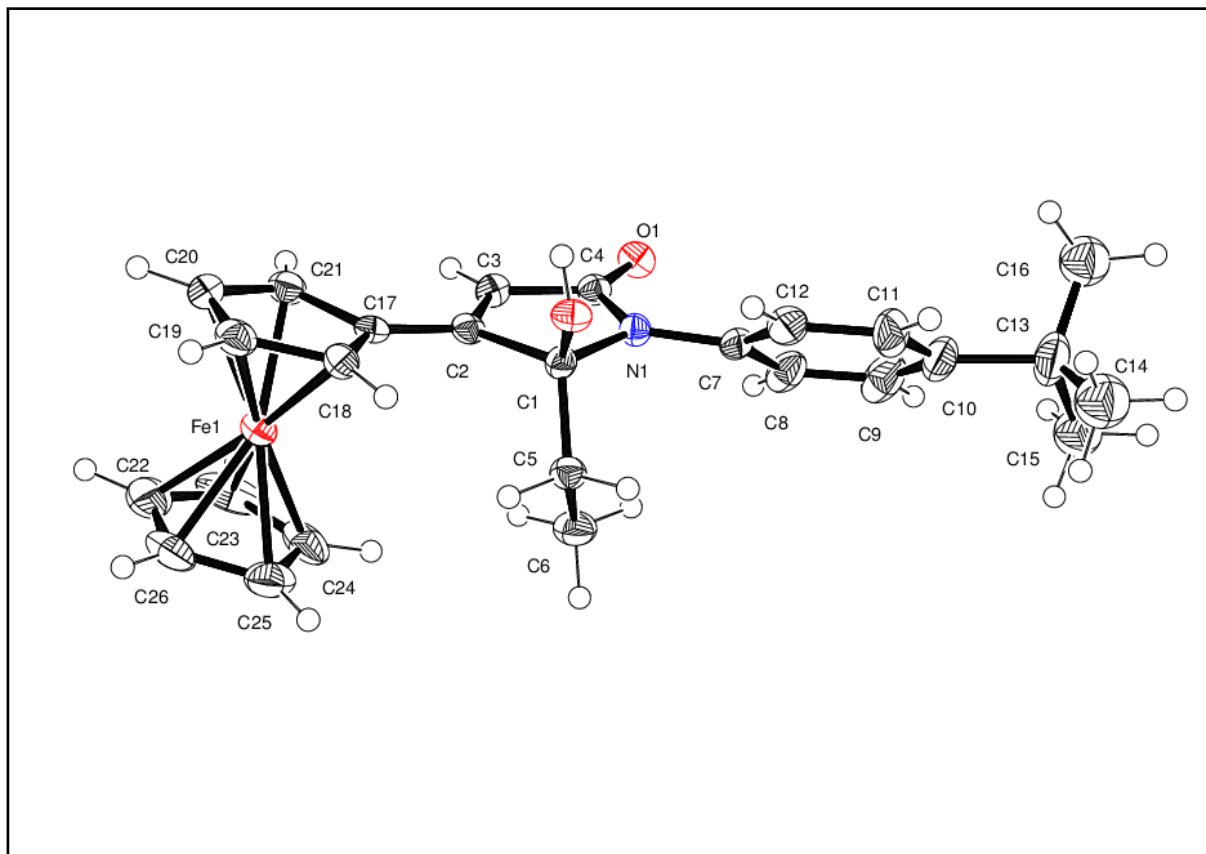


Abbildung 24 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung **6ag**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 4 - Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **6ag**.

6ag					
N1-C1	1.485 (5)	N1-C1-C2	101.1 (3)	C3-C4-O1	127.5 (4)
C1-O2	1.414 (5)	N1-C1-O2	112.2 (3)	N1-C4-O1	125.2 (4)
C1-C5	1.522 (6)	C1-C2-C3	109.2 (4)	C4-N1-C7	123.6 (4)
C1-C2	1.536 (6)	O2-C1-C2	111.1 (3)	C1-N1-C7	124.7 (3)
C2-C3	1.338 (6)	C1-C2-C17	122.6 (4)	C4-N1-C1	111.6 (3)
C3-C4	1.455 (6)	C2-C3-C4	110.6 (4)	N1-C1-C5	110.7 (3)
C4-O1	1.235 (5)	C3-C2-C17	127.6 (4)	C2-C1-C5	115.0 (3)
C4-N1	1.365 (5)	C3-C4-N1	107.3 (4)	O2-C1-C5	106.9 (3)

Die aus der kombinatorischen Katalyse von sieben verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden mit acht primären Aminen erhaltenen 1,3-Dihydropyrrolone **4** sollten nach deren Isolierung zu den entsprechenden Aminosäurederivaten umgesetzt werden. Diverse Pharmazeutika die den uns zugänglichen Stoffen bereits sehr ähnlich sind, basieren auf einer Freisetzung von γ -Aminobuttersäure-Derivaten durch Hydrolyse der entsprechenden Lactame.

Somit wurden alle isolierten Substanzen **4** mit einer Kaliumhydroxid-Lösung in Ethanol umgesetzt. Die nach der Aufarbeitung erste spektroskopische Untersuchung ergab hierbei jedoch, dass nicht die gewünschte Umsetzung erfolgte sondern weiterhin die Pyrrolone vorlagen. Es kann demnach davon ausgegangen werden, dass die Pyrrolone chemisch zu inaktiv sind, als dass sie zu den Aminosäurederivaten umgesetzt werden könnten.

Auch der Versuch, durch Zusatz von *meta*-Chlorperbenzoesäure analog der von Mohanakrishnan et al. beschriebenen Syntheseroute zur oxidativen Ringöffnung von 1,3-Diarylbenzo[*c*]-heterocyclen zu den jeweiligen 1,2-Diaroylbenzenen, blieb erfolglos. ^[59h]

4.2 Synthese und strukturelle Charakterisierung von Iminen des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins und deren katalytische Umsetzung

Im vorherigen Kapitel stand der Einsatz von primären Aminen und deren Umsetzung mit einer Vielzahl an α,β -ungesättigten Aldehyden im Fokus. Ausgehend von diesen Erkenntnissen sollte nun in anschließenden Untersuchungen erforscht werden, wie sich aliphatische Diamine verhalten und ob der Aufbau von zwei Heterocyclen in einem Molekül analog der katalytischen Umsetzung von primären Aminen mit einem Aldehyd, Kohlenstoffmonoxid und Ethylen erfolgt.

Die Umsetzung von *p*-Phenylendiamin mit α,β -ungesättigten Aldehyden (insbesondere Zimtaldehyd) konnte bereits erfolgreich durchgeführt werden und hatte die entsprechenden Bis-dihydropyrrone zur Folge.^[6f] Setzt man dagegen *o*-Phenylendiamin als Substrat ein, erhält man ein Gemisch aus den Diiminen und einfach reagierten katalytischen Produkten. Wegen der erhöhten Basizität aliphatischer Amine sollte nun untersucht werden, ob diese auf gleichem Wege zu den jeweiligen Katalyseprodukten umgesetzt werden und dabei die zu erwartende erhöhte Reaktivität zu beobachten ist.

So wurde als Aminkomponente das 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin **9** für die nun folgenden Untersuchungen herangezogen. Eine schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs zum Diamin zeigt die folgende Abbildung.

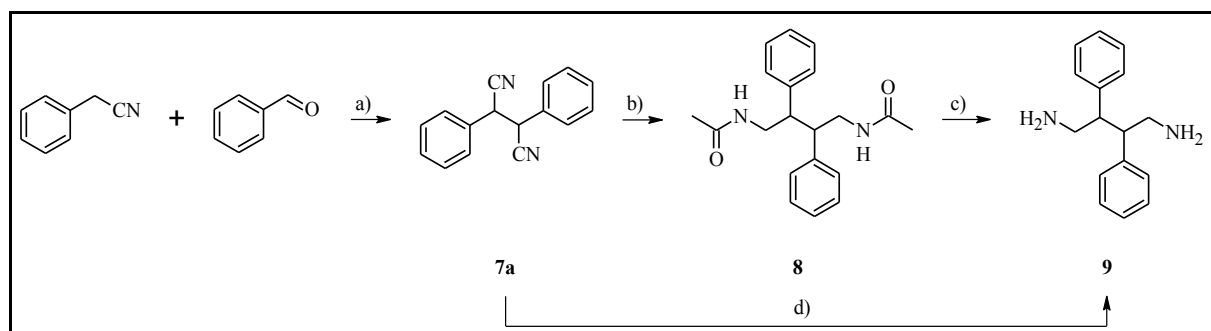


Abbildung 25 - Synthetische Darstellung des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins **9** a) NaCN, H₂O/ MeOH, Rückfluss, 1 h; b) Acetanhydrid, Toluol, Raney-Ni, 14 bar H₂, 130 °C, 72 h; c) 5 M NaOH, 200 °C, 72 h; d) BH₃ x THF, THF, 20 °C, 18 h.

Im ersten Schritt erfolgte nach einer Vorschrift von R. B. Davis die Umsetzung von Benzylcyanid mit Benzaldehyd, welches in der Gegenwart von Natriumcyanid das 2,3-Diphenylsuccinonitril **7a** ergibt, ein Nitril-Derivat der Bernsteinsäure. ^[60] Das zugehörige ¹H-NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 4.91 ppm, welches den CH-Gruppen zugeordnet werden kann. Neben der zusätzlichen im IR-Spektrum auftauchenden Bande für die CN-Valenzschwingung bei 2194 cm⁻¹ weisen somit beide Spektren auf eine erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Produkt hin.

Analog konnte ausgehend von Pyridin-2-carbaldehyd anstelle von Benzaldehyd das 2-Phenyl-3-(pyridin-2-yl)-succinonitril **7b** hergestellt werden, das im ¹H-NMR-Spektrum bei 4.10 ppm und im IR-Spektrum bei 2194 cm⁻¹ die entsprechenden charakteristischen Signale aufweist. Dieses zersetzt sich an Luft rasch in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Chloroform. In unpolaren Lösungsmitteln, wie zum Beispiel Toluol, ist es dagegen längere Zeit haltbar. Dies kann durch die acide CH-Gruppe begründet werden, welche sich in α -Stellung zu elektronenziehenden Gruppen, dem Nitril- und dem Pyridinyl-Substituenten, befindet.

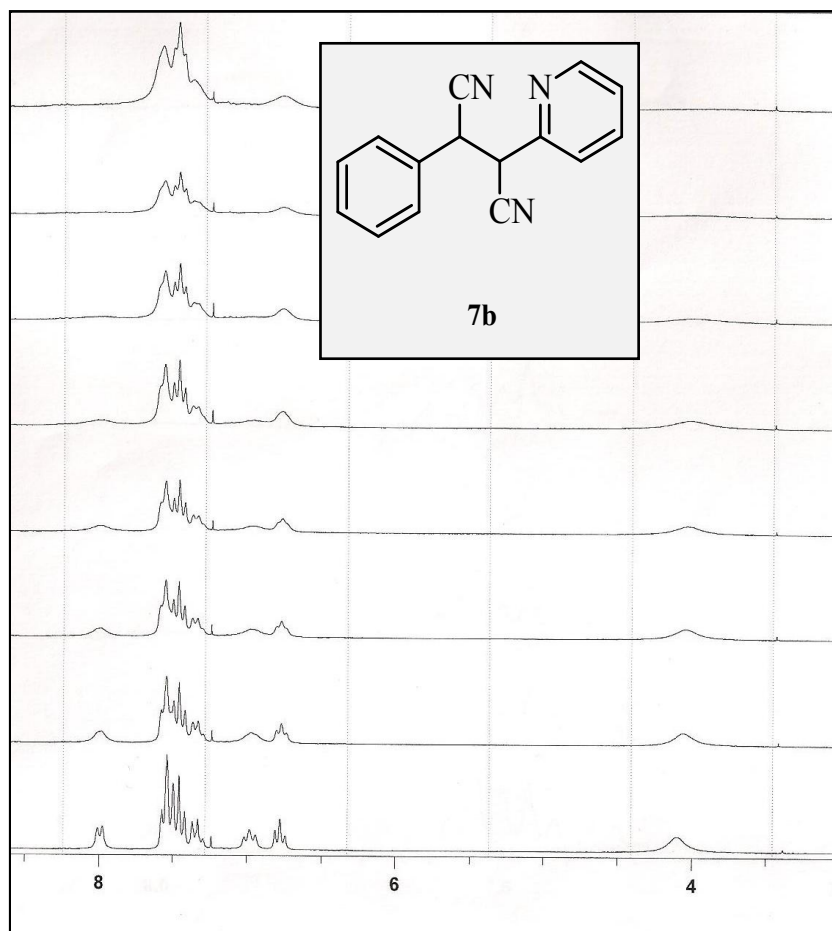


Abbildung 26 - ¹H-NMR-Spektren von **7b** bei 233 K (unten) bis 313 K in CDCl₃.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 zeigt bei tiefer Temperatur (233 K) eine Aufspaltung der aromatischen Protonen in scharfe Multipletts (siehe Abbildung 26). Beim Erwärmen auf Raumtemperatur tritt Koaleszenz auf und es sind sehr breite Linien zu beobachten. Das Signal für die CH-Gruppen bei ungefähr 4 ppm verschwindet sogar ganz. Dies rührt von einer schnelleren Rotation um die zentrale C-C-Einfachbindung her. Die erwartete scharfe Aufspaltung in Multipletts bei hoher Temperatur konnte dagegen im höhersiedenden Toluol- d^6 nicht beobachtet werden, da hier keine Koaleszenz auftrat. Darüber hinaus ist bei erhöhten Temperaturen auch das Signal bei 8 ppm nicht mehr zu beobachten. Dieses Wasserstoffatom, welches sich in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom des Pyridinrings befindet, geht anscheinend eine Interaktion mit der α -ständigen Cyanogruppe des Moleküls ein. Eine genaue Aussage zum Verschwinden des Signals und der Ursache konnte aber nicht getätigt werden.

Im nächsten Schritt wurde dann das Nitril mit Acetanhydrid in der Gegenwart von Raney-Nickel und 15 bar Wasserstoff durch Hydrierung im Autoklaven zum *N,N'*-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)-diacetamid **8** umgesetzt.^[61] Die Ausbeuten waren verglichen zur Literatur sehr niedrig, da aufgrund der Gegebenheiten der Partialdruck von Wasserstoff nur auf maximal 15 bar und nicht auf die nach der Patentvorschrift von H. Zondler et al. vorgegebenen 150 bar gestellt werden konnte. Die anschließende Deacetylierung von **8** zum 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin **9** konnte mittels Amidspaltung durch Erhitzen mit Natronlauge auf 200 °C für drei Tage im Autoklaven durchgeführt werden. Im entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum lässt sich das Singulett der NH_2 -Gruppe bei 0.76 ppm finden, was auf die erfolgreiche Umsetzung zum Diamin schließen lässt. Diese Syntheseroute musste mehrmals wiederholt werden, um auf diese Weise ausreichend Produkt für die anschließenden Reaktionen zu erhalten.

Eine alternative Route, die Hydrierung mit Pd auf Aktivkohle und Wasserstoff zu erreichen, brachte keinen Erfolg. Eine Reduktion mit LiAlH_4 war nicht selektiv genug, was auf die aciden CH-Gruppen im Molekül zurückzuführen ist, die sich in α -Stellung zur Nitril- und Phenylgruppe befinden. Es konnte letztendlich aber noch eine Syntheseroute gefunden werden, bei der der Umweg über das Diacetamid umgangen wird. So konnte analog der Arbeiten von Aizencang et al. eine direkte Reduktion des Succinonitrils zu **9** durch Reaktion mit einem BH_3 -THF-Addukt bei Raumtemperatur erfolgreich durchgeführt werden.^[62]

Die Ausbeuten beider Reaktionen sind vergleichsweise ähnlich, jedoch ist die direkte Reduktion des Dinitrils zum Diamin weniger zeitaufwendig und effizienter bezogen auf die einzusetzenden Substanzen und die Energie. Durch eine Senkung der Reaktionstemperatur könnte die Selektivität und damit der Umsatz eventuell noch weiter gesteigert werden und damit die Ausbeute an **9** erhöht werden. Die Optimierung dieser Methode stand jedoch nicht im Mittelpunkt meiner Untersuchungen und wurde daher nicht weiter verfolgt.

Die Verbindung **7b** konnte dagegen nicht auf dem gleichen Weg zu einem einheitlichen Produkt hydriert werden und wurde daher für die nun folgenden Untersuchungen nicht weiter betrachtet.

Bei den beiden zentralen Kohlenstoffatomen der Verbindung **9** handelt es sich jeweils um stereogene Zentren. Dies bedeutet, dass **9** sowohl in den zwei verschiedenen diastereomeren Formen, dem Enantiomerenpaar mit *RR*- bzw. *SS*-Konfiguration und der *RS-meso*-Form, auftreten kann. Es existieren demnach drei Isomere, wobei die *meso*-Form eine intramolekulare Symmetrieebene zwischen den beiden zentralen Kohlenstoffatomen besitzt und somit achiral ist. Da die NMR-Spektren von **9** aber nur die entsprechenden Signale für eines der Isomere aufweist, kann davon ausgegangen werden, dass sich eines bevorzugt bildet.

Berechnungen komplexer Strukturen mittels der Dichtefunktionaltheorie (DFT) liefern unmittelbar die Gesamtenergie des Moleküls in seiner jeweiligen Konformation und ermöglichen es daher, von mehreren möglichen Isomeren die energetisch günstigste zu bestimmen. Mit Hilfe dieser Methode sollte im Folgenden untersucht werden, ob eines der möglichen Diastereomere signifikant energetisch stabiler ist als die beiden anderen. Die Geometrie-Optimierungen wurden mit Hilfe des GAUSSIAN03-Programmpaketes (ohne Symmetrie-Restriktionen) unter Verwendung des B3LYP-Funktional innerhalb einer 6-311G++(d,p)-Basis durchgeführt. ^[63,64] Frequenzanalysen zu den resultierenden Strukturen bestätigten den Charakter einer Minimumstruktur auf der Potentialhyperfläche. Die berechneten Energien wurden um die entsprechende Nullpunktsenergie korrigiert.

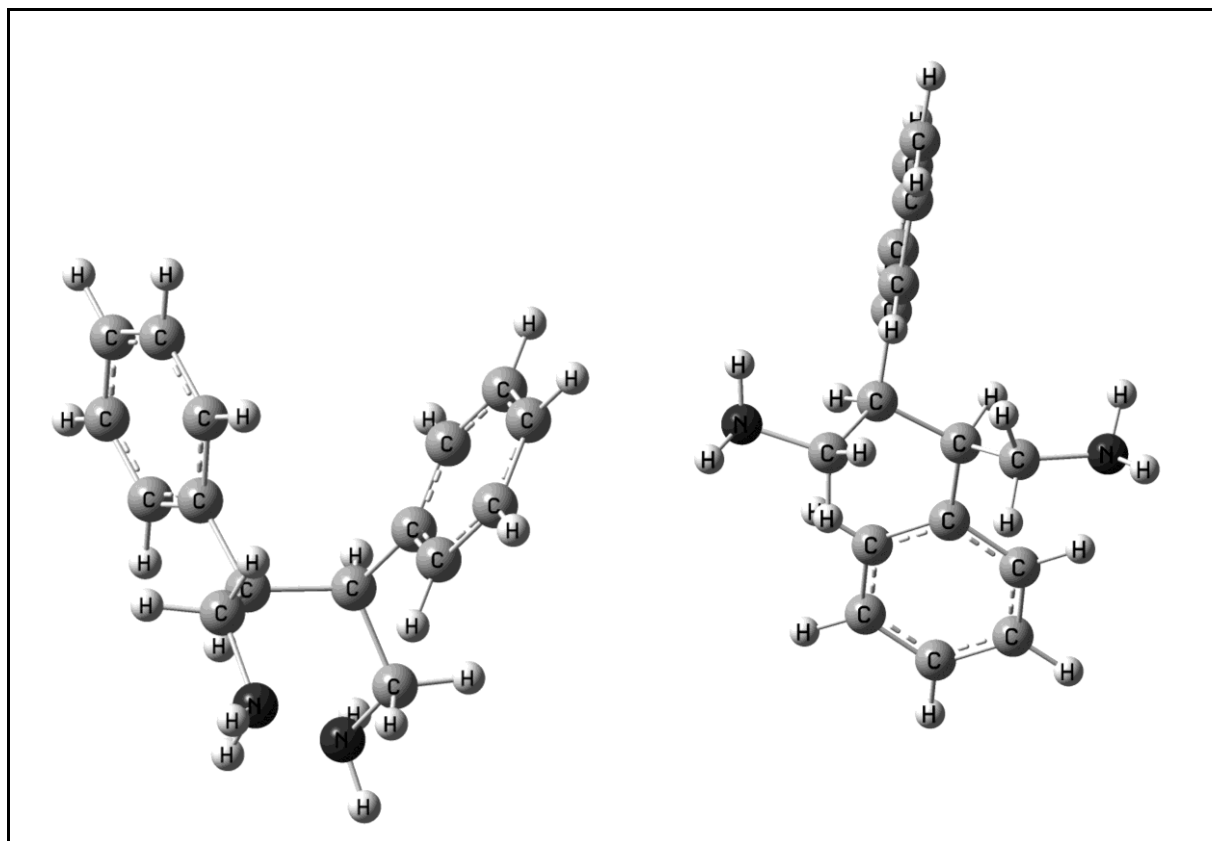


Abbildung 27 - Berechnete Minimum-Strukturen von **9** in der *meso*-Form (links) und dem *RR*-Diastereomer (rechts).

Gemäß den Berechnungen ist die *meso*-Form um 18.2 kJ mol^{-1} stabiler als das entsprechende *RR*-Diastereomer. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass in der Molekülstruktur der *meso*-Form andere C-H---N-Wechselwirkungen vorherrschen als dies in der Struktur des *RR*-Isomers der Fall ist. Intramolekulare C-H---N-Wechselwirkungen werden als vergleichbar zu schwachen Wasserstoffbrückenbindungen angesehen^[65], die nichtsdestotrotz signifikant zur Stabilität spezifischer Konformationen des Moleküls beitragen. Verursacht durch die unterschiedliche Stereochemie am C2- und C3-Kohlenstoffatom der drei möglichen Stereoisomere von **9** gelangt das Stickstoffatom in unmittelbarer Nähe zu verschiedenen benachbarten C-H-Gruppen. In der *meso*-Form lassen sich drei C-H---N-Wechselwirkungen von 2.415 \AA , 2.459 \AA und 2.572 \AA finden. Auf der anderen Seite zeigt das *RR*-Diastereomer nur eine Wechselwirkung dieser Art von 2.319 \AA . Die Berechnungen geben demnach einen Hinweis darauf, dass es sich bei dem synthetisierten Diamin aller Voraussicht nach um die *meso*-Form handelt.

Das zur Verfügung gestellte Diamin wurde nun, wie der folgenden Abbildung entnommen werden kann, mit vier verschiedenen Aldehyden zu den entsprechenden Diiminen umgesetzt.

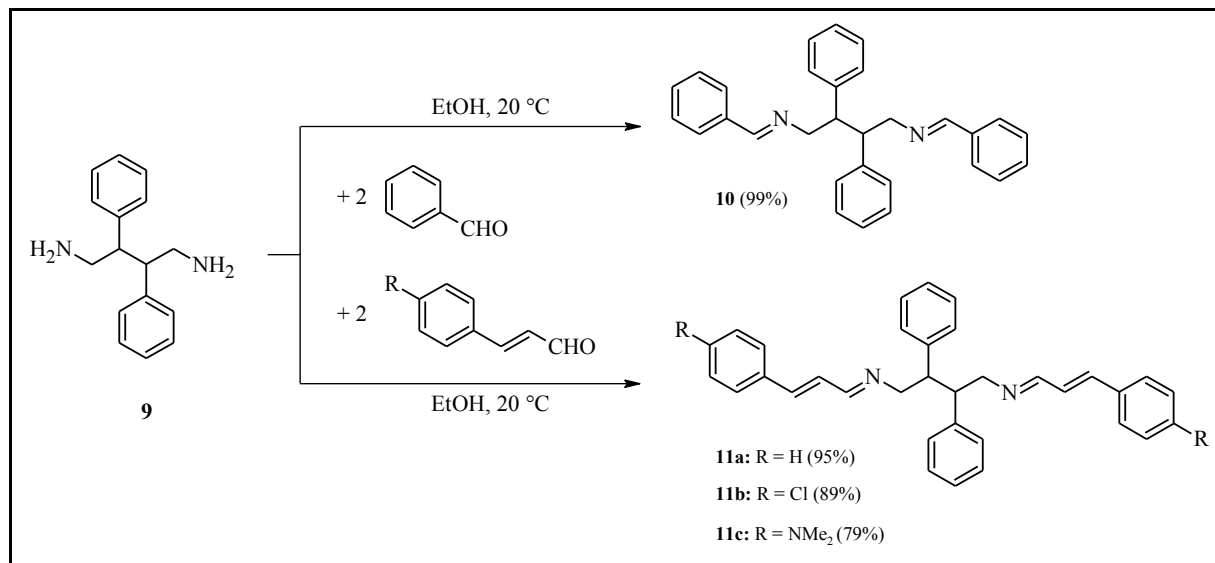


Abbildung 28 - Synthetische Darstellung der Aldimine **10** und **11a-c** aus **9**.

Hierfür wurden zunächst zwei der eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyde (*p*-Chlorzimaldehyd und *p*-Dimethylaminozimaldehyd) analog der Literatur durch basische bzw. saure Aldolkondensation des entsprechenden Benzaldehyds mit Acetaldehyd bereitgestellt.^[66,67] Da in den zugehörigen ¹H-NMR-Spektren nur jeweils ein Dublett für die jeweilige Aldehydfunktion bei 9.68 ppm bzw. 9.57 ppm zu beobachten ist, kann davon ausgegangen werden, dass beide Synthesen ausschließlich das *trans*-Zimtaldimin-Derivat ergeben.

Die Benz- und Zimtaldimine ergeben durch Kondensation des Diamins mit zwei Äquivalenten des jeweiligen Aldehyds in Ethanol die Produkte **10** und **11a - c** in hohen Ausbeuten. Die für diese Verbindungen charakteristischen Signale der Iminprotonen bzw. Kohlenstoffatome in den NMR-Spektren liegen im ¹H-NMR im Bereich von 7.38 - 7.69 ppm und im ¹³C-NMR zwischen 161 und 163 ppm (a) vor. Im Vergleich zum Diamin sind die Signale der Methylen- und Methingruppen unterscheidbar, sie lassen sich jeweils als Multipllett im Bereich von 3.29 bis 3.51 ppm (c) bzw. 3.61 bis 3.82 ppm (d) finden. Desweiteren lässt sich eine Tieffeldverschiebung der Signale in den ¹H- sowie den ¹³C-NMR-Spektren beobachten.

In den Spektren der Verbindung **11a** kommen zusätzlich noch die Signale der C=C-Doppelbindung hinzu, welche durch die Umsetzung mit Zimtaldehyd erhalten geblieben sind. Diese lassen sich im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum zwischen 6.63 und 6.72 ppm und im ¹³C-NMR-Spektrum bei 126.6 ppm und 140.9 ppm (e) finden.

Die folgenden Abbildungen zeigen beispielhaft die jeweiligen NMR-Spektren, die für das Produkt **10** und **11a** erhalten werden konnten.

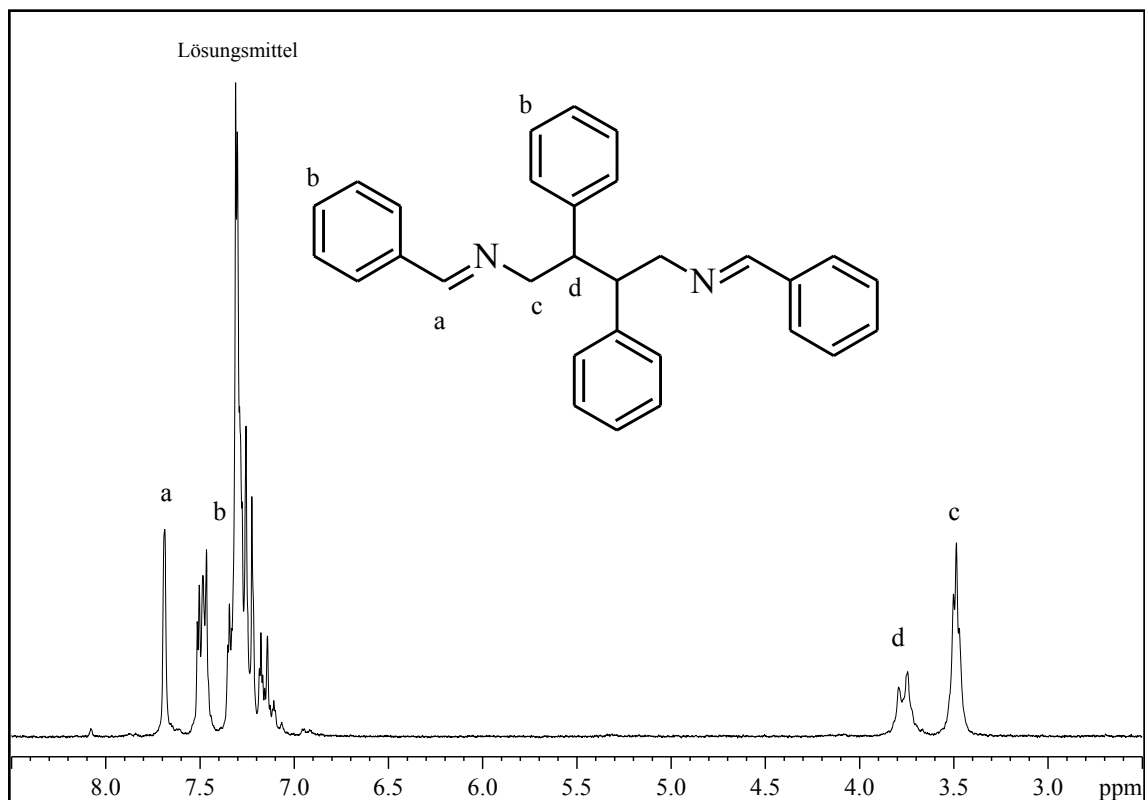


Abbildung 29 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *N,N*-Dibenzyliden-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin **10**.

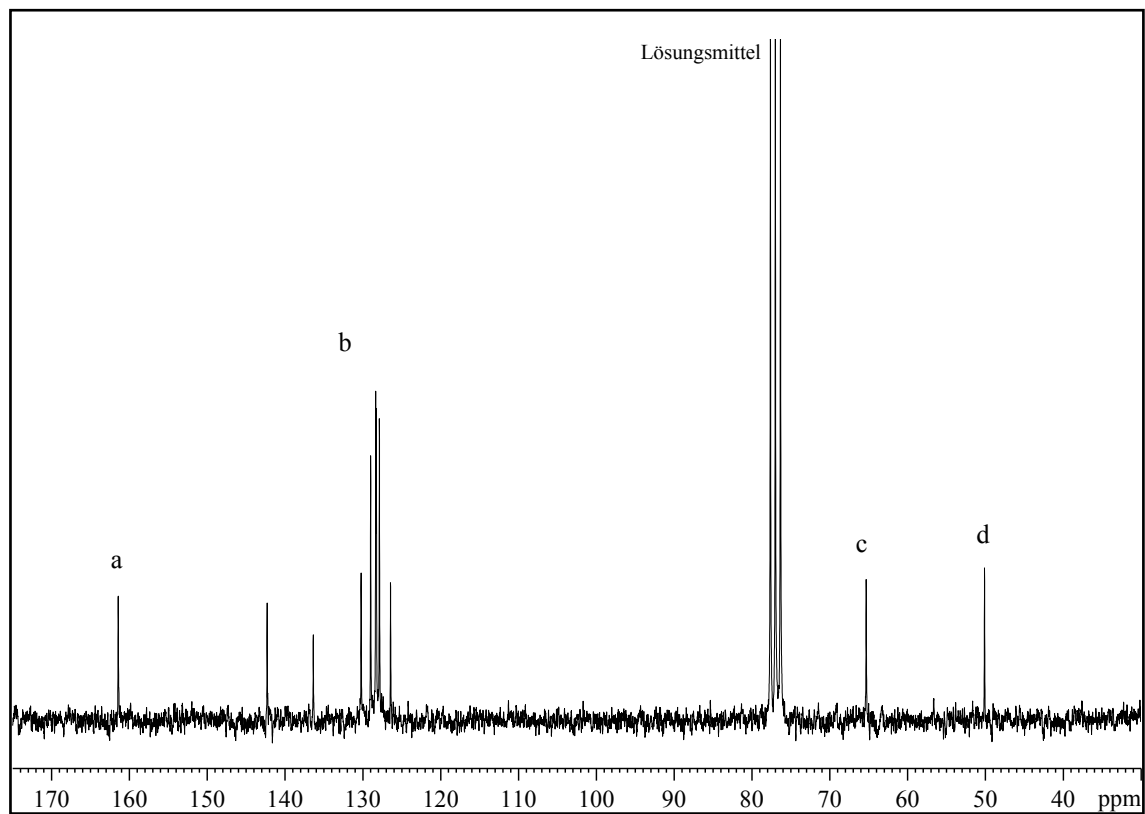


Abbildung 30 - $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von *N,N*-Dibenzyliden-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin **10**.

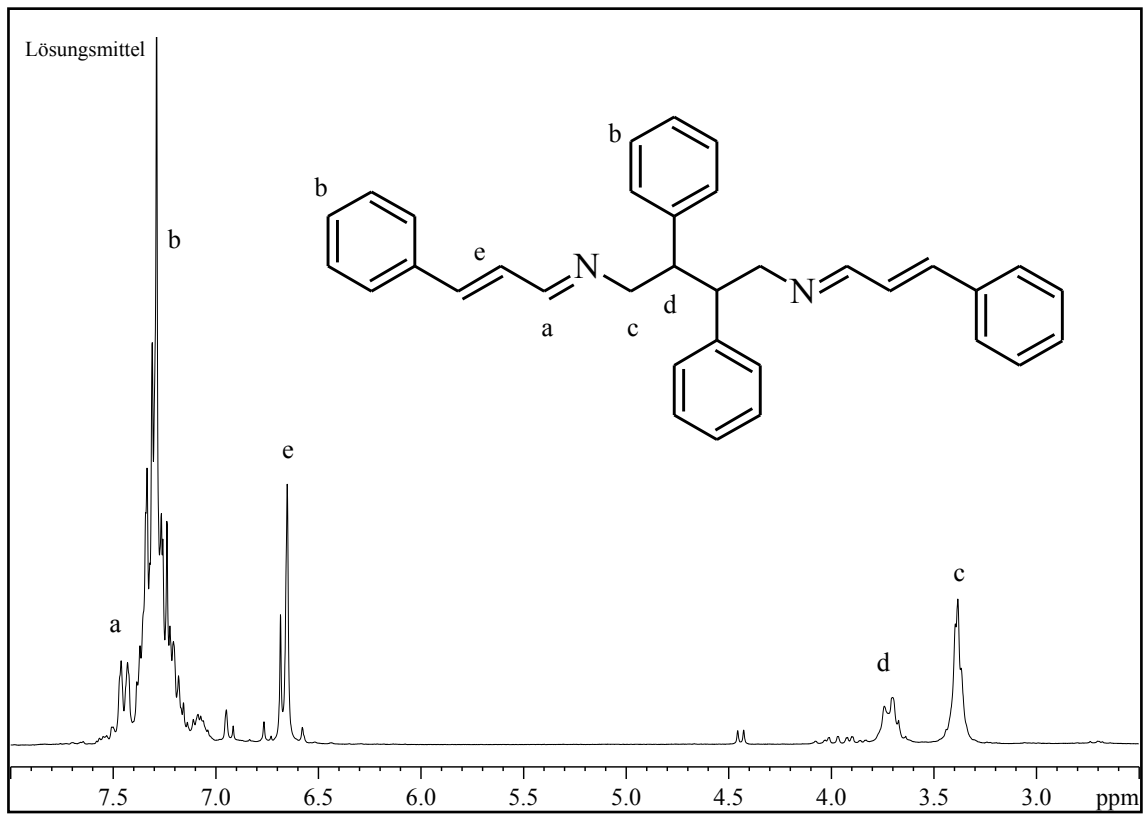


Abbildung 31 - $^1\text{H-NMR}$ von *N,N*-Bis-(3-phenylallylidene)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin **11a**.

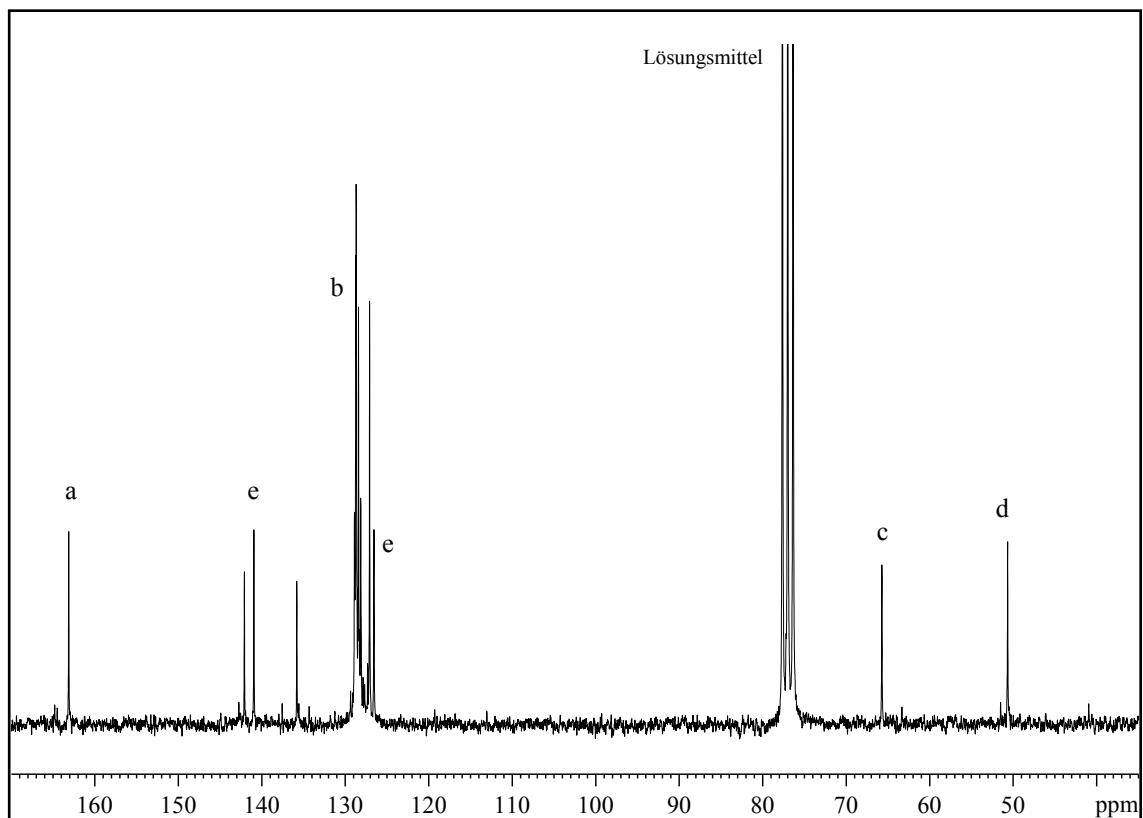


Abbildung 32 - $^{13}\text{C-NMR}$ von *N,N*-Bis-(3-phenylallylidene)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin **11a**.

Neben aufgenommenen MS-, IR- und HRMS-Spektren der vier Imine kann vor allem auf Grundlage der durch Umkristallisation erhaltenen Kristalle und der damit aufgenommenen Röntgenkristallstrukturen von einer erfolgreichen Synthese der postulierten Imine ausgegangen werden. Die beiden folgenden Abbildungen zeigen die Molekülstrukturen der Verbindungen **10** und **11a**, die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 5 aufgelistet.

Die Röntgenstruktur des Benzaldimins **10** zeigt in der Kette C2-N1-C3-C4 *trans*-Konfiguration. Die C2-N1- sowie die C3-C4-Bindung haben mit 1.466 (2) Å und 1.477 (2) Å den Charakter einer Einfachbindung. Die Bindungslänge zwischen N1 und C3 weist mit 1.268 (2) Å auf eine Doppelbindung hin. Die Röntgenstruktur von **11a** zeigt in der Kette N1-C3-C4-C5-C6 eine *trans*-Konfiguration bezüglich der Doppelbindung N1-C3 (1.272 (2) Å) und der Doppelbindung C4-C5 (1.332 (2) Å). Die Bindungen C2-N1 sowie C5-C6 zeigen mit 1.460 (2) Å und 1.464 (3) Å eine Einfachbindung an.

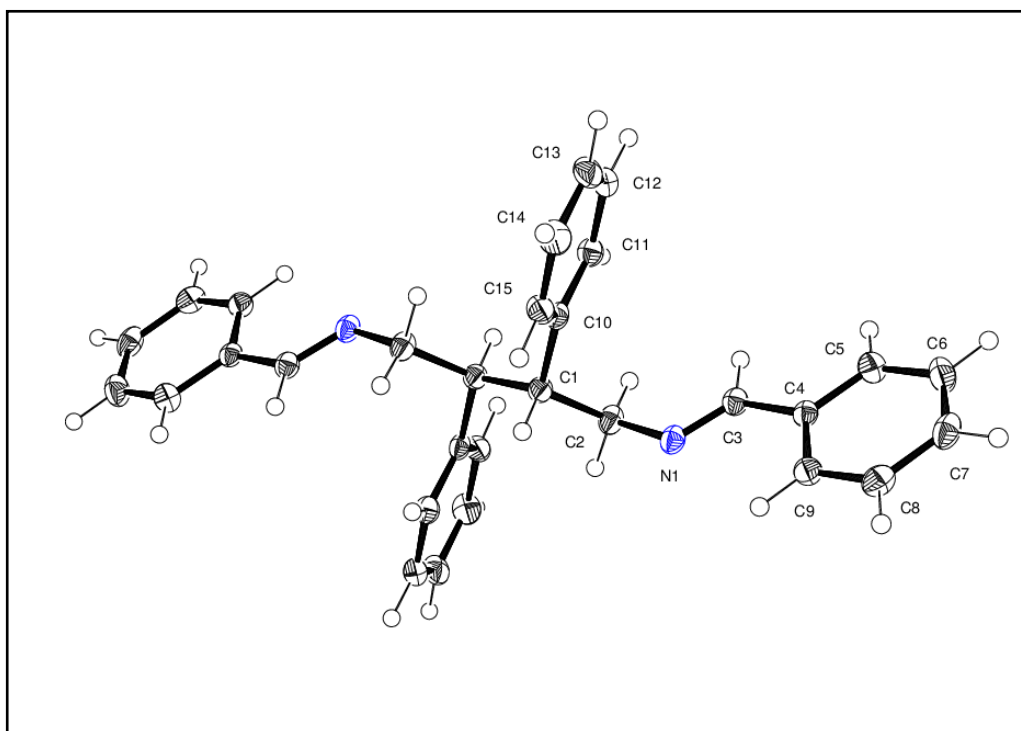


Abbildung 33 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung **10**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

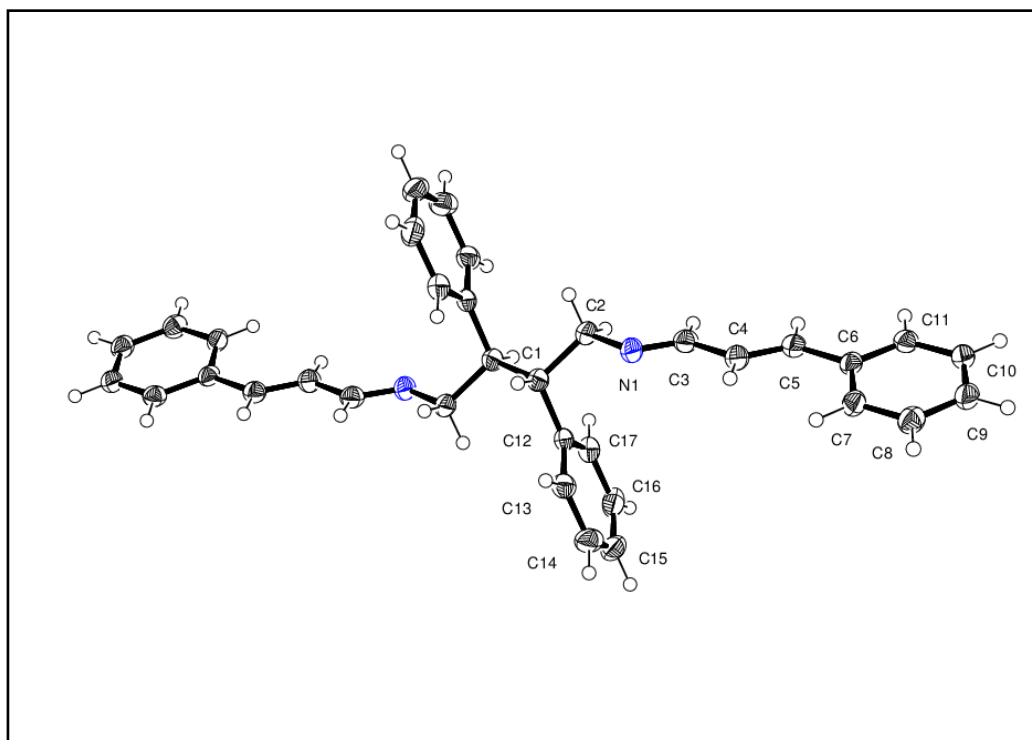


Abbildung 34 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung **11a**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 5 - Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **10** und **11a**.

10				11a			
C1-C1a	1.559 (3)	C1a-C1-C2	110.5 (2)	C1-C1a	1.551 (3)	C1a-C1-C2	109.7 (2)
C1-C2	1.534 (3)	C1a-C1-C10	111.4 (2)	C1-C2	1.530 (2)	C1a-C1-C12	113.0 (2)
C2-N1	1.466 (2)	C2-C1-C10	111.8 (2)	C2-N1	1.460 (2)	C2-C1-C12	110.7 (2)
N1-C3	1.268 (2)	C1-C2-N1	110.05 (2)	N1-C3	1.272 (2)	C1-C2-N1	111.0 (2)
C3-C4	1.477 (2)	C2-N1-C3	116.9 (2)	C3-C4	1.447 (2)	C2-N1-C3	117.1 (2)
C1-C10	1.517 (2)	N1-C3-C4	122.8 (2)	C4-C5	1.332 (2)	N1-C3-C4	122.7 (2)
				C5-C6	1.464 (3)	C3-C4-C5	123.0 (2)
				C1-C12	1.516 (3)	C4-C5-C6	128.0 (2)

Der wichtigste Punkt hierbei ist aber, dass beide Strukturen in der Mitte der C1-C1a-Bindung ein kristallographisches Inversionszentrum aufweisen. Beide Moleküle liegen daher in der *meso*-Form vor, was der Konfiguration entspricht, die laut der DFT-Rechnungen auch für das Diamin **9** als das energetisch stabilere Isomer gegenüber der *RR*-Form identifiziert wurde. Damit wird der Verdacht untermauert, dass es sich bei dem zuvor synthetisierten Diamin ebenfalls um die *meso*-Form handelt.

Nachdem nun die Aldimine bereitgestellt wurden und mittels verschiedenster Techniken deren postulierte Struktur bestätigt und abgesichert werden konnte, erfolgte analog der zuvor durchgeführten Katalyse in der Multireaktorstation bei gleichen Reaktionsbedingungen die Umsetzung zu den entsprechenden Katalyseprodukten.^[68] Es stellte sich mit Blick auf die ¹H-NMR-Spektren der unaufbereiteten Reaktionslösungen heraus, dass die Umsetzung nahezu ausschließlich zu den Bis-1,3-dihydropyrolonen erfolgt und nur in geringen Mengen die entsprechenden Pyrrolderivate erhalten werden. Die Reaktion von **11a**, **b** und **c** verläuft demnach mit hoher Chemoselektivität zu den Produkten **12a**, **b** und **c** wobei beide Imingruppen zu Pyrrolonsystemen umgewandelt werden. Eine Übersicht des Reaktionsverlaufs ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Durch anschließende Reinigung mittels Säulenchromatographie konnten die Bis-dihydropyrolone jeweils mit einem Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid in reiner Form und hohen Ausbeuten isoliert werden.

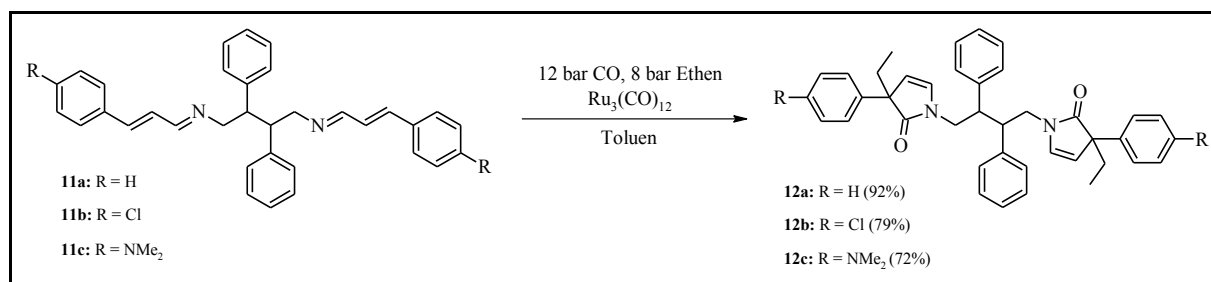


Abbildung 35 - Synthetische Darstellung der Produkte **12a-c**.

Die Bildung jedes Pyrrolonsystems wird begleitet durch die Bildung eines zusätzlichen stereogenen Zentrums am C3-Atom des heterocyclischen Teils. Wenn man davon ausgeht, dass die *meso*-Stereochemie des zentralen chiralen Kohlenstoffatoms erhalten bleibt, werden in der Reaktion zwei diastereomere Paare von Enantiomeren entweder mit *RR*- und *SS*- oder mit *RS*- und *SR*-Konfiguration an den neu gebildeten stereogenen Zentren gebildet.

Aus den erhaltenen NMR-Spektren wird deutlich, dass tatsächlich verschiedene Diastereomere im Laufe der Katalyse gebildet werden, da ein Teil des Spektrums einen doppelten Signalsatz aufweist.

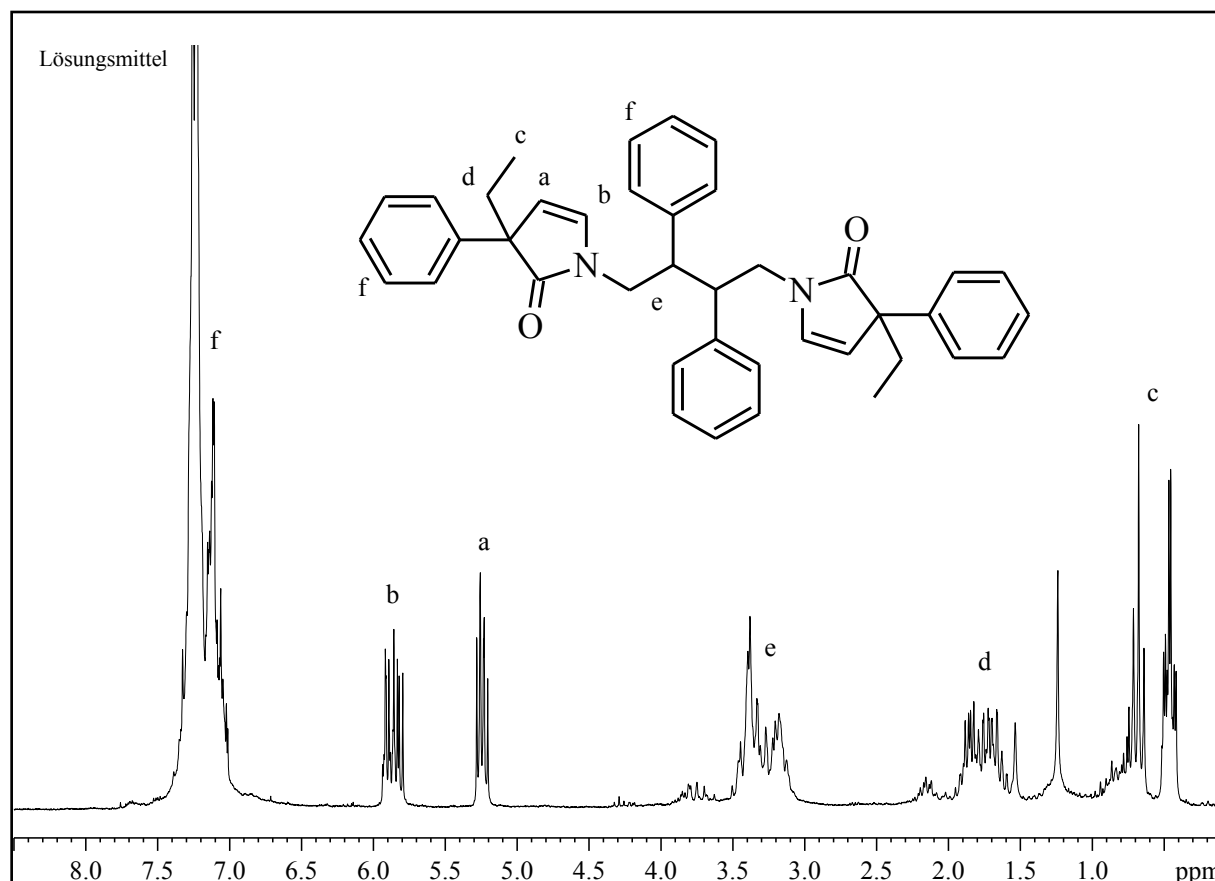


Abbildung 36 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Diastereomergemisches vom Katalyseprodukt **12a**.

Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktes **12a** zu entnehmen ist, wird offensichtlich keines der Diastereomere bevorzugt gebildet. Die Werte der chemischen Verschiebungen entsprechen hierbei den Werten, die bereits für die einfachen Pyrrolone diskutiert worden sind. So lassen sich auch hier wieder die für den Pyrrolon-Fünfring charakteristischen Dublett-Signale bei 5.24 ppm (a) und 5.87 ppm (b) wiederfinden. Anhand der Intensitäten wird deutlich, dass beide Diastereomere in etwa im gleichen Verhältnis gebildet werden.

Eine genaue Auflistung aller spektroskopischen Daten sowie der Kopplungskonstanten des Katalyseproduktes **12a** lässt sich im Experimentellen Teil finden.

Auf Grundlage der bereits beschriebenen Methode zur Berechnung komplexer Strukturen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, welche unmittelbar die Gesamtenergie des Moleküls in seiner jeweiligen Konformation beschreibt, wurden die Minimum-Strukturen der *SS*- und *RS*-Diastereomere von **12a** (absolute Konfiguration des chiralen Kohlenstoffatoms des Pyrrolonteils) berechnet.

Die Berechnungen ergeben, dass beide Diastereomere dabei ein Minimum an der Hyperfläche aufweisen. Es zeigt sich aber, dass das *RS*-Diastereomer verglichen mit dem *SS*-Diastereomer lediglich um 4.3 kJ mol^{-1} stabiler ist. Daraus lässt sich ableiten, dass gemäß den Rechnungen keine genaue Aussage darüber getroffen werden kann, welches Diastereomer bevorzugt gebildet wird. Somit kann keine genaue Zuordnung der beiden möglichen Isomere zu denen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum beobachteten Signale getroffen werden. Die berechnete Struktur des *RS*-Diastereomers ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

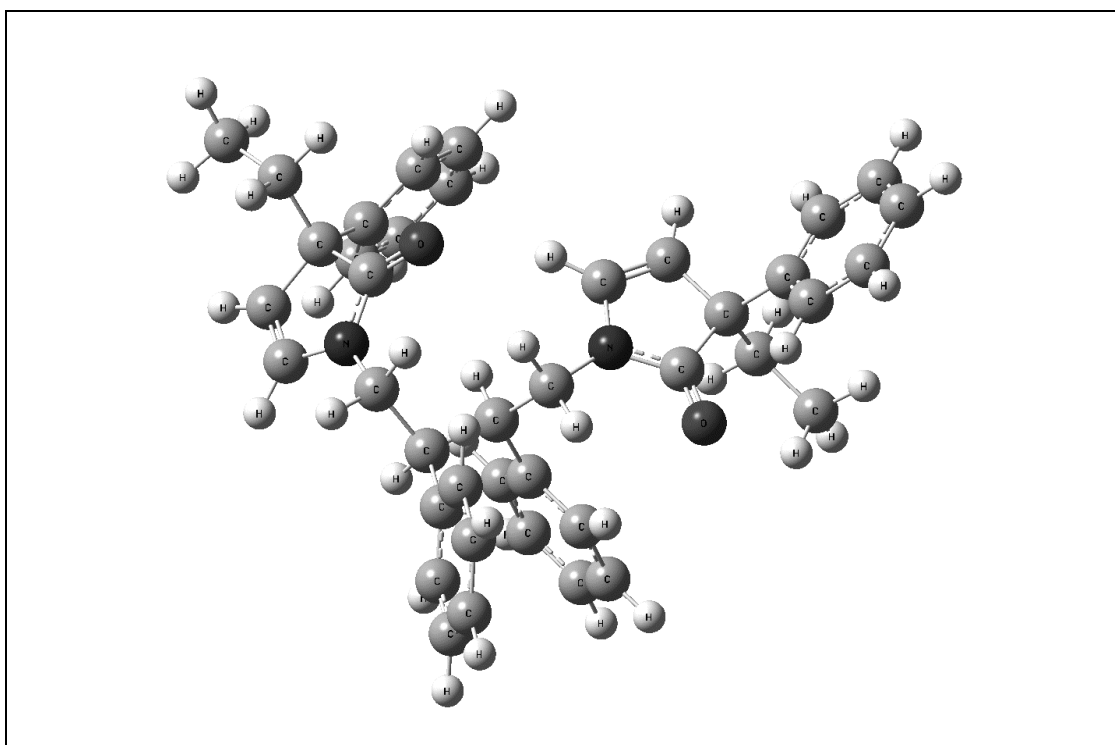


Abbildung 37 - Berechnete Minimum-Struktur von **12a** in Form des *RS*-Diastereomer.

Die Katalysen ausgehend von **11b** und **11c** führten hierbei zu dem gleichen Ergebnis, wie dies für die Umsetzung von **12a** der Fall war.

In einer abschließenden Katalyse zu diesem Thema wurde untersucht, ob die Umsetzung des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins **9** mit 2 Äquivalenten Zimtaldehyd unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen ebenfalls zu dem beobachteten Produkt **12a** führt.

Nach der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung und Isolierung des Katalyseproduktes konnten die gleichen Ergebnisse erhalten werden, wie dies auch zuvor ausgehend vom Diimin **11a** der Fall war. Demnach spielt es hierbei keine Rolle, ob zunächst das Imin isoliert wird und anschließend zum Produkt **12a** umgesetzt wird oder ob in einer Multi-komponentenreaktion alle Ausgangsstoffe simultan in den Autoklaven gegeben und anschließend zur Reaktion gebracht werden.

4.3 Katalytische Umsetzung von Aminoalkenen

Allen bisherigen Umsetzungen ist gemeinsam, dass Kohlenmonoxid und Ethylen als gasförmige Substrate eingesetzt wurden und sich so die gefundenen Katalyseprodukte bildeten. Es stellte sich daher die Frage, ob durch den Einsatz von Aminoalkenen, die neben der primären Amin- auch eine endständige Olefinfunktion im Molekül aufweisen, bicyclische Moleküle generiert werden können. Setzt man zum Beispiel But-3-en-1-amin als Substrat ein, sind verschiedene Produkte möglich, die analog der zugrunde liegenden Katalyse durch Kombination mit α,β -ungesättigten Aldehyden erhalten werden könnten. (siehe Abbildung 38)

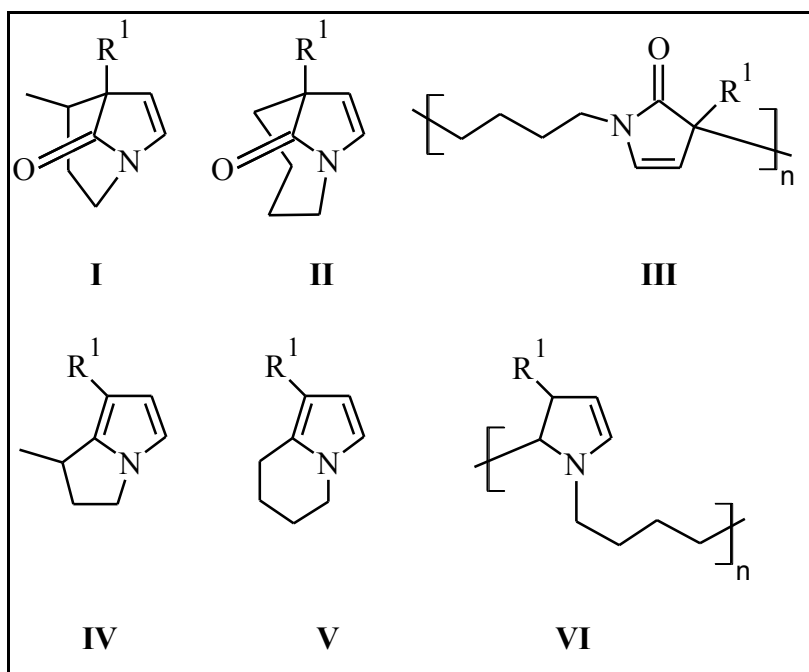


Abbildung 38 - Potentielle Produkte der katalytischen Umsetzung von But-3-en-1-amin mit α,β -ungesättigten Aldehyden und CO.

Zunächst ist es natürlich denkbar, dass die Umsetzung ebenso zu einem Gemisch bestehend aus den zugehörigen Derivaten des Pyrrolons **4** und Pyrrols **5** führt. Abhängig von der Regio-selektivität der Insertion der Doppelbindung können dabei zwei isomere Lactame **I** und **II** und Pyrrole **IV** und **V** gebildet werden. Jedoch ist davon auszugehen, dass die Bildung der 1-Azabicyclo[3.2.1]oct-6-en-8-on- **I** und 1-Azabicyclo[4.2.1]non-7-en-9-on-Derivate **II** als eher unwahrscheinlich angesehen werden kann, da das Amid-Stickstoffatom seine präferierte planare Konfiguration aufgeben müsste, wenn es als Brückenkopf-Atom fungieren würde.

Desweiteren sind auch 2,3-Dihydro-1*H*-pyrrolizin-Derivate **IV** weniger realistisch als die 5,6,7,8-Tetrahydroindolizine-Derivate **V** mit Blick auf die von Imhof und Dönnecke durchgeführten Experimente zur *n/iso* Selektivität von 1-Alkenen.^[6e] Diese Mutmaßungen konnten durch DFT-Rechnungen für die potentiellen Substrate **I** - **IV** bestätigt werden (mit R¹ = Phenyl). Die Berechnungen hatten als Ergebnis zur Folge, dass in der Tat die Bildung von **II** und **V** energetisch bevorzugt ist gegenüber der Reaktion zu den beiden entsprechenden Isomeren **I** bzw. **IV**. Der Effekt ist aber schwächer ausgeprägt, wenn man die Verbindungen **IV** und **V** miteinander vergleicht. Zusätzlich veranschaulichen die Ergebnisse, dass das Amid-Stickstoffatom in den berechneten Verbindungen **I** und **II** tatsächlich in einer pyramidalen Bindungsstruktur vorliegt, was damit zu einer Destabilisierung der Lactame gegenüber den Pyrrolen führt. Ausgehend von den DFT-Rechnungen kann daher davon ausgegangen werden, dass die Bildung des Indolizin-Derivats **V** das am wahrscheinlichsten zu erwartende Katalyseprodukt ist. Es sollte hierbei aber nicht die potentielle Bildung von polymeren Strukturen außer Acht gelassen werden. So könnten durchaus auch die beiden Moleküle **III** und **VI** im Laufe der Katalyse gebildet werden.

Es wurden 1 mmol eines α,β -ungesättigten Aldehyds, 1 mmol des But-3-en-1-amins **13** zusammen mit 3 mol% des Katalysators Ru₃(CO)₁₂ und Toluol als Lösungsmittel in die Multi-Reaktorstation gegeben und für 16 Stunden mit CO zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Katalyse und Abtrennung des Lösungsmittels wurde die Reaktionsmischung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht um einen ersten Eindruck zu erhalten, welches der postulierten Produkte gebildet wurde. Dabei stellte sich heraus, dass die experimentellen Ergebnisse mit den DFT-Rechnungen übereinstimmen und in der Tat das postulierte Produkt **V**, neben zusätzlich auftretenden polymeren Strukturen, erhalten wird. Eine Darstellung des Reaktionsverlaufs zu den 1-substituierten 5,6,7,8-Tetrahydroindolizinen **14** kann der folgenden Abbildung entnommen werden.^[69] Durch Säulenchromatographie konnten die Produkte leicht von zusätzlich geformten polymeren Material getrennt und in reiner Form isoliert werden.

Die so erhaltenen Indolizinderivate wurden sowohl mittels IR, ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektroskopie als auch mit Massenspektrometrie und High-Resolution-MS untersucht. Tabelle 6 gibt eine Übersicht der acht eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyde und die Ausbeuten der entsprechenden Produkte **14**.

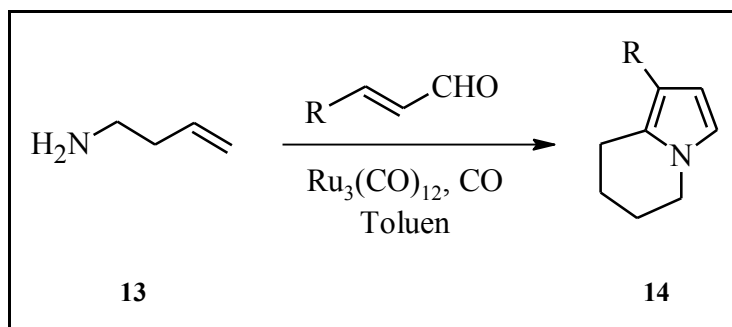


Abbildung 39 - Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung von But-3-en-1-amin **13**.

Tabelle 6 - Eingesetzte ungesättigte Aldehyde und isolierte Ausbeuten der Produkte **14**.

α,β -ungesättigte Aldehyd	Ausbeute (%)
3-Ferrocenylpropenal (Fc)	54 (14a)
<i>trans</i> -Zimtaldehyd (Ph)	49 (14b)
<i>trans</i> -Crotonaldehyd (Me)	Spuren (14c)
Acrolein (H)	keine Umsetzung
<i>trans-p</i> -Chlorzimtaldehyd (<i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄)	61 (14e)
<i>trans-p</i> -Dimethylaminozimtaldehyd (<i>p</i> -Me ₂ N-C ₆ H ₄)	Reaktion erfolgte nur zum Imin
3-(2-Furyl)acrolein (2-Furyl)	43 (14g)
<i>trans</i> -3-(3-Pyridyl)acrolein (3-Pyridyl)	46 (14h)

Wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, führten die meisten Kombinationen von **13** mit den jeweiligen Aldehyden zu einer erfolgreichen katalytischen Umsetzung. Acrolein ist hierbei das einzige der eingesetzten Substrate, von welchem weder das intermediär auftretende Imin noch eines der zu erwartenden Produkte **I** - **VI** im entsprechenden NMR-Spektrum oder Massenspektrum nachweisbar war. Ein Grund für dieses Ergebnis könnte sein, dass das zwischenzeitlich gebildete Imin zu reaktiv ist und ohne Ausbildung des Heterocyclus sofort polymerisiert, wie dies auch bereits zuvor beobachtet werden konnte (siehe Abschnitt 4.1). Das ¹H-NMR-Spektrum der unaufbereiteten Reaktionslösung aus Acrolein und dem Aminoalken weist Signale im aliphatischen und olefinischen Bereich des Spektrums auf, welche auf die Bildung von oligomeren bzw. polymeren Substanzen hinweisen könnten.

Es war jedoch nicht möglich, reines Material aus der Umsetzung mit Acrolein zu isolieren und damit eine exakte Aussage treffen zu können.

Für *trans-p*-Dimethylaminozimtaldehyd zeigt das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Katalyse das typische Signal für die $\text{CH}=\text{N}$ -Gruppe eines Imins, wie dies bereits in den vorherigen Kapiteln beschrieben wurde. Somit kann geschlussfolgert werden, dass zwar das intermediär auftretende Imin aus But-3-en-1-amin und *trans-p*-Dimethylaminozimtaldehyd gebildet wird, aber keine katalytische Umsetzung zum entsprechenden 1-substituierten 5,6,7,8-Tetrahydroindolizin bzw. den weiteren möglichen Produkten erfolgt. Es ist davon auszugehen, dass ein Misslingen auf die Dimethylamino-Gruppe zurückzuführen ist, welche offensichtlich eine erfolgreiche Katalyse verhindert. Dies ist überraschend, da für die Umsetzung von *N,N*-Bis-(3-(4-dimethylaminophenyl)allyliden)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin zum entsprechenden Produkt **12c** eine erfolgreiche Katalyse beobachtet werden konnte. Da hier aber anstelle des Pyrrolons das Pyrrol-Derivat gebildet werden soll (bzw. ein 1-substituiertes 5,6,7,8-Tetrahydroindolizin), lässt sich dieses Ergebnis nur durch den andersartig verlaufenden Katalysemechanismus zur Bildung der Pyrrole erklären, der durch eine Dimethylamino-Gruppe möglicherweise behindert wird.

Für die restlichen untersuchten Aldehyde konnte eine erfolgreiche Transformierung zu den Produkten erreicht werden. Es ist jedoch zu erwähnen, dass der Einsatz von *trans*-Crotonaldehyd nur zu einer sehr geringen Ausbeute an **14c** führte, das ausschließlich anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums sowie des entsprechenden Massenspektrums der unaufbereiteten Reaktionslösung detektierbar war und damit nicht durch die anschließende säulenchromatographische Trennung in reiner Form erhalten werden konnte. Die isolierten Ausbeuten der Produkte **14a**, **14b**, **14e**, **14g** und **14h** betragen um die 50%. Es ist als sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass es sich bei dem Rest um das polymere Produkt **VI** handelt. Die nach der Abtrennung des Lösungsmittels erhaltenen NMR-Spektren zeigen deutlich erkennbare Signale in der für Methylen-Einheiten typischen Region an.

Es können also auf diesem Weg 1-substituierte 5,6,7,8-Tetrahydroindolizinderivate für eine breite Auswahl von verschiedenen Resten an der C3-Position des eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyds bereitgestellt werden. In Übereinstimmung mit den theoretischen Rechnungen werden keine γ -Lactamderivate gebildet. Die Gegenwart der funktionellen Gruppen eines primären Amins und Alkens in ein und demselben Molekül führt damit zu einer erhöhten Chemoselektivität der Ruthenium-katalysierten Multikomponentenreaktion.

In den beiden folgenden Abbildungen sollen jeweils an Hand des $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums des isolierten Produktes **14a** beispielhaft für die anderen 1-substituierten 5,6,7,8-Tetrahydroindolizine die gefundenen Signale diskutiert werden.

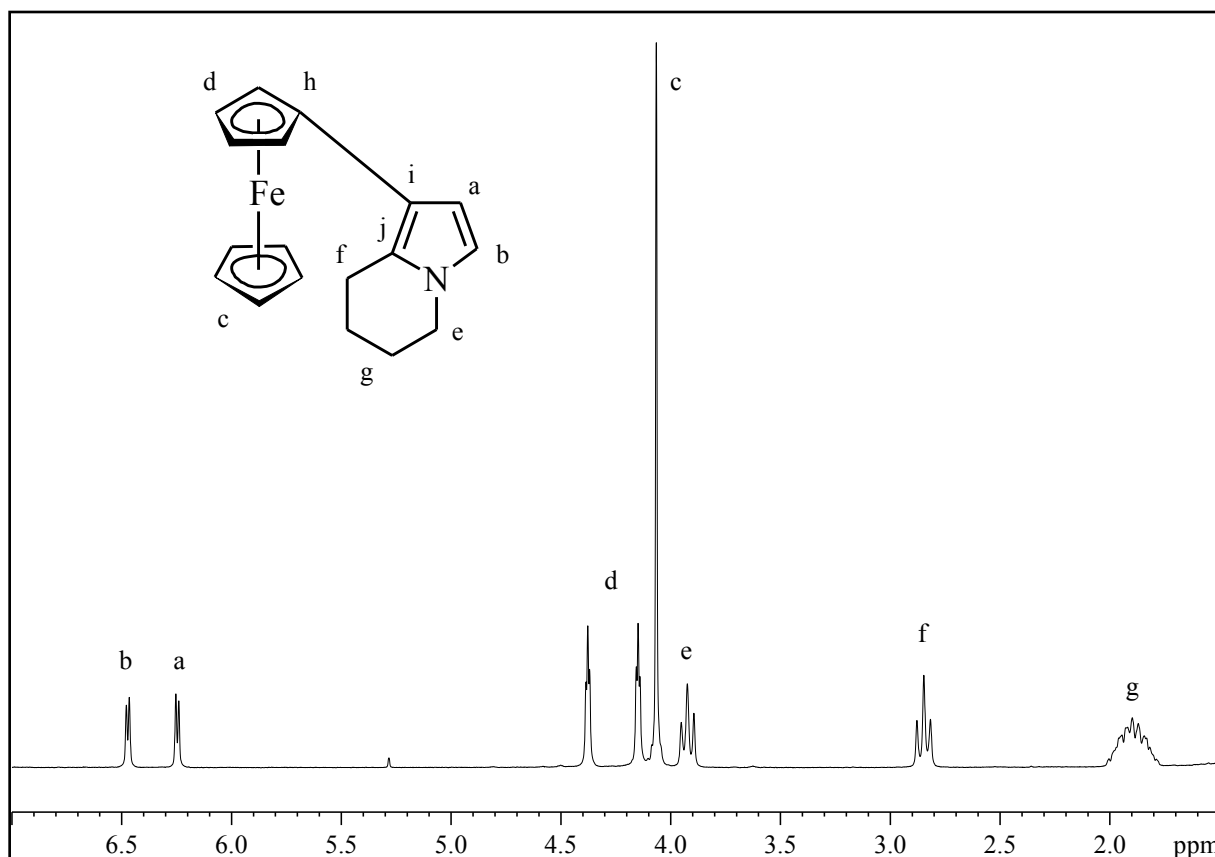


Abbildung 40 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1-Ferrocenyl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin **14a**.

Charakteristisch für diese Art der Verbindung sind wiederum die deutlich zu erkennenden Dublett-Signale bei 6.20 ppm und 6.50 ppm, die auf die CH-Gruppen (a und b) des Fünfrings hinweisen. Desweiteren sind für alle Tetrahydroindolizin-Derivate die Signale im aliphatischen Bereich typisch, die sich dem zusätzlich generierten Sechsring zuordnen lassen. Die CH_2 -Gruppe, welche sich in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom befindet, erfährt dabei die stärkste Verschiebung in Richtung Tieffeld des Spektrums auf einen Wert von 3.92 ppm (e). Die CH_2 -Gruppe, die sich unmittelbar am C1-Atom des Fünfrings befindet, ist deutlich als Triplet bei einer chemischen Verschiebung von 2.85 ppm (f) zu erkennen. Die beiden anderen CH_2 -Gruppen lassen sich nicht voneinander unterscheiden und liegen in Form eines Multipletts von 1.70 ppm bis 2.10 ppm (g) vor. Die Signale für den durch den Aldehyd eingeführten Ferrocenylsubstituenten weisen wiederum die zu erwartenden Werte auf.

Das folgende ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **14a** veranschaulicht die folgende Abbildung. Im für Aliphaten typischen Bereich des Spektrums befinden sich die Werte, die dem Sechsring des Bicyclus zugeordnet werden können. Die für den Fünfring bezeichnenden Signale befinden sich dagegen im Tieffeld des Spektrums und können einwandfrei den verschiedenen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden. Das C1-Atom des Fünfrings stammt hierbei wiederum aus einem Molekül CO, wobei formal ein 'O' in Form von CO_2 abgespalten wird.

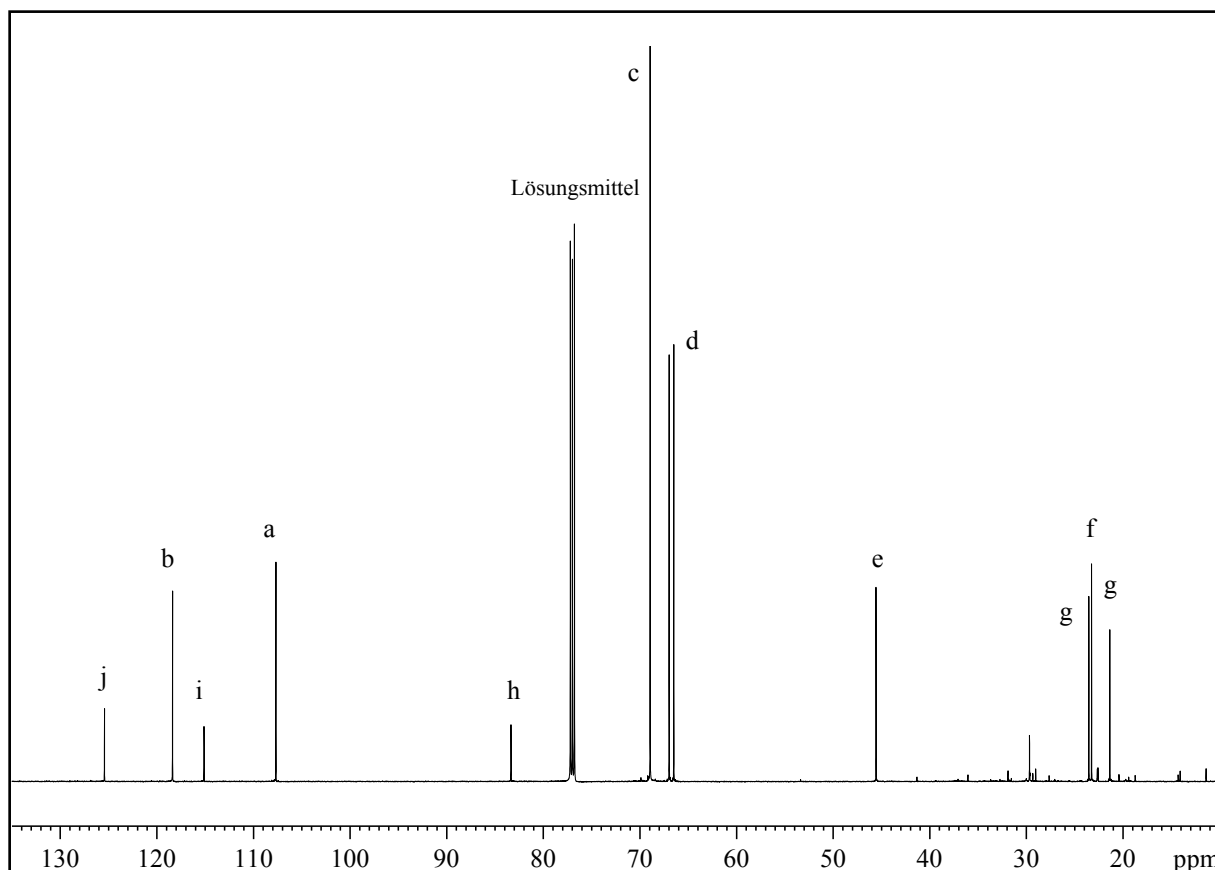


Abbildung 41 - ^{13}C -NMR-Spektrum von 1-Ferrocenyl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin **14a**.

Neben den aufgenommenen NMR-Spektren kann vor allem auf Grundlage der erhaltenen IR-Spektren sowie Massenspektren eine erfolgreiche Synthese der Produkte vorausgesetzt werden. Zusätzliche Untersuchungen mittels der sogenannten HRMS bestätigen darüber hinaus die erwartete Summenformel der einzelnen Substanzen mit einer maximalen Abweichung von weniger als 1 mmu. Für das 1-Ferrocenyl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin ließen sich jedoch keine auswertbaren Ergebnisse mit Hilfe der HRMS erhalten, da die Referenzsubstanz zu stark mit dem gesuchten Peak übereinstimmt und dadurch keine saubere Trennung erfolgen kann. Die Isotope der Probe fallen mit der Referenzsubstanz zusammen, was zu einer Verfälschung der Messung führt.

Alkaloide, die isolierte Pyrrolringe enthalten, kommen als Sekundärmetabolite in einer Vielzahl von Arten wie zum Beispiel Pflanzen, wirbellosen Lebewesen, Schimmelpilzen und Bakterien vor. ^[70] Bei Sekundärmetaboliten bzw. sekundären Stoffwechselprodukten handelt es sich um chemische Stoffe, die von diesen Arten produziert werden können, aber für deren Wachstum und Überleben nicht notwendig zu sein scheinen. Es sind häufig biologische Wirkstoffe wie zum Beispiel Antibiotika, Toxine, Insektizide oder Botenstoffe.

Natürliche Produkte, in denen der Pyrrolring ein Teil eines zusammengesetzten Bicyclus ist, sind dabei ganz speziell von Interesse. Besonders die Zahl an Alkaloiden, die Indol-, Carbazol- oder β -Carbazolin-Strukturen aufweisen, ist beträchtlich. ^[71] Die dargestellten Tetrahydroindolizin-Derivate lassen sich dabei in vielen natürlichen und synthetischen Substraten als Struktureinheit wiederfinden, die verschiedene biologische Aktivitäten aufweisen. ^[72] In der Natur vorkommende 5,6,7,8-Tetrahydroindolizine, in denen der Pyrrolring unberührt bleibt, wurden bisher nur als Teil von komplexeren cyclischen Strukturen wie zum Beispiel dem Antikrebs-Alkaloid (-)-Rhazinilam und dem Ameisen-Alkaloid Myrmicarin 217 gefunden. ^[73] Vom ersten einfachen bicyclischen 5,6,7,8-Tetrahydroindolizin-Alkaloid wurde 1997 berichtet, als Metabolit des *Polygonatum sibiricum*s. ^[74]

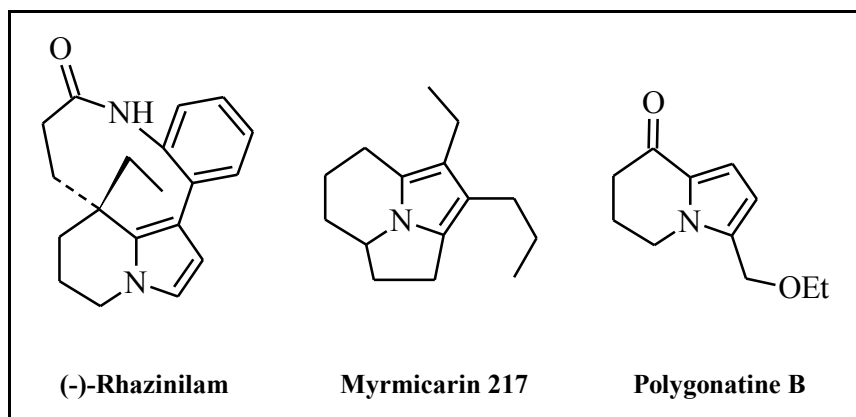


Abbildung 42 - Vorkommen von 5,6,7,8-Tetrahydroindolizinen in der Natur.

Bisher bekannte Methoden zur synthetischen Darstellung von Tetrahydroindolizinderivaten sind äußerst aufwendig und die Gesamtausbeute des gewünschten Produktes ist dabei gering. ^[75] Demzufolge ist die Entwicklung neuer Strategien zur Synthese dieser Substanzen eine wichtige Aufgabe in der medizinischen und organischen Chemie.

Um einordnen zu können, welches Potential in der Substruktur der 1-substituierten 5,6,7,8-Tetrahydroindolizine für die medizinische Anwendung steckt, soll im Folgenden kurz auf einen Vertreter näher eingegangen werden.

Der Humane Cytomegalievirus (HCMV) ist ein behülltes, doppelsträngiges DNA-Virus, welches zur Familie der Herpesviridae gehört und ist weltweit verbreitet. HCMV ist immernoch eines der Hauptpathogene bei Patienten mit geschwächtem Immunsystem, wie es zum Beispiel durch AIDS oder Transplantationen hervorgerufen werden kann, und ist die Hauptursache für erblich bedingte Infektionen, die von leichten kognitiven Störungen bis hin zu folgeschweren geistigen Behinderungen führen kann. Medikamente, die derzeit für die Behandlung von HCMV erhältlich sind, sind zum Beispiel Ganciclovir, Foscarnet und Cidofovir und wirken alle auf der Stufe der viralen DNA-Polymerase. Aufgrund des breiten Einsatzes von Ganciclovir und Foscarnet, der zu einem hohen Aufkommen an resistenten Viren mit Mutationen auf der Stufe der DNA-Polymerase geführt hat, ist es von entscheidender Bedeutung neue antivirale Stoffe zu entwickeln.

Als Ersatz wurde ein auf einem Tetrahydroindolizin-Derivat basierendes Molekül untersucht. Die Struktur des verwendeten Substrats, dem 2-Chloro-3-pyridin-3-yl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin-1-carboxamid (CMV 423), kann der folgenden Abbildung entnommen werden.

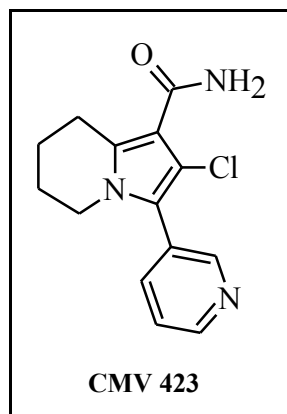


Abbildung 43 - Struktur des Tetrahydroindolizin-Derivats CMV 423.

Es stellte sich heraus, dass CMV 423 eine wirksame und selektive Aktivität gegenüber einer Reihe von im Labor hergestellten als auch klinischen HCMV-Stämmen aufweist, einschließlich derer, die sowohl resistent gegenüber Ganciclovir und Foscarnet als auch Cidofovir waren. ^[76]

Darüber hinaus konnte ein erhöhter synergetischer Effekt beobachtet werden, wenn man CMV 423 zusammen mit Ganciclovir, Foscarnet oder Cidofovir einsetzt.

So können Tetrahydroindolizin-Derivate wie CMV 423 die Anforderungen erfüllen, die erforderlich sind, um einen Zugang zu einer neuen Generation von *anti*-HCMV-Medikamenten zu haben, die in einem frühen Stadium der Virusvermehrung wirken. Durch die beschriebene katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit Aminoalkenen, speziell dem But-3-en-1-amin, lassen sich in einer Multikomponentenreaktion auf relativ einfachem Weg die gewünschten Tetrahydroindolizine darstellen.

Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung von But-3-en-1-amin stellte sich die Frage, ob die homologen Vertreter der Aminoalkene, das Allylamin und Pent-4-en-1-amin, ebenso zu den entsprechenden Katalyseprodukten umgesetzt werden können. In diesem Fall sollten dabei ausgehend vom Allylamin (**15**) 7-substituierte 2,3-Dihydro-1*H*-pyrrolizinderivate (**16**) und ausgehend vom Pent-4-en-1-amin (**17**) 1-substituierte 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-pyrrolo[1,2- α]-azepinderivate (**18**) erhalten werden, wie dies in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

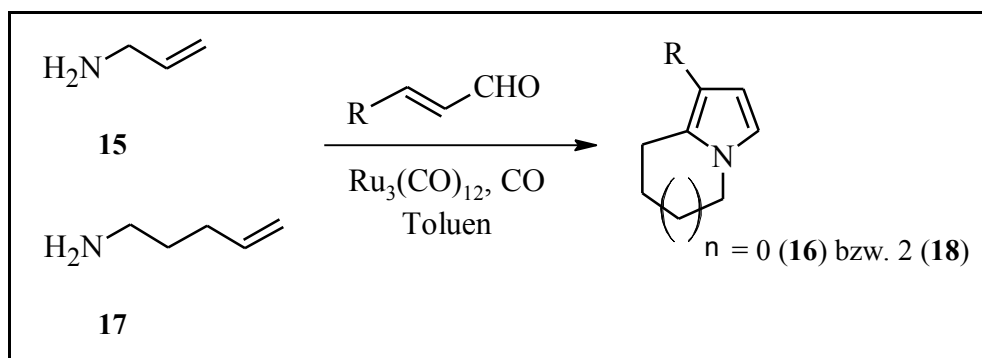


Abbildung 44 - Übersicht der möglichen Katalyseprodukte ausgehend von **15** und **17**.

Die Synthesen erfolgten analog der für die Tetrahydroindolizin-Derivate gewählten Reaktionsbedingungen. Die anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte im Fall des Allylamins ähnliche Ergebnisse, wie sie bereits für die Umsetzung von But-3-en-1-amin erhalten wurden.

Anhand der aufgenommenen ^1H -NMR-Spektren konnte aber keine genaue Aussage zum Ausgang der Katalyse und demzufolge über die erhaltenen Produkte getroffen werden. Die Analysen mittels der HRMS bestätigen aber, dass es sich bei allen Verbindungen die isoliert

werden konnten um reine Substanzen handelt und die Daten mit den zu erwartenden Werten für die jeweiligen Produkte **16** übereinstimmen. Dies lässt die Vermutung zu, dass analog der Umsetzung von But-3-en-1-amin mit verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden eine ähnliche Reaktion mit Allylamin erwartet und der entsprechende Bicyclus aufgebaut werden kann.

Auch hier konnte wiederum beim Einsatz von Acrolein weder das intermediär auftretende Imin noch eines der zu erwartenden Produkte beobachtet werden. Die Umsetzung von *trans*-*p*-Dimethylaminozimtaldehyd führte erneut nur zum zwischenzeitlich gebildeten Imin, was wiederum die Annahme bestätigt, dass die gleiche Reaktion erfolgt wie bereits zuvor beschrieben.

Im entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ sind deutlich zwei Dublett-Signale im für die Heterocyclen typischen Bereich des Spektrums zwischen 5 und 7 ppm zu erkennen, die auf die Bildung eines Heterocyclus schließen lassen. Jedoch weisen die Signale des aliphatischen Fünfrings Werte auf, die sich nicht in Einklang mit der zu erwartenden Struktur bringen lassen. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Werte ist im Experimentellen Teil aufgelistet. Es handelt sich hierbei aber nur um einen Vorschlag bezüglich der Zuordnung der Signale, da die exakte Struktur nicht nachgewiesen werden konnte.

Anhand von Kristallen und der daraus resultierenden Röntgenkristallstrukturanalyse soll eine exakte Aussage zum gebildeten Produkt erfolgen. Diese befindet sich derzeit noch in Bearbeitung und wird wenn möglich in der öffentlichen Verteidigung diskutiert werden.

Dagegen konnten aus der Umsetzung von Pent-4-en-1-amin mit α,β -ungesättigten Aldehyden keine sauberen Produkte isoliert werden, welche eine exakte Aussage über das Ergebnis der Katalyse zulassen. Signale im für den Fünfring und den darin befindlichen CH-Gruppen typischen Bereich weisen darauf hin, dass der postulierte Bicyclus gebildet worden sein könnte. Aufgrund der Tatsache, dass aber nur ein geringer Teil sich zu diesen Produkten umgesetzt hat, lässt sich nur schwer eine ausreichende Menge isolieren, die durch spektroskopische Methoden untersucht werden kann und damit eine exakte Aussage zum Produkt zulassen. Es muss hier auf weitere Versuche in der Zukunft verwiesen werden, die Aufschluss über den genauen Verlauf der Katalyse und den daraus resultierenden Produkten geben.

4.4 Einsatz von Iminen $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Aldehyde in die Katalyse

Setzt man nun anstelle von α,β -ungesättigten Aldehyden die nächsthöheren homologen Vertreter der ungesättigten Aldehyde, die $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyde ein, stellt sich die Frage ob diese formal nach dem gleichen Prinzip reagieren, wenn sie zunächst zum entsprechenden Imin und anschließend katalytisch umgesetzt werden.

Der Zugang zu $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden lässt sich zum Beispiel nach einer Vorschrift von Bellassoued et al. durch Umsatz von verschiedenen einfachen Aldehyden R-CHO mit 4-Trimethylsilyl-*N-tert.*-butylcrotonaldimin in Gegenwart katalytischer Mengen an CsF und anschließender Hydrolyse realisieren. ^[77a] Andere Herangehensweisen verlaufen über eine Entschützung und anschließende Oxidation von Alkoholen, elektrocyclische Ringöffnungsreaktionen von Cyclobutenen bzw. durch Pd⁰- oder Co⁰-vermittelte Kreuzkupplungsreaktionen von 5-Iodo-penta-2,4-dienalen mit Organo-Zinkaten. ^[77] In der vorliegenden Arbeit stand jedoch die Umsetzung von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden im Vordergrund, weshalb das kommerziell erhältliche 2,4-Octadienal ausgewählt wurde, um einen ersten Eindruck von der Anwendbarkeit von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden für die Katalyse zu erhalten.

Um einen genauen Überblick über den Reaktionsverlauf über die Bildung der Imine und die anschließende Katalyse zu erhalten, wurden ausgehend von 2,4-Octadienal zunächst die entsprechenden Imine synthetisiert und isoliert. Hierzu wurden die gleichen primären Amine eingesetzt, wie sie auch schon für die kombinatorische Synthese von γ -Lactamen und 2,3-disubstituierten Pyrrolen in der Multireaktorstation herangezogen wurden. Zusätzlich wurde noch Ferrocenylamin durch Kombination der Originalvorschrift von Knox et al. sowie einer optimierten Route nach Crabtree et al. mittels Lithierung und anschließender Aminierung von Ferrocen bereitgestellt. ^[78b,c] Durch den Einsatz von Ferrocenylamin sollte eine verbesserte Kristallisation des Katalyseproduktes erzielt werden, um genauere Aussagen über das entstandene Produkt treffen zu können. Eine Übersicht, sowohl des Reaktionsverlaufs als auch der eingesetzten primären Amine und der resultierenden Ausbeuten kann der folgenden Abbildung und Tabelle entnommen werden.

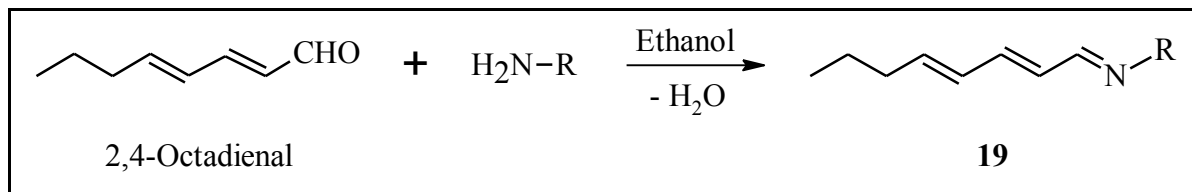


Abbildung 45 - Kondensationsreaktion von 2,4-Octadienal mit verschiedenen primären Aminen.

Tabelle 7 - Eingesetzte primäre Amine und isolierte Ausbeuten der Produkte **19**.

primäres Amin	Ausbeute (%)
Benzylamin (Bn)	76 (19a)
Anilin (Ph)	76 (19b)
Ferrocenylamin (Fc)	78 (19c)
Cyclohexylamin (Cy)	82 (19d)
<i>tert.</i> -Butylamin (<i>t</i> -Bu)	85 (19e)
<i>n</i> -Butylamin (<i>n</i> -Bu)	79 (19f)
<i>para-tert.</i> -Butylanilin (<i>p-t</i> -BuC ₆ H ₄)	75 (19g)
<i>sec.</i> -Butylanilin (<i>s</i> -Bu)	73 (19h)
Methylaminlösung in abs. Ethanol (Me)	89 (19i)

Zunächst erfolgte die Umsetzung von 2,4-Octadienal und der äquimolaren Menge des jeweiligen Amins in absolutem Ethanol unter Wärmezufuhr. Im Anschluss an die Synthesen wurden IR-Spektren der Imine angefertigt, um einen Überblick über den Verlauf der Reaktionen zu erhalten.

Diese zeigten im Fall von **19e**, **19f** und **19h**, dass keine vollständige Umsetzung des 2,4-Octadienals stattgefunden hat. In allen drei Spektren war noch deutlich die für einen Aldehyd charakteristische Bande der CO-Schwingung bei $\nu_{\text{C=O}} \approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen. Ein Grund hierfür könnte in den niedrigen Siedepunkten der eingesetzten primären Amine liegen, die im Laufe der Reaktion verdampften und damit nicht mehr für die Umsetzung mit 2,4-Octadienal zur Verfügung standen. Aufgründdessen wurde den Reaktionslösungen dieselbe wie zuvor eingesetzte Menge an Amin zugegeben, wodurch formal ein Verhältnis von 2:1 vorlag.

Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft die entsprechenden IR-Spektren der Synthese von *sec.*-Butylamin mit 2,4-Octadienal. Das rote Spektrum spiegelt dabei die Reaktion nach der Umsetzung mit einem Äquivalent Amin wieder, während das schwarze Spektrum die komplette Umsetzung des Aldehyds nach erneuter Zugabe des primärenamins zeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die oben erwähnte Carbonylschwingung bei $\nu_{\text{C=O}} \approx 1680 \text{ cm}^{-1}$ verschwindet und man demzufolge von einem vollständigen Umsatz der Edukte ausgehen kann.

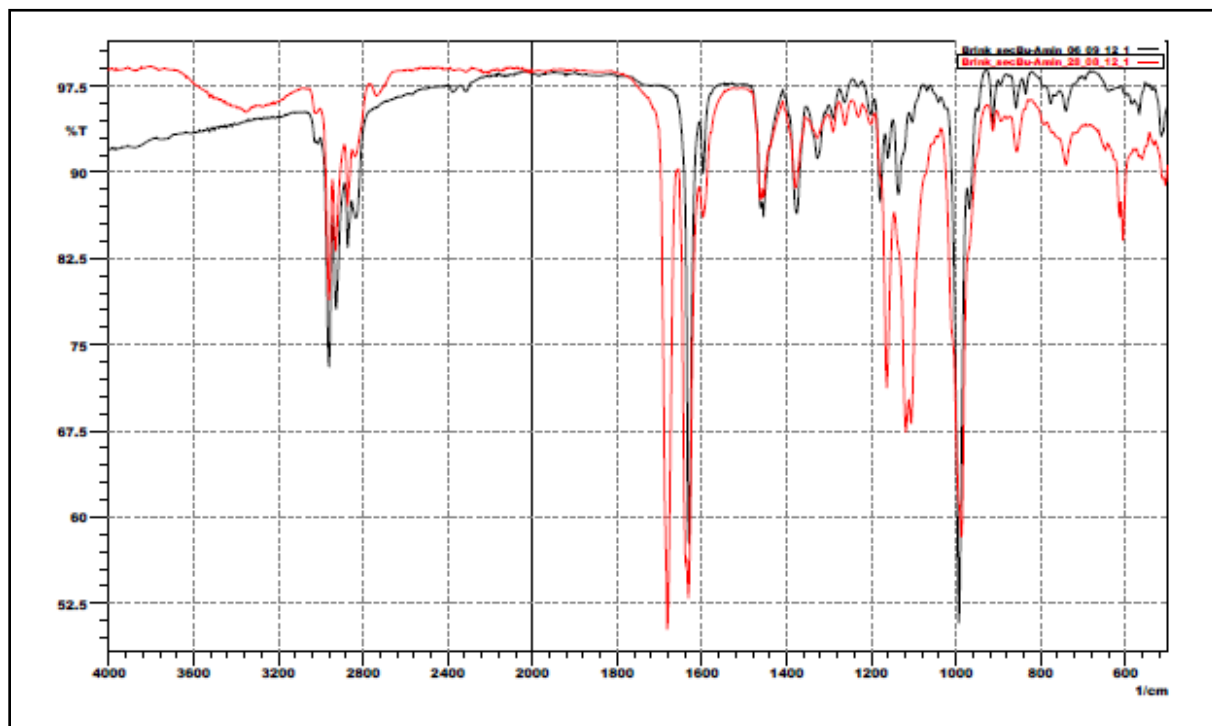


Abbildung 46 - IR-Spektren der Umsetzung von 2,4-Octadienal mit einem Äquivalent *sec.*-Butylamin (rot) und zwei Äquivalenten *sec.*-Butylamin (schwarz).

In zwei Fällen (für die Umsetzung mit Ferrocenyl- und Cyclohexylamin) war es nach Ablauf der Reaktion und anschließender Aufarbeitung erforderlich, die Produkte säulenchromatographisch aufzureinigen. Hierzu wurden die beiden Rohprodukte auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kamen nacheinander Petrolether, ein Gemisch aus Petrolether und Methylchlorid, Methylchlorid und Ethanol zum Einsatz.

Es konnten auf diese Weise das *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-ferrocenylamin mit Hilfe von Petrolether als Eluent sowie das *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-cyclohexylamin mit Hilfe eines Gemisches bestehend aus Petrolether und Methylchlorid im Verhältnis von 1 zu 1 als Eluent in reiner Form als gelborange Öle isoliert werden.

Nachdem nun alle gewünschten Imine in reiner Form und mit hohen Ausbeuten isoliert werden konnten, erfolgte eine vollständige Charakterisierung der Produkte mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Im Folgenden soll am Beispiel des Produktes **19h** näher auf das jeweils erhaltene ^1H -NMR- sowie ^{13}C -NMR-Spektrum eingegangen werden. Charakteristisch für alle Produkte sind die Signale der $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Imin-Kette. Die synthetisierten Substrate unterscheiden sich nur in dem jeweiligen am Stickstoffatom gebundenen Rest R.

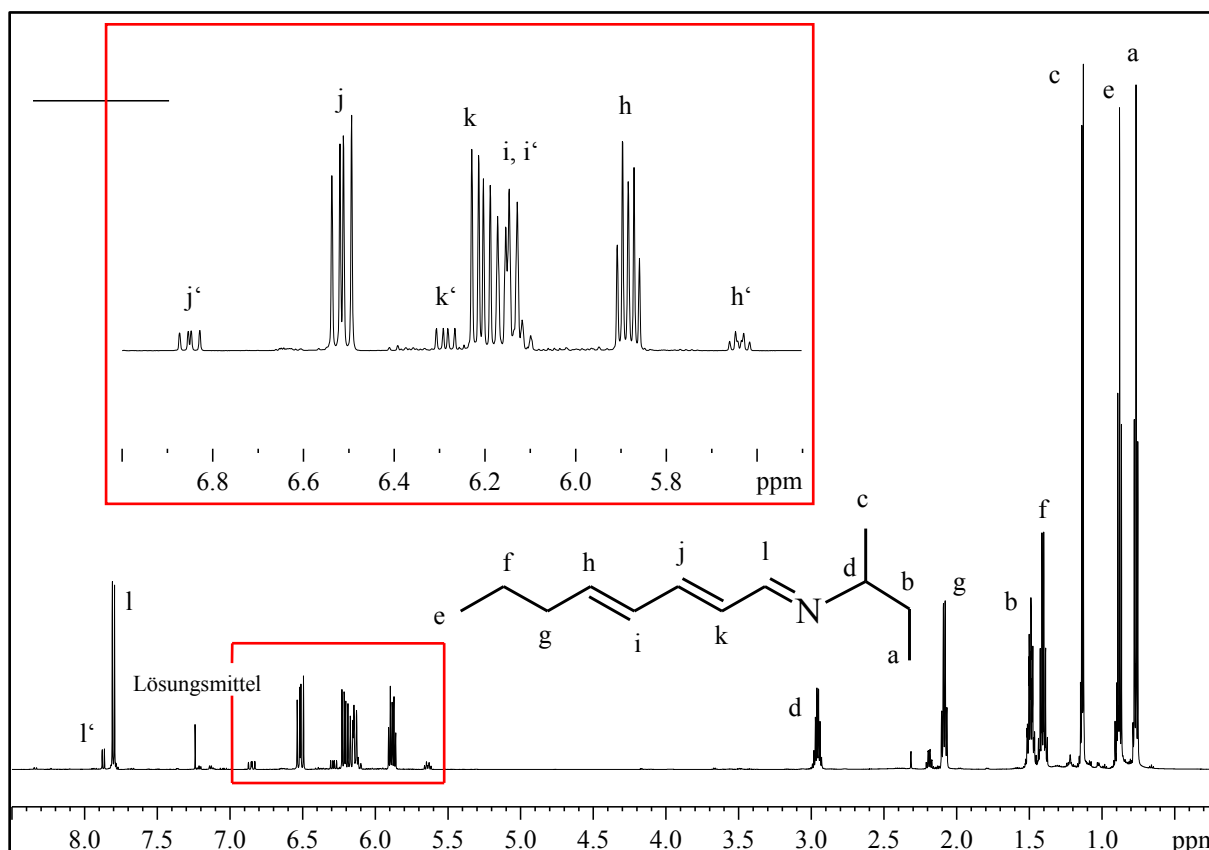


Abbildung 47 - ^1H -NMR-Spektrum der reinen Verbindung **19h**.

Es lassen sich zunächst einwandfrei die charakteristischen Signale des durch das Amin eingeführten *sec.*-Butyl-Substituenten wiederfinden (a - d). Die Signale der Propylgruppe des 2,4-Octadienals befinden sich ebenfalls im für aliphatischen typischen Bereich des Spektrums (e - g). Die CH-Gruppe, die direkt am Stickstoffatom gebunden ist lässt sich als Dublett-Signal im Tieffeld des Spektrums bei einem Wert von 7.80 ppm (l) erkennen. Die restlichen Signale wurden zur besseren Übersicht nochmal vergrößert dargestellt und liegen zwischen 5.70 und 6.90 ppm (h - k).

Das α -Wasserstoffatom koppelt hierbei zum einen mit dem C1-Atom, welches direkt am Stickstoff gebunden ist und zum anderen mit dem β -Wasserstoffatom, woraus sich ein Dublett-Dublett-Signal bei 6.21 ppm (k) für diese Gruppe ergibt. Das gleiche Muster lässt sich für das β - und γ -Wasserstoffatom beobachten. Die entsprechenden Werte der chemischen Verschiebungen liegen bei 6.52 ppm (j) und 6.12 ppm (i). Anhand der Kopplungskonstanten kann darüberhinaus eine genaue Zuordnung der Signale erfolgen. Das δ -Wasserstoffatom weist dagegen ein etwas anderes Verhalten auf. Es tritt zum einen eine Kopplung mit dem γ -Wasserstoffatom auf, woraus ein Dublett-Signal entsteht. Zum anderen koppelt es aber auch mit der CH₂-Gruppe was in einer Triplet-Aufspaltung resultiert. So lässt sich dieses Wasserstoffatom bei 5.88 ppm (h) als Dublett-Triplet-Signal ausmachen.

Für alle isolierten Imine konnten neben denen für das *trans*-Isomer typischen Signalen auch zu einem geringen Prozentsatz die korrespondierenden Werte für das *cis*-Isomer bezüglich der Imindoppelbindung erhalten werden (h' - l'). Aufgrund der Tatsache, dass das 2,4-Octadienal mit einem überwiegendem *trans-trans*-Anteil, bezogen auf die C-C-Doppelbindungen, eingesetzt wurde ($\geq 95\%$), ist davon auszugehen, dass im Laufe der Iminbildung keine Umlagerung stattfand und diese Konfiguration auch weiterhin im Produkt vorzufinden ist. Da sich im folgenden Schritt der katalytischen C-H-Aktivierung aber nur das *trans*-Isomer umsetzen lässt, ist eine Trennung der beiden Isomere nicht erforderlich.

Die folgende Abbildung stellt das zugehörige ¹³C-NMR-Spektrum des *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-*sec.*-butylamins dar. Im für Aliphaten typischen Bereich lassen sich die Signale dem *sec.*-Butyl-Substituenten sowie der Propylgruppe des 2,4-Octadienals zuordnen (a - g). Im Tieffeld des Spektrums befinden sich die Signale der konjugierten C-C-Doppelbindungen (h - k) sowie das charakteristische Signal für das zum Stickstoff benachbarte Kohlenstoffatom bei 160 ppm (l). Auch hier sind wieder doppelte Signalsätze zu beobachten, wie dies auch bereits im entsprechenden ¹H-NMR-Spektrum der Fall war. Die Signale mit den kleineren Intensitäten können hier wieder dem *Z*-Isomer zugeordnet werden (h' - k').

Es konnte so zusammen mit den zusätzlich aufgenommenen IR- und Massenspektren der Verbindungen **19a - i** deren Reinheit bestätigt werden. So lässt sich zum Beispiel die in allen IR-Spektren auftauchende starke Bande bei etwa 1630 cm⁻¹ der C=N-Valenzschwingung zuordnen. Zusätzliche Daten der HRMS-Analyse bestätigen darüber hinaus die exakte Summenformel der Verbindungen.

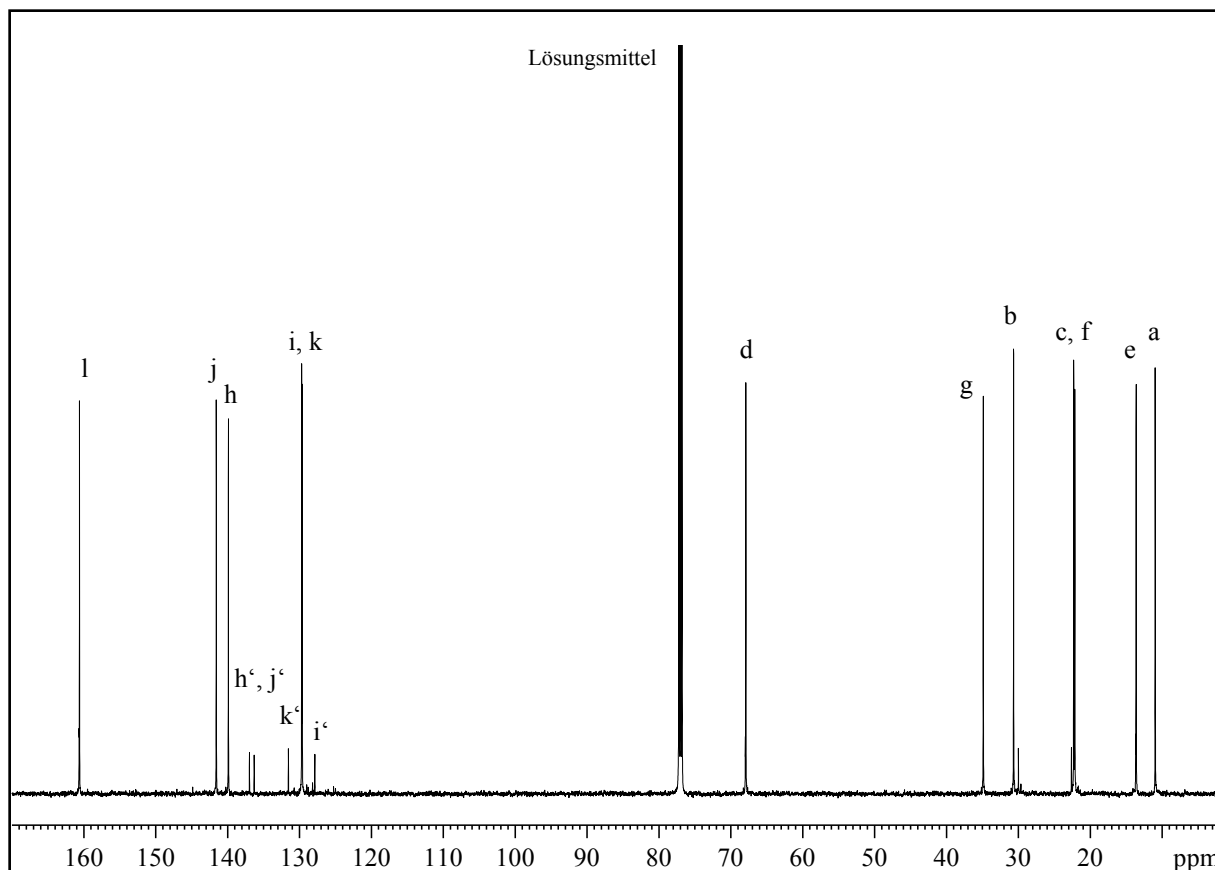


Abbildung 48 - ^{13}C -NMR-Spektrum der reinen Verbindung **19h**.

Die erhaltenen Imine wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Kristina Brink unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bereits für die kombinatorische Synthese von α,β -ungesättigten Aldehyden mit primären Aminen gewählt wurden, katalytisch umgesetzt.^[79] Es wurden jeweils 1 mmol des zuvor synthetisierten Imin-Derivats des 2,4-Octadienals mit $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Toluol gelöst. Anschließend erfolgte die Befüllung des Standard-Autoklaven mit 12 bar CO und 8 bar Ethylen und dieser wurde für 16 Stunden in ein $140\text{ }^\circ\text{C}$ heißes Ölbad positioniert. Es wurden somit die gleichen Bedingungen zu Grunde gelegt, wie sie bereits in den vorherigen Versuchen gewählt wurden.

Es sind hierbei fünf verschiedene Produkte denkbar, die im Laufe des Katalysezyklus gebildet werden könnten. Zum einen könnten die entsprechenden γ -Lactam- bzw. Pyrrolderivate gebildet werden, wie sie für die Katalyse ausgehend von α,β -ungesättigten Aldehyden erhalten wurden. So verläuft wie eingangs diskutiert die Aktivierung der C-H-Bindung in β -Position bezogen auf die C=N-Bindung und es würden dabei die in der folgenden Abbildung gezeigten Heterocyclen **I** und **II** generiert werden.

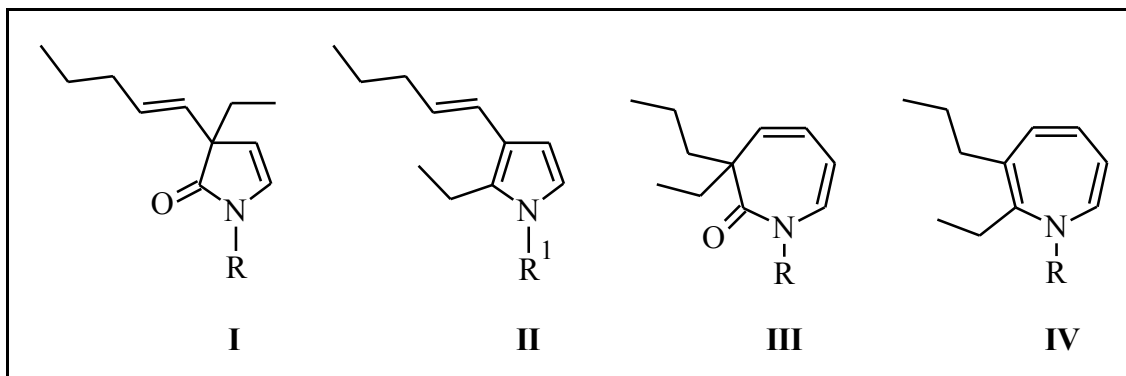


Abbildung 49 - Mögliche Produkte der katalytischen C-H-Aktivierung von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Iminen **19** in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Ethylen und $Ru_3(CO)_{12}$ als Präkatalysator.

Verläuft dagegen die C-H-Aktivierung nicht am β - sondern stattdessen am δ -Kohlenstoffatom des Imins werden durch die Katalyse die entsprechenden Siebenringe aufgebaut, ein Derivat des 1*H*-Azepin-2(3*H*)-ons **III** bzw. des 1*H*-Azepins **IV**. Das fünfte mögliche Produkt wäre ein alkyliertes Imin, wie es bereits in unserer Arbeitsgruppe als Nebenprodukt der Katalyse einfach ungesättigter Aldehyde beschrieben wurde.^[6e]

Nach Beendigung der Katalysen und Abtrennung des Lösungsmittels wurden die so erhaltenen Reaktionsmischungen einer säulenchromatographischen Reinigung unterzogen, um auf diese Weise die entstandenen Katalyseprodukte in reiner Form zu isolieren. Als mobile Phase kam hierbei ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylenchlorid sowie Methylenchlorid zum Einsatz. Auf die von K. Brink in ihrer Bachelorarbeit erhaltenen Ergebnisse soll hier kurz eingegangen werden.

Bezüglich der erhaltenen 1H -NMR-Spektren der jeweiligen Produktphasen nach der Aufarbeitung stellte sich heraus, dass die Bildung eines alkylierten Imins, wie es als fünftes Produkt postuliert wurde, ausgeschlossen werden kann. Alle Spektren zeigen nicht das für eine CH-Gruppe in Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom charakteristische Signal von Iminen bei etwa 8 ppm. Damit einhergehend kann aber auch von einer kompletten Umsetzung des eingesetzten $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Imins ausgegangen werden. Das Auftreten von Signalen für die CH-Gruppen in der für den Heterocyclus typischen Region von 5 - 7 ppm deutet auf eine Bildung der postulierten Produkte **I** bis **IV** hin. Diese konnten in allen Fällen bis auf **19b** (mit R = Ph) und **19g** (mit R = *p-t*-BuC₆H₄) ausgemacht werden.

Mit Blick auf die entsprechenden ^{13}C -NMR in Kombination mit den Massenspektren sowie IR-Spektren wird weiterhin deutlich, dass in allen isolierten Produkten ein CO-Fragment enthalten sein muss. So ist deutlich im jeweiligen ^{13}C -NMR-Spektrum eine Bande bei $\delta \approx 180$ ppm und im IR-Spektrum bei $\nu_{(\text{C}=\text{O})} \approx 1690 - 1650 \text{ cm}^{-1}$ zu finden. Die aufgenommenen Massenspektren und die Ergebnisse der HRMS deuten auf ein Produkt hin, welches in der Summenformel mit den beiden möglichen Produkten **I** und **III** übereinstimmt. Auf Grund dessen konnten die postulierten Produkte **II** und **IV** ausgeschlossen werden und sollen in den weiteren Ausführungen nicht weiter betrachtet werden.

Durch Kopplungskonstanten aus den erhaltenen ^1H -NMR-Spektren lassen sich allgemein Aussagen auf die Konfiguration von Doppelbindungen machen. So deuten Kopplungskonstanten von 6 bis 14 Hz auf eine *cis*-Konfiguration hin und Werte zwischen 11 und 18 Hz auf eine *trans*-Konfiguration. ^[79b] Mit Blick auf die postulierten Strukturen **I** und **III** ist ersichtlich, dass für das Produkt **I** eine *cis*- und *trans*-Konfiguration (im Fall der exocyclischen Doppelbindung) zu erwarten ist, während für **III** jeweils beide Doppelbindungen in der *cis*-Konfiguration vorliegen.

Die katalytische Umsetzung der Imine **19a**, **19d**, **19e**, **19f** und **19h** und die daran anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung, hatte jeweils ein ähnliches ^1H -NMR-Spektrum zur Folge. Neben den für den am Stickstoff gebundenen organischen Rest lassen sich deutlich drei Signale für die CH-Gruppen in der für den Heterocyclus typischen Region von 5 - 7 ppm erkennen.

Wertet man nun die Kopplungskonstanten der beiden Dublett-Signale bei etwa 6.44 ppm und 5.33 ppm aus, lässt sich ein Wert von 5 Hz erhalten. Dies spricht für eine *cis*-Konfiguration der entsprechenden C-C-Doppelbindung und kann damit zum einen ein Indiz für das Produkt **I** und die *cis*-Konfiguration der Doppelbindung zwischen C3 und C4 sein. Zum anderen ist es aber auch denkbar, dass dieses Signal dem Produkt **III** zugehörig ist und somit entweder der Doppelbindung zwischen C3 und C4 oder aber der Doppelbindung in *cis*-Konfiguration zwischen C5 und C6 zuzuordnen ist. Das dritte Signal, welches von der Größe des Integrals für zwei Wasserstoffatome spricht, lässt aufgrund seines Multiplett-Charakters keine weitere Aussage zu, ist aber mit Blick auf die chemische Verschiebung der zweiten C-C-Doppelbindung zugehörig.

Da es nicht möglich war, kristallines Material zu isolieren, mit dem durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse eine genaue Aussage über das erhaltene Produkt getätigt werden kann und auch zusätzliche spektroskopische Methoden keinen weiteren Hinweis auf die Verbindung geben, ist es nicht möglich mit Sicherheit zwischen den Strukturen **I** und **III** zu unterscheiden.

Mit Hilfe von DFT-Rechnungen sollte untersucht werden, ob die Bildung eines der beiden möglichen postulierten Produkte **I** und **III** thermodynamisch bevorzugt ist, um damit einen Rückschluss auf das Ergebnis der Katalyse zu erhalten. ^[63,64] Berechnet man die Stabilität der Moleküle, ergibt sich, dass der Fünfring mit der Pentenylgruppe in *cis*-Konfiguration um ca. 17.3 kJ/mol weniger stabil ist, als die entsprechende Verbindung mit *trans*-Konfiguration bezüglich der exocyclischen Doppelbindung. Zudem ist die letztere Verbindung um 2,4 kJ/mol stabiler als der in Verbindung **III** auftretende Siebenring, was aber nur einen sehr geringen Unterschied darstellt. Damit lässt sich auch anhand von DFT-Rechnungen lediglich zeigen, dass es sich bei den möglichen Strukturen um stabile Moleküle handelt. Eine Aussage, welche Ringgröße bevorzugt gebildet wird, lässt sich dagegen nicht treffen. Die folgenden Abbildungen stellen die berechneten Strukturen dar.

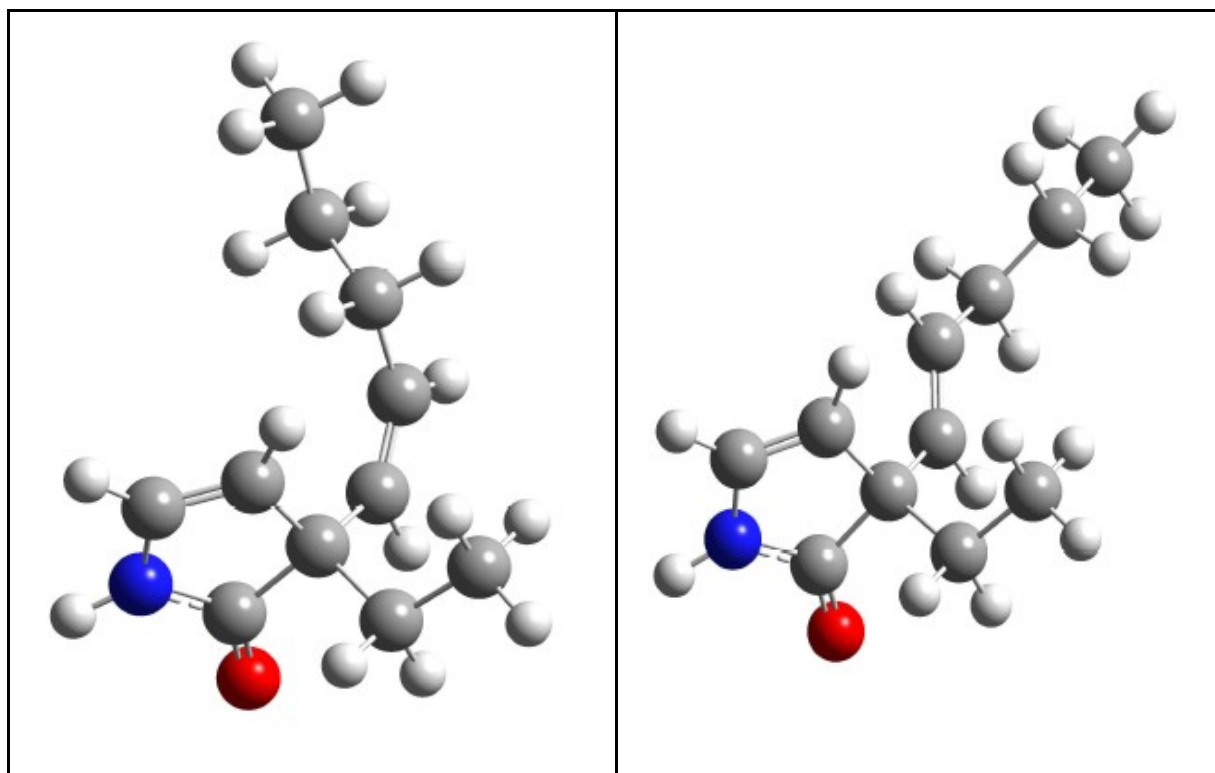


Abbildung 50 - Berechnete Minimum-Strukturen von **I** in der *cis*-Konfiguration (links) und der *trans*-Konfiguration (rechts).

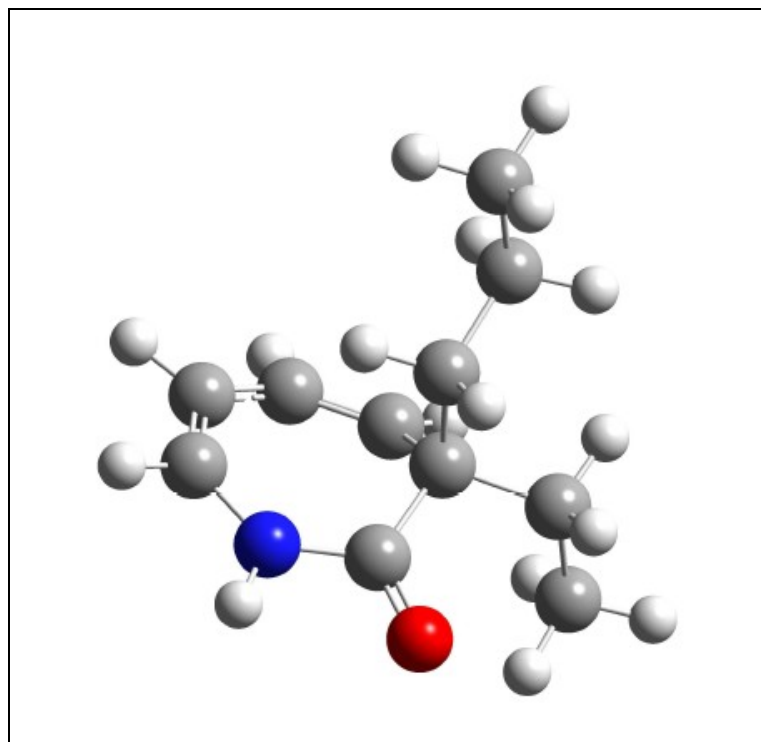


Abbildung 51 - Berechnete Minimum-Struktur von **III**.

Damit lassen sich zum jetzigen Zeitpunkt nur die Bildung des alkylierten Imins und der Moleküle **II** und **IV** ausschließen. Eine eindeutige Identifizierung der durch die katalytische C-H-Aktivierung erhaltenen Produkte ist im Moment noch nicht möglich.

Das Ergebnis der katalytischen Umsetzung von *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-ferrocenylamin (**19b**) hatte dagegen nach der Aufarbeitung ein etwas anderes Ergebnis zur Folge. Mit Blick auf die erhaltenen Massenspektren der ersten und zweiten Fraktion der Säule kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall zwei Produkte gebildet worden sind. So lässt sich anhand der ersten mit reinem Petrolether als Eluent gewonnenen Fraktion ein Molpeak bei m/z 347 ausmachen. Im entsprechenden Massenspektrum der zweiten Fraktion, welche mit einem Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid im Verhältnis 50:50 als Eluent erhalten wurde, ist dagegen der Molpeak bei m/z 363 zu erkennen. Durch die Ergebnisse, die bereits aus vorherigen Untersuchungen gewonnen werden konnten, und der Differenz von exakt 16 Masseneinheiten, was einem Sauerstoffatom entspricht, ist davon auszugehen, dass hier beide Produkte gebildet worden sind. Zum einen die Verbindung **II** bzw. **IV** (für m/z 347) und zum anderen die Verbindung **I** bzw. **III** (für m/z 363).

Eine genaue Aussage zu der Wahrscheinlichkeit, ob das Grundgerüst den Fünfring oder den Siebenring darstellt, kann jedoch auch hier nicht getroffen werden. Die Signale der aufgenommenen NMR-Spektren lassen auch für diese Verbindungen keine exakte Aussage über das Ergebnis der Katalyse zu.

Aus dem resultierenden Ergebnis für die Umsetzung von **19b** lässt sich aber schließen, dass prinzipiell die Bildung der postulierten Moleküle **II** und **IV** auch für die anderen eingesetzten Imine nicht gänzlich ausgeschlossen werden kann. Es besteht durchaus die Möglichkeit, dass durch den Einsatz von aliphatischen Aminen das Verhältnis stark zugunsten der Produkte **I** bzw. **III** verschoben wird und eine Isolierung reinen Materials der analogen Verbindungen, die kein Sauerstoff im Molekül aufweisen, dadurch nicht möglich ist.

Im Fall der beiden Imine, die ausgehend von den aromatischen Aminen Anilin und *p-ter.*-Butylanilin erhalten wurden, kann mit Blick auf die erhaltenen NMR-Spektren der unaufbereiteten Reaktionsmischungen davon ausgegangen werden, dass keines der Produkte **I** bis **IV** gebildet worden ist. Die ansonsten auftretenden Signale mit einer chemischen Verschiebung von 5 bis 6 ppm, die auf die Bildung der Doppelbindung im Heterocyclus hindeuten, sind hier in beiden Fällen nicht vorhanden. Ein Grund für das Misslingen der katalytischen Umsetzung ist sicherlich in dem direkt am Stickstoffatom gebundenen Aromaten zu suchen. Die daraus resultierende niedrige Basizität könnte die Reaktion dahingehend beeinflussen, dass es zu keinem Ringschluss kommt. Mit Blick auf die erhaltenen Ergebnisse der katalytischen Umsetzung von α,β -ungesättigten Aldehyden mit verschiedenen primären Aminen die bereits im Abschnitt 4.1 ausführlich diskutiert worden sind, lässt sich erkennen, dass in diesem Fall nur die entsprechenden Pyrrolderivate erhalten werden konnten, wenn aromatische Amine wie zum Beispiel Anilin oder *p-tert.*-Butylanilin eingesetzt wurden. Dies lässt wiederum den Schluss zu, dass sich die in diesen Untersuchungen eingesetzten Amine, ausgenommen das Ferrocenylamin, und die daraus resultierenden Imine nur zum entsprechenden Pyrrolonderivat **I** bzw. 1*H*-Azepin-2(3*H*)-on-Derivat **III** umsetzen lassen. Ferrocenylamin stellt hierbei offensichtlich eine Ausnahme dar und verhält sich nicht analog zu einem aromatischen Amin.

In einem zusätzlichen Versuch zu diesem Thema sollte mit Hilfe des einfachsten primärenamins, dem Methylamin, zunächst das entsprechende $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigte Imin durch Umsetzung mit 2,4-Octadienal bereitgestellt und anschließend die Katalyse durchgeführt werden.

Ziel war es, aufgrund der einfachen Molekülstruktur der resultierenden Verbindung, eine einfachere Auswertung der NMR-Spektren zu erreichen und damit einen Aufschluss über das Ergebnis der Katalyse zu erhalten. Die Umsetzung zum entsprechenden *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-methylamin (**19i**) konnte dabei analog den zuvor für die anderen Imine gewählten Reaktionsbedingungen in hoher Ausbeute realisiert werden. Die anschließende katalytische C-H-Aktivierung hatte dagegen aber kein auswertbares Ergebnis zur Folge. Offensichtlich ist das resultierende Imin zu reaktiv, als dass es den gleichen Katalysezyklus eingeht, wie es für die restlichen untersuchten Imine der Fall war.

Zum Abschluss wurde noch eine 4-Komponentenreaktion ausgehend von tert.-Butylamin und 2,4-Octadienal durchgeführt. Hierzu wurden jeweils 1 mmol des primären Amins zusammen mit 1 mmol 2,4-Octadienal und 0,03 mmol $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 4 ml Toluol gelöst und in den Autoklaven gegeben. Anschließend erfolgte wiederum die Befüllung mit 12 bar Kohlenstoffmonoxid und 8 bar Ethylen. Nach Ablauf der 16 stündigen Reaktion bei 140 °C und anschließender Aufarbeitung konnte festgestellt werden, dass das gleiche Ergebnis erhalten wird, wie es auch ausgehend vom Imin der Fall war. Damit kann auf die Isolierung und zum Teil schwierige Aufarbeitung der Imine verzichtet werden, und die gebildeten Produkte auch direkt ausgehend vom Aldehyd und Amin, wie dies bereits in vorherigen Experimenten gezeigt werden konnte, realisiert werden.

4.5 Katalyse mit Ammoniak als Aminkomponente

Der überwiegende Teil des durch das Haber-Bosch-Verfahren hergestellten Ammoniaks wird als Dünger in der Landwirtschaft verwendet (~ 80%). Es existieren aber auch eine Reihe wichtiger chemischer Reaktionen, die heterogenkatalysiert mit Ammoniak in großem Maßstab durchgeführt werden. So zum Beispiel die Bildung von Harnstoff, Ethanolaminen oder dem Raketentreibstoff Hydrazin.^[80] Allerdings erfordern diese Reaktionen üblicherweise hohe Temperaturen oder Drücke und die meisten von ihnen verlaufen unselektiv und bilden mehr als ein Produkt. Um die Reaktivität und die Selektivität von Ammoniak für viele gewünschte Transformationen zu verbessern, wurde eine Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen als Katalysatoren untersucht.

Neueste Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der homogenkatalysierten Umsetzung von Ammoniak berichten von einer direkten Aminierung von primären und sekundären Alkoholen sowie einer Eisen-katalysierten Carbonylierung von 3-Hexin mit Ammoniak zum entsprechenden Succinimid.^[81] Die Versuche lieferten dabei hohe Ausbeuten der gewünschten Produkte und konnten für unterschiedlichste Substrate eingesetzt werden. Jedoch sind aufgrund der höheren Nukleophilie primäre Amine im Allgemeinen reaktiver als Ammoniak, was wiederum die Bildung von sekundären und tertiären Aminen begünstigt.

Allgemein können übergangsmetallkatalysierte Reaktionen von Ammoniak in drei Klassen eingeteilt werden.^[82] Die erste Klasse besteht aus Tandemreaktionen, in denen Ammoniak in einem unkatalysierten Schritt der Reaktionssequenz reagiert und vom Metall im Laufe der katalytischen Schritte toleriert wird und somit nicht mit diesem reagiert. Viele dieser Reaktionen laufen mit Komplexen weicher, niedervalenter, später Übergangsmetalle ab, die Ammoniak schwach binden und chelatisierende Liganden enthalten, die eine Anbindung von Ammoniak verhindern. Hierunter fallen zum Beispiel die Hydroaminomethylierung^[83], die reduktive Aminierung von Ketonen^[84] oder die Alkylierung von Ammoniak mit Alkoholen^[85].

Die zweite Klasse umfasst die katalytische Transformation des Ammoniaks, in der dieser eher mit einem koordinierten Liganden reagiert als mit dem Metallzentrum. Die Koordination ungesättigter Gruppen an Übergangsmetalle hat häufig zur Folge, dass diese Gruppen elektrophil und somit empfänglich für nucleophile Angriffe werden. Die Koordinationssphäre des Metallzentrums kann dann die Regio- und Stereoselektivität der Addition beeinflussen.

Als Beispiel können hier allylische Aminierungen mit Ammoniak ^[86] oder auch Hydroaminierungen von Alkinen und Allenen mit Ammoniak ^[87] aufgeführt werden.

Die dritte Klasse beruht auf einem katalytischen Prozess, in dem Ammoniak unter Bildung eines Amidometall-Komplexes mit dem Metallzentrum reagiert. Beispiele für diese Klasse sind zum einen Palladium-katalysierte Kupplungen von Ammoniak mit Arylhalogeniden ^[88] oder Kupfer-katalysierte Kupplungen von Ammoniak mit Arylhalogeniden und Boronsäuren ^[89].

Im Bezug auf übergangsmetallkatalysierte Reaktionen mit Ammoniak besteht aber nach wie vor hoher Forschungsbedarf. Die fehlende Reaktivität kann mehreren Faktoren zugeschrieben werden. Zum einen wird der Katalysator häufig durch die Bildung stabiler Werner-Aminkomplexe deaktiviert. Zum anderen erschwert die Stärke der N-H-Bindung in Ammoniak von 448 kJ mol^{-1} die „N-H-Aktivierung“ durch das Metallzentrum. Nicht zuletzt ist wegen der moderaten Basizität und der geringen Acidität von Ammoniak ein Protonenaustausch sowohl vom als auch zum Ammoniak ungünstig.

Der Wirkmechanismus diverser Pharmazeutika, die Strukturmerkmale aufweisen, wie sie durch die in vorangegangenen Kapiteln beschriebenen katalytischen Reaktionen zugänglich sind, basieren auf der Freisetzung von γ -Aminobuttersäure-Derivaten durch Hydrolyse der entsprechenden Lactame. Darüber hinaus werden Pyrrol-2-one, in welchen ein Wasserstoffatom am Stickstoffatom des Heterocyclus gebunden ist, aktuell hinsichtlich der Effektivität als VEGF-Rezeptor-Inhibitoren untersucht. ^[90c] Bei dem Vascular Endothelial Growth Factor (VEGF) handelt es sich um ein wichtiges Signalmolekül, das sowohl in der Vaskulogenese als auch in der Angiogenese seine Wirkung entfaltet. Dieser Faktor stimuliert hauptsächlich vasculäres Endothel, hat aber auch Effekte auf andere Zellen (zum Beispiel Stimulation der Migration von Monozyten und Makrophagen). *In vitro* stimuliert VEGF die Teilung und Migration von Endothelzellen. Speziell spielen Vascular Endothelial Growth Factor Rezeptoren (VEGFRs) eine entscheidende Rolle in der Vermittlung des Effekts der Hypoxia induzierten VEGFs: Hier zum einen in der physiologischen Angiogenese aber auch in der pathophysiologischen Angiogenese wie zum Beispiel in Pankreaskarzinomen, Magenkarzinomen, kolorektalen Karzinomen, Brustkrebs, Lungenkrebs, Prostatakrebs und Melanom. ^[90a] Unter der Vielzahl von Proteinkinasen, die als gezielte Pharmakotherapeutika eingesetzt werden, sind die Tyrosinkinasen, wie zum Beispiel VEGFR-2, besonders entscheidend für die Entwicklung von effektiven Inhibitoren in der klinischen Onkologie. ^[90b]

Wie bereits erwähnt, ist es hierfür erforderlich am Stickstoffatom des Lactams, anstelle der bisher eingeführten organischen Reste, ein Wasserstoffatom zu binden. Um zu dieser Art von Substanzen zu gelangen, die analog der dieser Arbeit zugrunde liegenden Katalyse bereitgestellt werden sollen, müsste demnach die Umsetzung von Ammoniak anstelle eines primären Amins mit einem α,β -ungesättigten Aldehyd das gewünschte Substrat zur Folge haben. Ein Katalyseverlauf, der den Zugang zu den entsprechenden Produkten, insbesondere dem Pyrrol-2-on, ermöglicht, ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

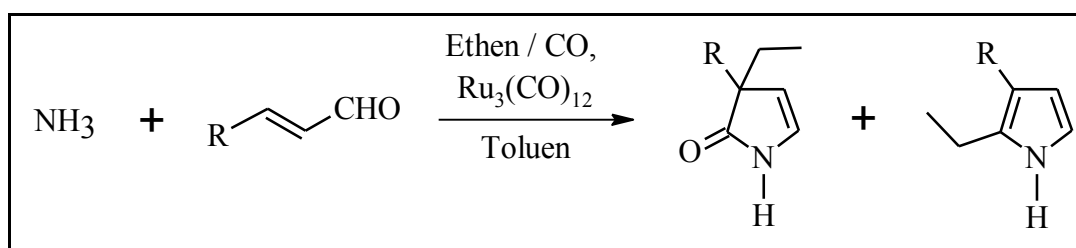


Abbildung 52 - Gewünschte Produkte der katalytischen Umsetzung mit Ammoniak.

Der Versuch der katalytischen Vierkomponentenreaktion mit Ammoniak als dritter gasförmiger Komponente neben Kohlenstoffmonoxid und Ethylen zur Synthese der gewünschten Heterocyclen mit einer NH-Funktion misslang jedoch.

Die Synthese von Ammoniak und Zimtaldehyd zum entsprechenden Imin lieferte ebenfalls keine erfolgreichen Ergebnisse. Vielmehr kommt es unter den gegebenen Bedingungen zu einer Polymerisation, ähnlich der Synthese von Urotropin aus Formaldehyd und Ammoniak. Das gewünschte α,β -ungesättigte Imin ist zu reaktiv, als dass es sich isolieren lässt und anschließend zur Katalyse eingesetzt werden könnte. Es stellte sich aber die Frage, ob durch den Einsatz von Ammoniak in verschiedenen Lösungsmitteln eine direkte Umsetzung, ohne das Imin zu isolieren, erfolgreich ist. Das intermediär gebildete Imin könnte, bevor dessen Polymerisation eintritt, den Katalysemechanismus durchlaufen und die gewünschten 1,3-Dihydropyrrolon- bzw. 2,3-disubstituierten Pyrrollderivate liefern.

Es wurde eine Reihe von Ammoniaklösungen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen für die katalytische Umsetzung mit Zimtaldehyd im Standardautoklaven getestet. Eine Übersicht der verschiedenen Lösungen, dem Verhältnis der Stoffmenge an Ammoniak bezogen auf Zimtaldehyd sowie die gewählten Reaktionsbedingungen kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

Eine spektroskopische Untersuchung der resultierenden Reaktionslösungen zeigte, dass keines der beiden gewünschten heterocyclischen Produkte, welche sich leicht anhand der typischen Dubletts im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erkennen lassen, gebildet worden ist. Eine anschließende säulenchromatographische Aufarbeitung lieferte für die meisten eingesetzten Ammoniak-Lösungen und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Präkatalysator aber dennoch ein interessantes Produkt. Mit einem Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid im Verhältnis 70 zu 30 als Eluent konnte der Iminoallyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplex $\{\text{Ru}_2(\text{CO})_6-\mu_2-\eta^3-[(\text{Ph})\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\}$ **20** erhalten werden.

Tabelle 8 - Übersicht der eingesetzten Ammoniak-Lösungen, dem Verhältnis der Stoffmenge an Ammoniak bezogen auf Zimtaldehyd sowie der gewählten Reaktionsbedingungen.

NH₃-Einsatzart	Verhältnis Zimtaldehyd	Reaktionsparameter	Ergebnis
NH ₃ in H ₂ O	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 20 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	72 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	10 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in Isopropanol	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/
NH ₃ in Isopropanol	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	72 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/
NH ₃ in Ethanol	5 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	Acetal
NH ₃ (2,5 bar)	1 mmol Aldehyd	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/

Wie aus der Tabelle entnommen werden kann, führte der Einsatz einer Ammoniak-Lösung sowohl in Wasser als auch in THF nach der anschließenden Aufarbeitung zum beobachteten Iminoallyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplex **20**. Hierbei ist es weder von Bedeutung, ob Ethen als gasförmige Komponente zusätzlich in den Autoklaven gegeben wird, noch in welchem Stoffmengenverhältnis Ammoniak und Zimtaldehyd eingesetzt werden. Lediglich der Einsatz

von Kohlenstoffmonoxid und eine Reaktionszeit von mindestens 16 Stunden sind erforderlich, um zu einem erfolgreichen Ergebnis zu gelangen. Der Komplex **20** wird dabei mit einer Ausbeute von 81% bezüglich des eingesetzten Ruthenium-Katalysators erhalten.

Der Einsatz einer Lösung von Ammoniak in Isopropanol lieferte dagegen keine auswertbaren Ergebnisse. Verwendet man eine Ammoniak-Ethanol-Lösung ist unter den gegebenen Bedingungen die Acetalbildung aus dem Alkohol und dem Aldehyd die bevorzugte Reaktion. Eine analoge Umsetzung ausgehend von gasförmigem Ammoniak gelang, wie bereits erwähnt, dagegen nicht.

Durch Umkristallisation der erhaltenen Fraktion nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung gelang es, den in der folgenden Abbildung gezeigten Ruthenium-Komplex **20** in Form von orangenen Kristallen zu erhalten und somit eine Aussage über den Reaktionsverlauf zu treffen. Eine Auflistung wichtiger Bindungslängen sowie -winkel des Ruthenium-Komplexes kann der Tabelle 9 entnommen werden.^[91]

In dem Molekül ist ein Aza-Ruthenacyclopentadien-Fünfring mit einem weiteren apikalen $\text{Ru}(\text{CO})_3$ -Fragment koordiniert. Die diesem Ringsystem zugehörigen Atome Ru2, C7, C8 und C9 liegen nahezu in der gleichen Ebene während N1 56.3 pm über dieser Fläche liegt. Der exocyclische 3-Phenyl-prop-2-enyliden-Rest weist die für aufeinanderfolgende konjugierte Einfach- und Doppelbindungen typischen Bindungslängen auf. Diese ungesättigte Seitenkette weist einen Dieder-Winkel von 23.7° bezüglich der Fläche von Ru2, C7, C8 und C9 auf. Die Phenylgruppe an C7 ist ebenfalls in einem Winkel von 46.9° , bezüglich der Ru2-, C7-, C8- und C9-Ebene, geneigt. Die Bindungslängen innerhalb des Fünfrings sind typisch für ein stark delokalisiertes System.^[92]

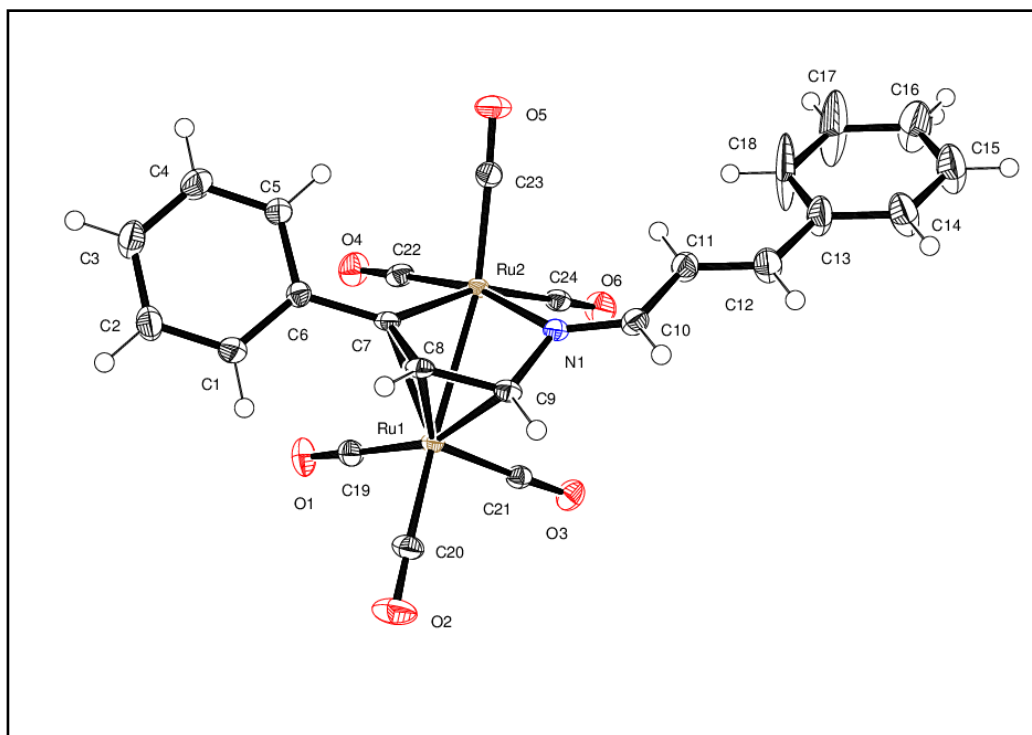


Abbildung 53 - Röntgenkristallstruktur des Katalyseproduktes **20**. Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 9 - Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$] von **20**.

20

Ru1-Ru2	2.741 (3)	C10-C11	1.443 (5)	C7-Ru2-N1	80.8 (1)	C9-C8-C7	114.9 (3)
Ru1-C9	2.200 (3)	Ru1-C8	2.184 (3)	Ru2-Ru1-C9	69.7 (8)	C9-N1-C10	120.0 (3)
C7-C8	1.410 (4)	Ru2-C7	2.086 (3)	C8-Ru1-C9	38.3 (1)	Ru2-N1-C9	105.3 (2)
N1-C10	1.291 (4)	C9-N1	1.435 (4)	Ru2-Ru1-C7	48.2 (8)	C8-C7-Ru2	111.4 (2)
Ru1-C7	2.244 (3)	C11-C12	1.343 (5)	C7-Ru1-C8	37.1 (1)	N1-C9-C8	114.3 (3)
Ru2-N1	2.121 (3)			Ru2-Ru1-C8	71.5 (8)	Ru2-N1-C10	133.7 (2)
C8-C9	1.440 (4)			C7-Ru1-C9	65.4 (1)		

Eine mechanistische Hypothese, wie der gefundene Komplex **20** gebildet worden sein könnte, ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Es ist offensichtlich, dass Ammoniak zunächst mit zwei Äquivalenten Zimtaldehyd reagiert und damit sehr wahrscheinlich intermediär ein Prop-2-en-1-ol-Derivat **I** bildet. Nach der Koordination eines sowohl elektronisch als auch koordinativ ungesättigten $\text{Ru}(\text{CO})_4$ -Fragment führt eine C-H-Aktivierungsreaktion zu Intermediat **II** als Produkt dieser intramolekularen oxidativen Addition. Durch Koordinierung eines zweiten Rutheniumcarbonyl-Fragments und der Eliminierung von Wasser gelangt man letztendlich zum beobachteten Produkt **20**.

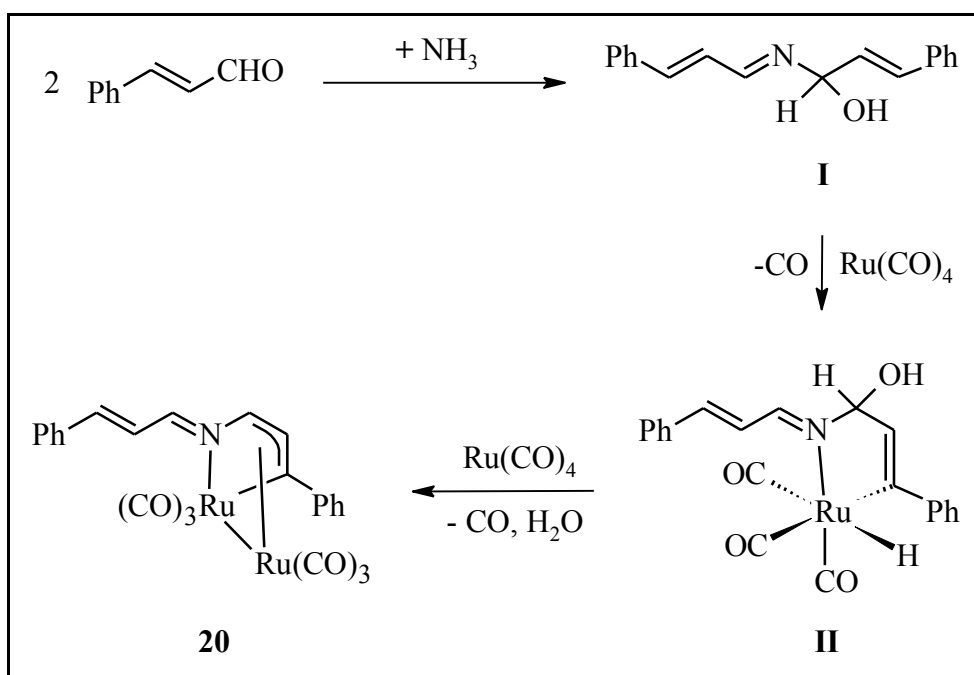


Abbildung 54 - Hypothetischer Mechanismus zur Bildung des Ruthenium-Komplexes **20**.

Soweit bekannt wurde bisher nur von einigen wenigen Metall-Carbonyl-Verbindungen mit Metallen der Eisengruppe berichtet, die eine Struktur aufweisen, die vergleichbar mit der des Iminoallyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplexes **20** ist. Es handelt sich bei den meisten dieser Komplexe um Eisen-Carbonyl-Verbindungen, von denen aber keine die am Stickstoff gebundene 3-Phenyl-prop-2-enyliden-Gruppe aufweist. Unsere Arbeitsgruppe konnte in früheren Untersuchungen bereits zeigen, dass die Reaktion von β -Naphthyliminen mit $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ zu einem ähnlichen dinuklearen Eisen-Carbonyl-Komplex als Nebenprodukt führt. In diesem ist eine Amino-Gruppe an ein Eisenatom koordiniert, welches Bestandteil eines Aza-Ferracyclopentadien-Fünfrings ist.^[93]

Bei der Reaktion von Alkinen mit Eisen-Carbonyl-Komplexen von β -Imino-estern konnte ebenfalls eine zu Verbindung **20** analoge Eisen-Carbonyl-Verbindung, welche eine Amino-Gruppe aufweist, erhalten werden. ^[94]

Die Umsetzung von Ammoniak mit Zimtaldehyd führte also nicht wie erhofft zum erstrebten Pyrrol-2-on-Derivat mit einer NH-Funktion. Aber das Ergebnis der Katalyse und der dabei isolierte Komplex **20** zeigen, dass es prinzipiell möglich ist Ammoniak mit α,β -ungesättigten Aldehyden zur Reaktion zu bringen. Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet könnten zum gewünschten Ziel führen, wenn man in Betracht zieht, dass nach der Reaktion mit Ammoniak die CH-Aktivierung prinzipiell an der richtigen Stelle ablaufen kann. So könnte letztendlich durch Variation der Reaktionsbedingungen und weiterer Untersuchungen doch noch das Pyrrol-2-on auf diesem Weg bereitgestellt werden.

Ein anschließender Versuch 3-Ferrocenylpropenal anstelle von Zimtaldehyd mit Ammoniak unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen umzusetzen, hatte dagegen ein völlig anderes Ergebnis zur Folge. Die Untersuchung der aus dieser Katalyse erhaltenen Kristalle mit Hilfe der Röntgenkristallstrukturanalyse ergab, dass es sich bei dem isolierten Produkt um Ethenylferrocen handelt. Dieses wurde bereits 2007 von der Arbeitsgruppe von C. J. McAdam röntgenspektroskopisch analysiert und publiziert, nachdem es durch eine säurekatalysierte Desaminierung von 1-Aminoethylferrocen mit einer Ausbeute von bis zu 50% bereitgestellt werden konnte. ^[95e]

Die erste Darstellung von Ethenylferrocen gelang im Jahr 1955 durch Dehydrierung von Ferrocenylethanol bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von Al_2O_3 . ^[95a] Andere thermische Methoden gehen dagegen zum Beispiel von Acetylferrocen ^[95b] oder Formylferrocen ^[95c] aus. In einem entgegengesetzten Ansatz wird (2-Aminoethyl)-ferrocen durch Umsetzung von Ethenylferrocen und Lithiumamiden erhalten. ^[95d]

In der Literatur werden vermehrt Forschungsergebnisse publiziert, die dieses kleine und vielseitig anwendbare Molekül einsetzen und über dessen umfangreiche Polymerchemie berichten. Vor allem in der asymmetrischen Katalysechemie aber auch in der medizinischen und biologischen Chemie spielt diese Verbindung aufgrund der Ferrocen-Seitenkette eine wichtige Rolle. ^[95d] Neue Methoden zur direkten Synthese von 2-Aminoethyl-substituierten Ferrocenen aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen sind demzufolge sehr erstrebenswert.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass analoge Umsetzungen von 3-Ferrocenylpropenal und primären Aminen über das intermediär gebildete Imin zu den entsprechenden Produkten realisierbar sind, muss davon ausgegangen werden, dass Ammoniak der entscheidende Faktor zur Bildung des beobachteten Vinylferrocens ist. Demzufolge reagiert Ammoniak sehr wahrscheinlich in einem ersten Schritt mit dem Aldehyd zu einem Zwischenprodukt, welches anschließend im Laufe der Katalyse thermisch zum beobachteten Vinylferrocen zerfällt.

Da in diesem Zusammenhang aber die Entwicklung einer Synthesestrategie zur Umsetzung von Ammoniak mit ungesättigten Aldehyden zu den entsprechenden 1,3-Dihydropyrrolonen bzw. 2,3-disubstituierten Pyrrolen im Mittelpunkt des Interesses stand, wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt. Es lässt sich aber zeigen, dass sich durch die vorliegende Reaktion das für viele Arbeiten wichtige Vinylferrocen in einfacher Art und Weise nahezu quantitativ bereitstellen lässt. Verglichen mit der Syntheseroute nach C. J. McAdam et al. gelingt es, dass vielseitig anwendbare Molekül mit deutlich höherer Ausbeute zu isolieren. Diese Umsetzung konnte sowohl durch den Einsatz verschiedener Ammoniaklösungen als auch durch den Einsatz von gasförmigem Ammoniak realisiert werden.

4.6 Katalysen mit sekundären Amin

Allen bisherigen Untersuchungen war gemeinsam, dass es sich bei dem eingesetzten Amin, welches für die katalytische Umsetzung mit ungesättigten Aldehyden eingesetzt wurde, jeweils um ein primäres Amin handelte. Anhand orientierender Versuche sollte ergründet werden, in welcher Weise sekundäre Amine mit α,β -ungesättigten Aldehyden (speziell Zimtaldehyd) reagieren.

Ein hypothetischer Reaktionsverlauf, wie er bei der Umsetzung von sekundären Aminen (hier Diethylamin) mit Zimtaldehyd durchlaufen werden könnte, ist in der folgenden Abbildung dargestellt.

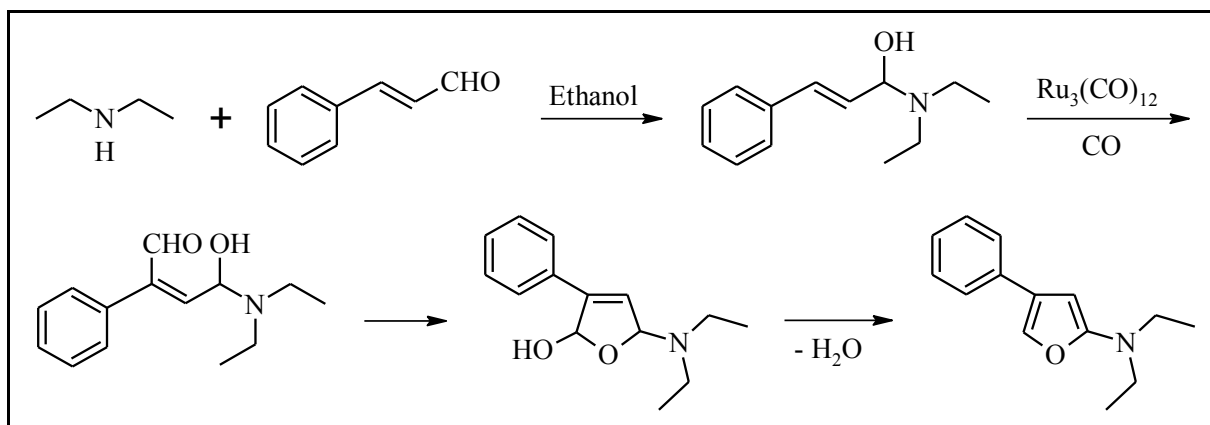


Abbildung 55 - Hypothetischer Reaktionsverlauf der katalytischen Umsetzung von Diethylamin mit Zimtaldehyd.

Demnach würde das Diethylamin zunächst mit Zimtaldehyd zum entsprechenden Aminol-Derivat, dem 1-(Diethylamino)-3-phenylprop-2-en-1-ol, umgesetzt werden. Aminole reagieren für gewöhnlich unter Wasserabspaltung zu den entsprechenden Enaminen, den für die Umsetzung von Aldehyden und Ketonen mit sekundären Aminen üblichen Produkten. Werden allerdings α,β -ungesättigte Aldehyde eingesetzt, speziell Zimtaldehyd, ist die Wasserabspaltung nicht möglich, da kein α -Wasserstoffatom an einem sp^3 -Kohlenstoffatom vorhanden ist. So könnte stattdessen in Gegenwart von Kohlenstoffmonoxid und $Ru_3(CO)_{12}$ als Katalysator zunächst CO angelagert werden, welches unter einem Ringschluss zum 2,5-Dihydrofuran-2-ol-Derivat führt. In einem letzten Schritt könnte durch Dehydratisierung aus Diethylamin und Zimtaldehyd das insgesamt aromatische *N,N*-Diethyl-4-phenylfuran-2-amin gebildet werden.

So wurden in einem Standardautoklaven jeweils 1 mmol Zimtaldehyd und Diethylamin zusammen mit 3 mol% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Toluol gelöst. Anschließend wurde der Autoklav mit 20 bar Kohlenstoffmonoxid befüllt und für 16 Stunden auf 140 °C erwärmt. Es wurden somit die gleichen Reaktionsbedingungen zugrunde gelegt, wie sie bereits in den vorher beschriebenen Versuchen gewählt wurden.

Nach Beendigung der Katalyse und Abtrennung des Lösungsmittels wurde für eine erste Untersuchung ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes aufgenommen. Diese Analyse hatte ein überraschendes Ergebnis, welches sich grundsätzlich vom erwarteten Produkt unterscheidet, zur Folge. Nach der anschließenden säulenchromatographischen Aufarbeitung konnte statt des zu erwartenden *N,N*-Diethyl-4-phenylfuran-2-amins das 1,3-Diethyl-3-phenylpyrrol-2-on **22** mit Hilfe von Methylenchlorid als Eluent in reiner Form und einer Ausbeute von 68% isoliert werden. Das Katalyseprodukt zeigt die für 1,3-Dihydropyrrolon-Derivate typischen Signale im $^1\text{H-NMR}$ sowie $^{13}\text{C-NMR}$. Auch die Massen- bzw. IR-Spektren bestätigen diese Aussage.

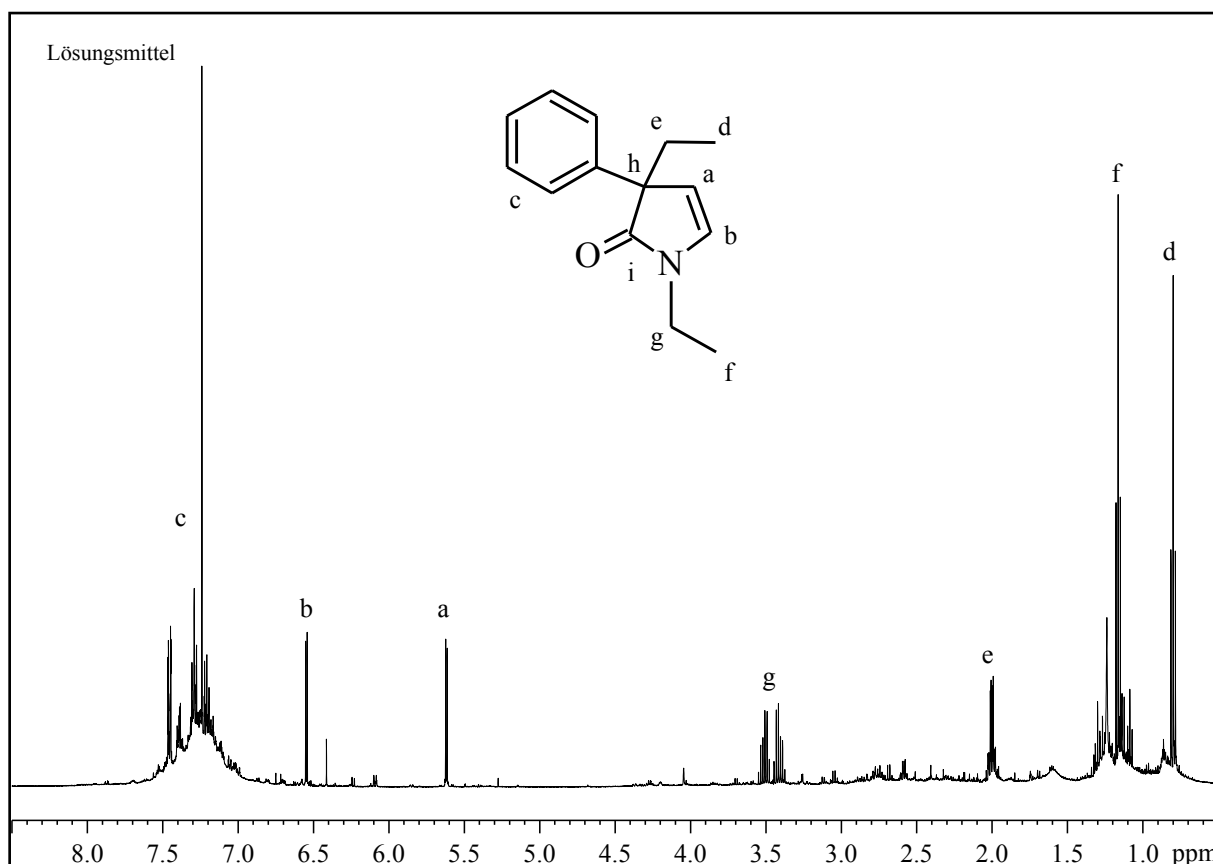


Abbildung 56 - $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 1,3-Diethyl-3-phenylpyrrol-2-on **22**.

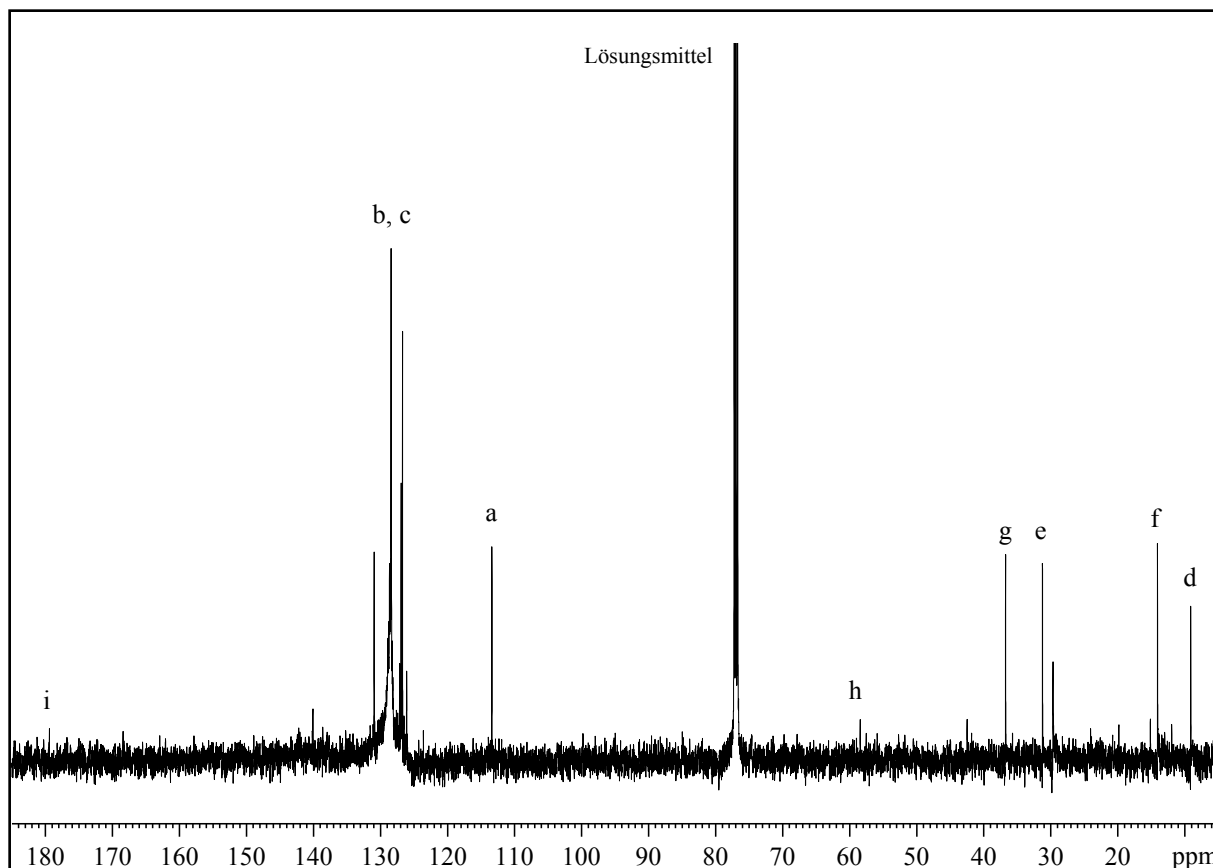


Abbildung 57 - ^{13}C -NMR-Spektrum von 1,3-Diethyl-3-phenyl-pyrrol-2-on **22**.

So lassen sich die für das Pyrrolon typischen Dublett-Signale bei 5.62 ppm (a) und 6.55 ppm (b) im ^1H -NMR-Spektrum erkennen. Die Signale die den beiden Ethylgruppen zugeordnet werden können, lassen sich im Hochfeld des Spektrums wiederfinden. Es können aufgrund des charakteristischen Triplettsignals für die CH_3 -Gruppe eines Ethylsubstituenten diese einwandfrei den Werten bei 0.80 ppm (d) bzw. 1.16 ppm (f) zugeordnet werden. Die in direkter Nachbarschaft zum Stickstoffatom befindliche CH_2 -Gruppe erfährt unterliegt einer starken chemischen Verschiebung in Richtung Tieffeld. Desweiteren lässt sich auch hier eine für ein AB-Spinsystem typische Aufspaltung des Signals für diese CH_2 -Gruppe (g) erkennen. Die Wasserstoffatome verhalten sich diastereotop und es kommt damit zu einer zusätzlichen Kopplung der beiden Atome untereinander. Die zweite CH_2 -Gruppe zeigt dagegen das zu erwartende Quartett-Signal bei 2.00 ppm (e).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum, welches von der reinen Substanz **22** aufgenommen werden konnte, lassen sich die der C-C-Doppelbindung zugehörigen Signale bei 113.38 ppm (a) und 126.91 ppm (b) wiederfinden. Von entscheidender Bedeutung ist hierbei allerdings, das Signal bei 179.50 ppm (i), welches der CO-Gruppe zugeordnet werden kann.

Das zusätzlich aufgenommene Massenspektrum der Verbindung und dem darin gefundenen Molpeak von m/z 215 sowie die charakteristische Bande im IR-Spektrum bei 1692 cm^{-1} bestätigen erneut, dass es sich bei dem isolierten Katalyseprodukt um die Verbindung **22** handelt.

Neben dem in erster Linie gebildeten 1,3-Diethyl-3-phenyl-pyrrol-2-on lässt sich nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung auch ein geringer Prozentsatz des entsprechenden Pyrrolderivats erkennen. Mit einem Gemisch aus Petrolether und Dichlormethan im Verhältnis 70:30 ließen sich im anschließend aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die für Pyrrolderivate typischen Dublett-Signale bei 6.26 ppm (a') und 6.64 ppm (b') erkennen. Die zusätzliche Analyse mittels der Massenspektrometrie lieferte den zu erwartenden Molpeak bei m/z 199, welcher genau einer Differenz gegenüber dem Pyrrolon von 16 Masseneinheiten entspricht, was auf das Fehlen des Sauerstoffatoms in dieser Verbindung zurückzuführen ist. Da die Umsetzung zum Pyrrolderivat jedoch nur zu einem sehr geringen Teil stattfand, lässt sich für eine vollständige spektroskopische Untersuchung nicht ausreichend reines Material isolieren. Es kann also von einer nahezu vollständigen Umsetzung von Diethylamin und Zimtaldehyd zum hauptsächlich beobachteten Produkt **22** ausgegangen werden.

Für das Zustandekommen des beobachteten Produktes **22** können zwei verschiedene Varianten diskutiert werden. Zum einen besteht die Möglichkeit, dass im Laufe der Reaktion in einem ersten Schritt Ethylen metallvermittelt aus Diethylamin eliminiert wird. Das dabei entstandene Ethylamin würde dann analog zum bereits beschriebenen Katalyseverlauf zum zwischenzeitlich auftretenden Imin und anschließend zum 1,3-Dihydropyrrolon unter Bindung des zuvor eliminierten Ethylens führen. Da aber nur eine stöchiometrische Menge Diethylamin und damit auch Ethylen vorhanden ist, kann diese Variante als eher unwahrscheinlich betrachtet werden.

In der Literatur lässt sich nur eine Publikation zu diesem Thema finden, woraus die Schwierigkeit und Unwahrscheinlichkeit der Eliminierung von Olefinen aus sekundären Aminen zusätzlich abgeleitet werden kann. Erhitzt man demnach sekundäre Amine, wobei mindestens eine aliphatische Kette des Amins aus mehr als acht Kohlenstoffatomen bestehen muss, lassen sich in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder Zinkchlorid die entsprechenden Olefine erzeugen. ^[96]

In einer anderen Variante verläuft die Bildung des Produktes **22** über eine intramolekulare Übertragung der Ethylgruppe vom Diethylamin zum β -Kohlenstoffatom des α,β -ungesättigten Aldehyds.

Um genauere Aussagen zum Mechanismus treffen zu können, wurde in einem weiteren Versuch Diphenylamin mit Zimtaldehyd unter ansonsten gleichen Reaktionsbedingungen katalytisch umgesetzt. Aufgrund des Molekulaufbaus würde die Bildung eines primärenamins durch eine Eliminierungsreaktion zur Generierung von Anilin führen, was auf diesem Wege nicht möglich ist. Eine Untersuchung der unaufbereiteten Reaktionsmischung nach der Katalyse mit Hilfe der Massenspektrometrie zeigte aber, dass das zu erwartende 1,3-Dihydropyridin nicht gebildet wurde sondern stattdessen weiterhin zu großen Teilen das Diphenylamin vorlag. Dies könnte zum einen bedeuten, dass die Bildung des Produktes **22** doch über eine Eliminierung des Olefins verläuft, wozu Diphenylamin nicht imstande ist. Mit Blick auf die bereits vorher getätigte Aussage zur Schwierigkeit von Eliminierungen aus sekundären Aminen ist es aber eher wahrscheinlich, dass eine Übertragung der Phenylgruppe, wie es in der zweiten favorisierten Variante vorgeschlagen wird, aufgrund der Größe dieses Moleküls erschwert ist.

In diesem Zusammenhang sind daher weitere Versuche in der Zukunft notwendig, um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die bisher schwer zugänglichen Pyrrolonderivate ausgehend von sekundären Aminen auch mit anderen Substraten erzielt werden können. Damit wäre es möglich, Substituenten am C2-Atom des Heterocyclus einzuführen, die bisher aufgrund der Limitierung der Katalyse auf endständige Olefine nicht erhalten werden konnten.

4.7 Katalyse in alternativen Reaktionsmedien

Wie bereits eingangs erwähnt, ist die Chemoselektivität der in der folgenden Abbildung dargestellten katalytischen Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen (hier Methyl-(3-phenylallyliden)-amin) zu den Produkten **23** und **24** vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. ^[6g]

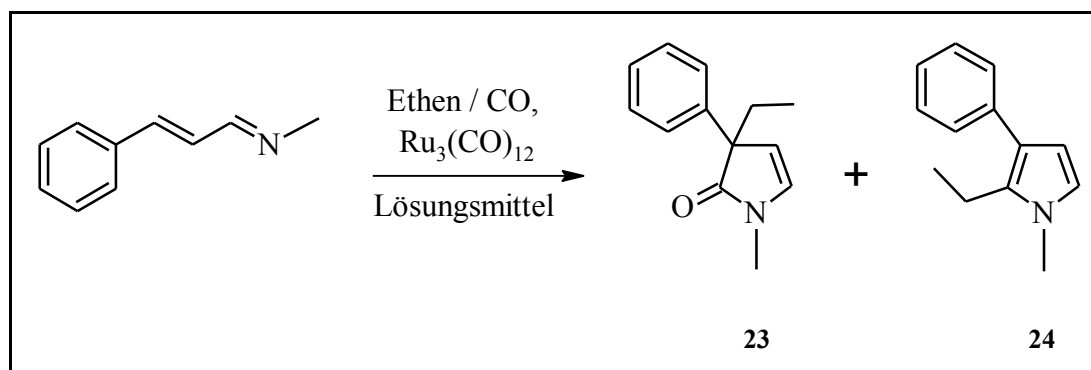


Abbildung 58 - Katalyse von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin zu den Produkten **23** und **24**.

Es werden dabei das zu erwartende *N*-Methyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (**23**) sowie das *N*-Methyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (**24**) gebildet. Unsere Arbeitsgruppe setzte für diese Katalyse eine Reihe unterschiedlicher organischer Lösungsmittel ein, um festzustellen, wie sich diese auf das Verhältnis von **23** zu **24** auswirken. Als Ergebnis dieser Untersuchungen zeigte sich, dass mit steigender Polarität des Lösungsmittels das Gleichgewicht zugunsten des Pyrrols verschoben wird. In unpolaren Lösungsmitteln wie zum Beispiel *n*-Hexan ist dagegen eine quantitative Umsetzung zum γ -Lactam zu beobachten. Für die meisten der untersuchten Lösungsmittel ist eine lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der relativen Dielektrizitätskonstanten auszumachen. Typische polare aprotische Lösungsmittel wie zum Beispiel DMSO oder DMF folgen jedoch nicht dieser Regel.

In der folgenden Abbildung sind die Ausbeuten von **24** gegen die relativen Dielektrizitätskonstanten der untersuchten Lösungsmittel aufgetragen. Aus der Abbildung ist deutlich die lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der relativen Dielektrizitätskonstanten für den Einsatz von unpolaren bzw. polar protischen Lösungsmitteln zu erkennen. Ethanol stellt hierbei eine Ausnahme dar. Polar aprotische Lösungsmittel weisen dagegen ein anderes Verhalten auf. Die höchste Ausbeute von **24** (65%) konnte in den durchgeführten Experimenten mit Methanol erreicht werden.

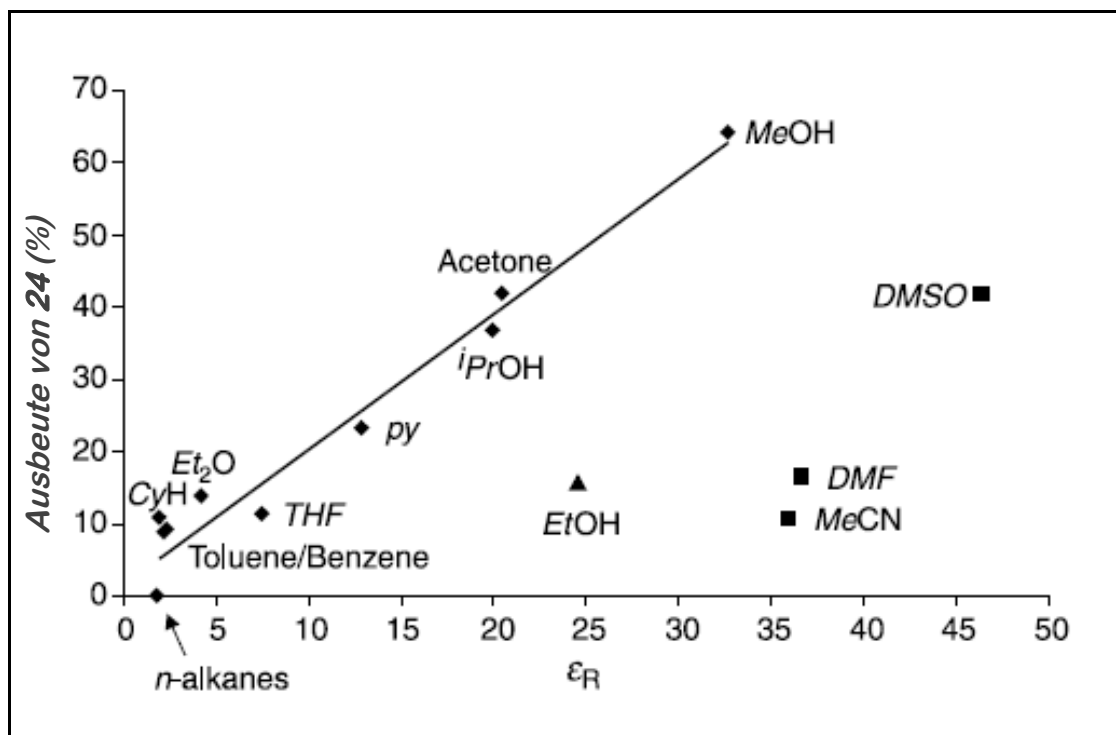


Abbildung 59 - Lösungsmittelabhängigkeit der katalytischen Reaktion.

Versuche, die mit ^{13}CO als gasförmigem Substrat neben Ethylen durchgeführt wurden, zeigten, dass im Laufe der Bildung des Pyrrols Kohlenstoffmonoxid gespalten wird und nur das C-Atom in das heterocyclische Substrat eingebunden wird. Das Sauerstoffatom wird dabei auf ein weiteres CO-Molekül übertragen, was zu einer äquimolaren Menge an Kohlenstoffdioxid bezogen auf das Pyrrol führt. Als Arbeitshypothese gehen wir daher davon aus, dass die Übertragung von Sauerstoff auf ein weiteres CO-Molekül durch eine polarere Umgebung begünstigt wird und damit zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung des Pyrrols führt.

Der Einsatz von desoxygeniertem Wasser, welches gegenüber Methanol eine noch höhere relative Dielektrizitätskonstante aufweist, führte dagegen weder zur Bildung von **23** noch **24**. Demnach haben also herkömmliche Lösungsmittel mit einer sehr hohen relativen Dielektrizitätskonstanten wie zum Beispiel Wasser ($\epsilon_r = 78,39$) einen negativen Einfluss auf die Katalyse. Ein Grund ist zum einen in dem protischen Charakter von Wasser zu suchen, welcher einen Einfluss auf die Natur des Katalysators $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ hat und damit sehr wahrscheinlich den katalytischen Reaktionsverlauf unterbindet. Zum anderen könnte Wasser aber auch zu einer Hydrolyse des Imins zu dem entsprechenden α,β -ungesättigten Aldehyd und primären Amin führen.

Aus diesem Grund wurden Ionische Flüssigkeiten als alternative Reaktionsmedien für die Katalyse untersucht. Diese bieten den Vorteil aprotische Lösungsmittel mit einer hohen relativen Dielektrizitätskonstante einsetzen zu können. Bezüglich der Polarität sind Ionische Flüssigkeiten vergleichbar mit Wasser oder Alkoholen, weisen aber verglichen mit DMF oder DMSO eine deutlich geringere Basizität auf.

Obwohl Ionische Flüssigkeiten zunächst als potentielle Elektrolyten in thermischen Batterien untersucht wurden, stellte sich bald heraus, dass sich diese auch hervorragend für viele andere Anwendungen eignen. Seit Mitte der Neunziger Jahre spielt der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten als alternatives Reaktionsmedium in der Synthese- und Katalysechemie eine immer größer werdende Rolle. ^[27a] Seitdem nimmt die Anzahl der Publikationen stetig zu, in denen ILs als Lösungsmittel in metallkatalysierten Reaktionen eingesetzt werden. Neben Hydrierungen, Metathese-Reaktionen, Diels-Alder-Reaktionen und Hydroformylierungen konnten auch Kreuzkupplungsreaktionen, wie zum Beispiel die Heck-Reaktion, in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden. ^[27]

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Ionischen Flüssigkeiten, und damit auch die relative Dielektrizitätskonstante, lassen sich durch geeignete Wahl des Kations bzw. Anions steuern und den Anforderungen entsprechend einstellen. So wurden verschiedene ILs speziell für spezifische Probleme maßgeschneidert, weshalb diese Lösungsmittel oftmals mit dem Begriff „Designer-Solvents“ in Verbindung gebracht werden. ^[25]

Im Rahmen meiner Diplomarbeit wurde bereits eine Reihe gängiger Ionischer Flüssigkeiten für die in der Abbildung 58 gezeigte Katalyse eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die meisten der eingesetzten ILs grundsätzlich für diese Katalyse als Reaktionsmedium verwendbar sind. ^[29] Somit kann davon ausgegangen werden, dass der gleiche katalytische Zyklus zur Bildung der Produkte **23** und **24** durchlaufen wird, wie es auch in klassischen organischen Lösungsmitteln der Fall ist. In einigen Fällen konnte sogar die Ionische Flüssigkeit mit dem noch darin befindlichen Katalysator erneut zur Katalyse eingesetzt werden, nachdem zuvor die Produkte extrahiert wurden. Eine Abnahme der katalytischen Aktivität bzw. eine Änderung der Selektivität kann hierbei auf die Bildung von Ruthenium-Nanopartikeln im Laufe der Reaktion zurückgeführt werden.

Darüber hinaus war es möglich durch den Einsatz von [C₄mim] [BTA] als Reaktionsmedium die Katalyse unter milderer Reaktionsbedingungen hinsichtlich der Reaktionszeit und des Partialdrucks der beiden eingesetzten Gase Kohlenmonoxid und Ethylen durchzuführen, als dies in herkömmlichen Lösungsmitteln der Fall war. Verglichen mit den Reaktionsbedingungen in Toluol, bei der eine Reaktionszeit von 16 Stunden sowie mindestens ein Druck von 12 bar CO und 8 bar Ethylen erforderlich sind, konnte die Umsetzung in 4 Stunden mit einem Partialdruck der beiden Gasen von jeweils 4 bar realisiert werden.

Tabelle 10 - Übersicht der eingesetzten ILs, dem Verhältnis von **23** zu **24** und Umsetzung des Imins.

Ionische Flüssigkeit	Durchlauf	Verhältnis von 23 zu 24 (%)	Umsetzung des Imins (%)
[C ₄ mim] [BF ₄]	1	50 : 50	100
[C ₄ mim] [BF ₄]	2	50 : 50	100
[C ₄ mim] [BF ₄]	3	50 : 50	100
[C ₄ mim] [BF ₄]	4	Oligomere	100
[C ₄ mim] [BTA]	1	70 : 30	100
[C ₄ mim] [BTA]	2	Oligomere	100
[C ₄ dmim] [BTA]	1	70 : 30	100
[C ₄ mim] [F ₃ CSO ₃]	1	60 : 40	100
[C ₄ mim] [TFA]	1	/	keine Reaktion
[C ₄ mim] [OAc]	1	/	keine Reaktion
[C ₄ mim] [Cl]	1	Oligomere	100
[C ₈ mim] [BTA]	1	Oligomere	100

Verglichen mit der Reaktion in klassischen organischen Lösungsmitteln wird ein Produktverhältnis erhalten, welches sich in der Region von Aceton bzw. Methanol befindet. So konnte trotz der berichteten schlechten Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxid die erwünschte katalytische C-H-Aktivierung eines α,β -ungesättigten Imins in Ionischen Flüssigkeiten realisiert werden. ^[57]

Die geringe Löslichkeit von CO könnte aber der Grund sein, dass bei dem Einsatz des eher unpolaren [C₃mim] [BTA] als Lösungsmittel nur Spuren der Produkte **23** und **24** nach der Katalyse und anschließender Aufarbeitung zu beobachten waren. Da aber eine vollständige Umsetzung des Imins stattfand, ist davon auszugehen, dass in erster Linie oligomere Produkte des Imins mit Ethylen gebildet wurden. Das gleiche Ergebnis konnte auch für die Katalyse in [C₄mim] [Cl] erhalten werden. Im Gegensatz zu den restlichen in dieser Studie verwendeten ILs liegt diese bei Raumtemperatur in einem festen Aggregatzustand vor und weist selbst noch bei höheren Temperaturen eine hohe Viskosität auf. Dieser Umstand führt offensichtlich ebenfalls zu einer Verschlechterung der Löslichkeit von CO und damit einhergehend zu einer reduzierten katalytischen Aktivität des Systems bezüglich der Bildung von **23** und **24**, welche die Eingliederung von CO beinhaltet.

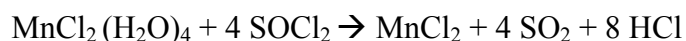
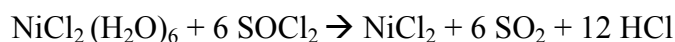
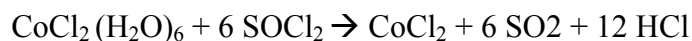
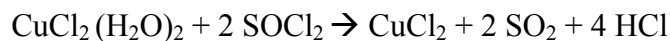
Die einzigen der untersuchten ILs, welche sich offensichtlich nicht als Reaktionsmedium für die Katalyse eignen, sind [C₄mim] [OAc] und [C₄mim] [TFA] (TFA = Trifluoressigsäure). Dieses Verhalten wird der Tatsache zugeschrieben, dass das Carboxylat-Anion einen deutlich besseren Liganden darstellt als die anderen anionischen Substrate der im Rahmen dieser Untersuchung eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten. Demnach bindet das Carboxylat allem Anschein nach an das Ruthenium-Atom an und deaktiviert demzufolge die katalytisch aktive Spezies.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse und dem Bestreben, weitere Ionische Flüssigkeiten hinsichtlich ihres Einflusses auf die Selektivität der Katalyse zu untersuchen, erfolgte die Synthese weiterer ILs, die sich von den bisher untersuchten ILs unterscheiden. Ziel war es, zunächst die Einsetzbarkeit der ausgewählten ILs für die zugrunde liegende Katalyse und daran anschließend eine mögliche Verschiebung der Chemoselektivität zugunsten des Pyrrolderivats zu untersuchen.

Als erste Vertreter wurden hierfür auf Dialkylimidazoliumionen basierende Ionische Flüssigkeiten gewählt, in welchen im entsprechenden Anion ein Metall der vierten Periode zu finden ist. Die Synthese dieser sogenannten MILs (Metal Ion-Containing Ionic Liquids) setzte die Bereitstellung von wasserfreien Salzen der Metalle voraus.

Die wasserfreien Metall(II)-chloride des Mangans, Kobalts, Nickels und Kupfers konnten dabei durch Entwässerung der entsprechenden Hydrate mit Thionylchlorid analog den folgenden Reaktionsgleichungen in quantitativer Ausbeute erhalten werden.

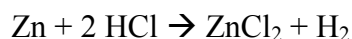
Eine anschließende Aufarbeitung und Trocknung der Chloride im Hochvakuum lieferte MnCl_2 als rosafarbenes, CoCl_2 als blaues, hygroskopisches und NiCl_2 und CuCl_2 als gelbes, hygroskopisches Pulver. ^[97]



Eisen(III)-chlorid wurde dagegen mit Chlorbenzen zum entsprechenden sandfarbenen Fe(II)-chlorid in nahezu quantitativer Ausbeute umgesetzt. ^[98]



Zuletzt erfolgte noch die Bereitstellung von Zink(II)-chlorid durch das Einleiten von Chlorwasserstoffgas in einem mit Zinkstaub befüllten Schlenk. Die anschließende Aufarbeitung hatte das gewünschte Produkt in Form weißer Kristalle mit einer Ausbeute von 90% zur Folge. ^[99]



Nachdem die wasserfreien Metall(II)-chloride bereitgestellt wurden, erfolgte die Synthese der Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorometallate nach einer Vorschrift von Sasaki et al. aus den jeweiligen Metall(II)-chloriden und 1-Butyl-3-methyl-imidazolium-chlorid. ^[100]

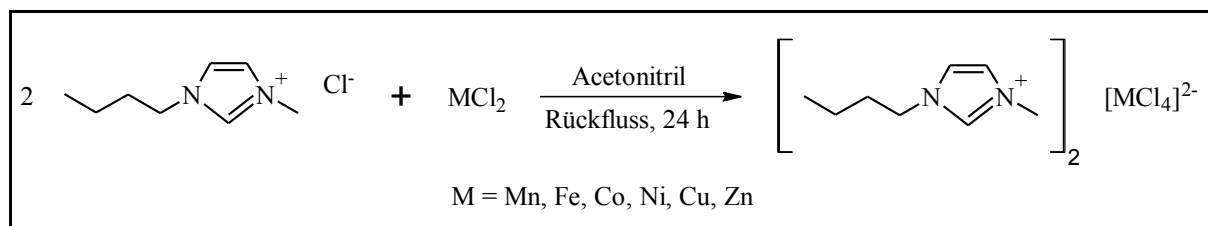


Abbildung 60 - Syntheseroute zur Darstellung der MILs.

Es konnten auf diese Weise die entsprechenden MILs des Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels, Kupfers und Zinks nach Abschluss der Reaktion und anschließender Trocknung im Feinvakuum hergestellt werden. Es wurde bereits von einer vielfältigen Anwendungsbreite diese Stoffe als Katalysatoren sowie elektrisch leitenden Materialien berichtet. Zum Beispiel konnte festgestellt werden, dass Ionische Flüssigkeiten die Kupfer und Nickel enthalten, besonders geeignet für katalytische organische Reaktionen sind. ^[101]

Eine Übersicht der isolierten Ausbeuten, Farben sowie Schmelzpunkte der synthetisierten MILs kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

Tabelle 11 - Übersicht der isolierten Ausbeuten, Farben sowie Schmelzpunkte der MILs.

	Ausbeute in (%)	Farbe	Schmelzpunkt (K)
[C ₄ mim] [MnCl ₄] (MIL1)	36,19	braun	336
[C ₄ mim] [FeCl ₄] (MIL2)	60,35	rot	331
[C ₄ mim] [CoCl ₄] (MIL3)	56,00	blaugrün	335
[C ₄ mim] [NiCl ₄] (MIL4)	53,67	grün	329
[C ₄ mim] [CuCl ₄] (MIL5)	68,55	hellgelb	296
[C ₄ mim] [ZnCl ₄] (MIL6)	58,48	gelborange	333

Analog den Reaktionsbedingungen, wie sie für die katalytische Umsetzung von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin zu den Produkten **23** und **24** in den bisher untersuchten ILs erfolgte, sollten die MILs ebenfalls als Reaktionsmedium eingesetzt werden. Es wurden hierfür jeweils 4 ml der MILs in einen Standard-Autoklaven gegeben und nach anschließender Sekurierung das Imin mit Ru₃(CO)₁₂ als Präkatalysator katalytisch bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C in Gegenwart von CO und Ethylen für 16 Stunden umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte die Extraktion des Produktgemisches aus der Ionischen Flüssigkeit mit einem Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid im Verhältnis 70:30. Die folgende spektroskopische Untersuchung der unaufbereiteten Produktphase mittels ¹H-NMR sollte letztendlich einen Aufschluss über den Verlauf der Reaktion geben.

Bei einer erfolgreichen katalytischen C-H-Aktivierung des Imins zu den Produkten **23** und **24** lassen sich im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum die für diese beiden Heterocyclen typischen Dublett-Signale im Bereich von 5.50 ppm bis 6.70 ppm wiederfinden. Wie bereits eingangs erwähnt, lässt sich so auf einfachem Wege anhand der Signalintensitäten eine Aussage über das Verhältnis von **23** zu **24** treffen.

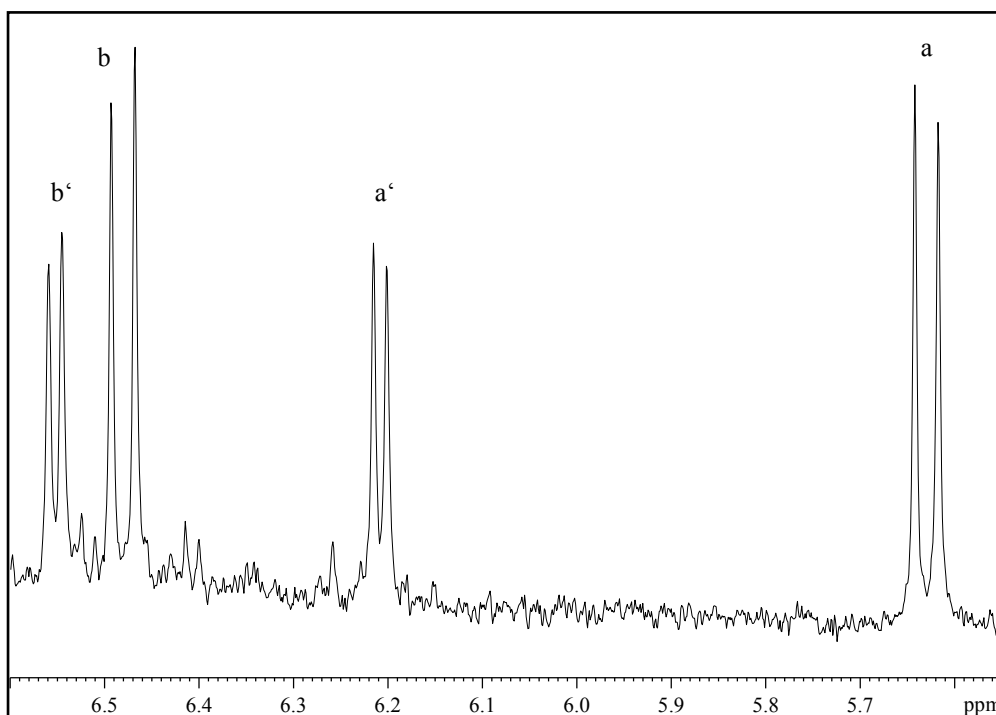


Abbildung 61 - Signale der für die beiden Heterocyclen typischen Dubletts in $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{ZnCl}_4]$ MIL6.

Diese Signale konnten hierbei nur für die MILs basierend auf Mn, Fe und Zn (siehe Abbildung 61) beobachtet werden und weisen dabei ein Verhältnis von **23** zu **24** auf, wie es bereits für die bisher untersuchten ILs gefunden worden ist (in etwa 50:50). Diesen drei MILs ist zusätzlich gemeinsam, dass darüber hinaus eine vollständige Umsetzung des Imins erfolgte. Dieses lässt sich leicht an dem für die CHN-Gruppe typischen Dublett-Signals bei etwa 8.00 ppm erkennen. Dagegen konnte in den beiden Versuchen, in denen eine auf Kobalt bzw. Nickel basierende Ionische Flüssigkeit eingesetzt wurde, keine Umsetzung beobachtet werden. In beiden Fällen ist jeweils noch das Imin im ^1H -NMR-Spektrum deutlich auszumachen. Der Einsatz von $[\text{C}_4\text{mim}]_2[\text{CuCl}_4]$ dagegen zeigte zwar eine vollständige Umsetzung des Imins im entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum an, aber dagegen keines der zu erwartenden Dublett-Signale im Bereich von von 5.50 ppm bis 6.70 ppm. Vielmehr ist davon auszugehen, dass Oligomere des Ethylens und Imins im Laufe der Katalyse gebildet worden sind.

Anhand der gewonnenen Daten, die durch den Einsatz von MILs als alternatives Lösungsmittel erhalten wurden, lässt sich somit nur feststellen, dass sich einige MILs durchaus als Reaktionsmedium für die Katalyse eignen. Es kann aber keine exakte Aussage getroffen werden, welche Eigenschaften der auf Metallen der 4. Periode basierenden ILs für ein Misslingen der katalytischen Umsetzung zu den Produkten **23** und **24** verantwortlich gemacht werden können.

Bei der zweiten Klasse der in dieser Arbeit untersuchten Ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um sogenannte TAILs („tunable aryl-alkyl Ionic Liquids“).^[102] Alle in der Diplomarbeit eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten zur Katalyse weisen neben den unterschiedlichen Anionen nur eine Variation des Alkylsubstituenten am Imidazoliumring auf. Durch die Kombination von sp^3 -Alkyl- und sp^2 -Aryl-Substituenten an den beiden Stickstoffatomen des Imidazoliums kann eine weit größere Variation der Eigenschaften der resultierenden ILs erreicht werden. So ist es möglich, nicht nur σ -basierte, sondern auch auf dem π -System basierende elektronische Effekte zu nutzen. Es lässt sich ein starker Einfluss der Art (elektronenschiebend oder -ziehend), der Anzahl der Substituenten und ihrer Position am aromatischen Ring beobachten. Die derart modifizierten Kationen können anschließend mit einer Vielzahl der bisher eingesetzten Anionen kombiniert werden, was zu völlig neuen und interessanten Eigenschaften führt.

Die Struktur dieser sogenannten TAILs sowie deren synthetischer Zugang sind in der folgenden Abbildung dargestellt. Dabei sind diese Verbindungen nicht nur auf van-der-Waals-Wechselwirkungen beschränkt, sondern ermöglichen zusätzliche π - π -Wechselwirkungen, die für Anwendungen im Bereich der Trennung von Verbindungen und für die Stabilisierung katalytisch aktiver Metalle und Intermediate^[102] wichtig sind.

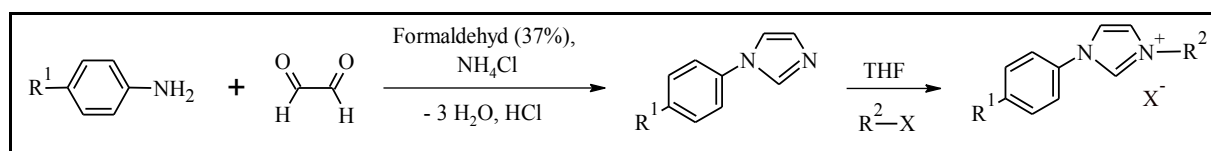


Abbildung 62 - Synthetischer Zugang zu TAILs.

Wie aus der Abbildung entnommen werden kann, werden TAAILs durch eine atomeffiziente zweistufige Synthese hergestellt. In einer Eintopfreaktion wird in einem ersten Schritt ein Anilinderivat mit Glyoxal, Formaldehyd und einer Ammoniumverbindung zu einem Imidazol mit aromatischen Substituenten umgesetzt. Die anschließende nucleophile Substitution in einem Autoklaven führt dann zum gewünschten Imidazoliumsalz.

In den vorliegenden Untersuchungen wurden Anilin sowie die entsprechenden Derivate mit $R^1 = F, OCH_3, CF_3$ und $C(CH_3)_3$ gewählt und als Ausgangsstoffe eingesetzt. Somit konnten nach der vorliegenden Reaktion verschiedene Substituenten eingeführt werden, welche unterschiedliche Effekte zur Folge haben, um auf diese Weise den jeweiligen Einfluss auf die Katalyse untersuchen zu können.

Die Ausbeute der im ersten Schritt synthetisierten Imidazole schwankt dabei zwischen 21,50 % (für $R^1 = H$) und 95,83 % (für $R^1 = CF_3$). Eine Untersuchung der Imidazolderivate mit Hilfe der NMR-Spektroskopie weist die für diese Verbindungen typischen Signale auf. So lassen sich zum Beispiel die beiden CH-Gruppen, die sich zwischen den zwei Stickstoffatomen befinden, anhand von Multipletts bei etwa 7.10 ppm bis 7.30 ppm finden. Die isolierte CH-Gruppe ist dagegen als Singulett bei etwa 7.80 ppm zu finden. Die restlichen Signale entsprechen denen, die für die jeweiligen substituierten Aromaten zu erwarten sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sprechen die Signale bei etwa 118 ppm und 130 ppm bzw. 135 ppm für die CH-Gruppen des Imidazols für eine erfolgreiche Umsetzung. Eine vollständige Auswertung der erhaltenen spektroskopischen Werte für die Imidazole ist im Experimentellen Teil aufgeführt.

Für die Synthesen ausgehend vom Anilin und *p*-Fluoranilin erfolgte wie von Strassner et al. beschrieben eine Aufarbeitung des Rohproduktes mittels Destillation. Es stellte sich jedoch in den anschließenden Arbeiten heraus, dass dieser Schritt nicht erforderlich ist und auch die Rohprodukte direkt zu den entsprechenden TAAILs umgesetzt werden können. Die nach der Reaktion folgenden Aufarbeitungsschritte des Rohproduktes bieten noch ein hohes Potential zur Ausbeutesteigerung. Da in dieser Arbeit aber in erster Linie die Einsetzbarkeit der TAAILs als alternatives Reaktionsmedium zur Katalyse im Vordergrund stand, wurde eine Optimierung in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt. Auf diese Art war es im ersten Schritt möglich, die jeweiligen Imidazole mit unterschiedlichen Resten R am Aromaten bereitzustellen die es erlauben, zusätzliche +M- bzw. -M-Effekte am System zu generieren.

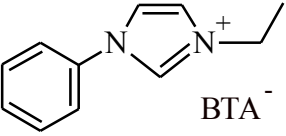
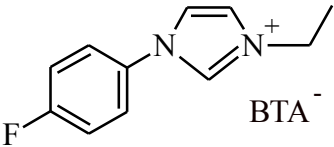
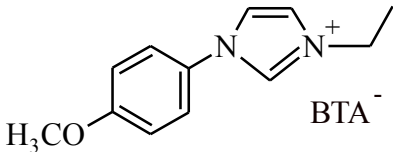
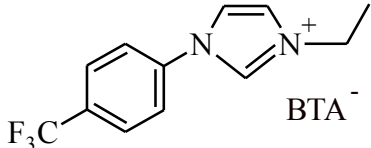
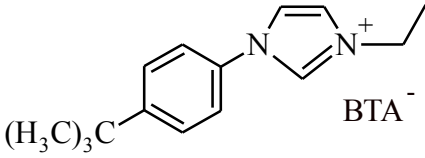
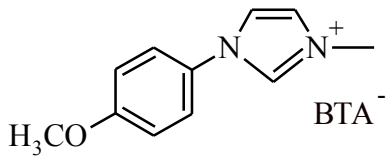
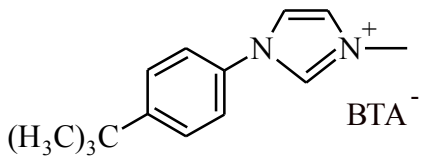
Die dargestellten Imidazolderivate wurden anschließend nach deren Isolierung und Charakterisierung zum einen mit Bromethan ($R^2 = C_2H_5$ und $X = Br^-$) und zum anderen mit Methyljodid ($R^2 = CH_3$ und $X = I^-$) im Autoklaven umgesetzt. Bei allen resultierenden Verbindungen handelte es sich um hochviskose Substanzen. Die schwere Handhabung der zum Teil sehr klebrigen Substanzen ermöglichten nur moderate bis gute Ausbeuten der resultierenden TAAILs von 35 % bis 83 %. Die Stoffe wurden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass das Signal für die CH-Gruppe, welche sich zwischen den beiden Stickstoffatomen befindet, deutlich in Richtung Tieffeld verschoben wurde (~ 11 ppm). Damit ist deutlich der Einfluss des Anions sowie der Quaternisierung eines der Stickstoffatome des Imidazolringes durch die eingeführte Alkylgruppe erkennbar. Im ^{13}C -NMR ist dagegen dieser Einfluss auf die Signale nicht zu beobachten und es werden ähnliche Werte für die chemischen Verschiebungen erhalten. Zusätzlich können durch die Einführung der Ethyl- bzw. Methylgruppe an das Imidazol auch deren Signale im 1H - und ^{13}C -NMR ausgemacht werden. Die entsprechenden Massenspektren weisen ebenfalls darauf hin, dass eine erfolgreiche Addition erfolgte.

Es wurden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Halogenalkane (Bromethan und Methyljodid) gewählt, um auf diese Weise neben den unterschiedlichen Resten R^1 am Aromaten auch den möglichen Einfluss eines unterschiedlichen Restes R^2 am zweiten Stickstoffatom des Imidazoliumrings zu untersuchen.

Allen diesen TAAILs ist nun aber gemein, dass es sich nicht wie gewünscht um RTILs (Room Temperature Ionic Liquids) handelt, sondern diese im festen Aggregatzustand vorliegen. Dies erschwert die Extraktion der Produktphase aus der Ionischen Flüssigkeit nach Ablauf der Katalyse. Darüberhinaus führt die hohe Viskosität der erhaltenen TAAILs zusätzlich zu einer Verringerung der CO-Löslichkeit. Wie bereits eingangs erwähnt, konnte dieser Umstand bereits anhand der Untersuchungen mit $[C_4mim][Cl]$ als alternatives Reaktionsmedium beobachtet werden.

So wurden die bereitgestellten TAAILs mit Lithium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (Li^+ [BTA]) in einer Anionenaustauschreaktion umgesetzt. Es konnten so in nahezu allen Fällen (außer für $R^1 = C(CH_3)_3$ und $R^2 = C_2H_5$) der gewünschte flüssige Aggregatzustand bei Raumtemperatur erreicht werden. Eine Übersicht der letztendlich in dieser Untersuchung relevanten TAAILs stellt die folgende Tabelle dar.

Tabelle 12 - Übersicht der synthetisierten TAILs, deren Struktur sowie Aggregatzustand bei RT.

	Struktur	Aggregatzustand bei RT
TAAIL A		flüssig
TAAIL B		flüssig
TAAIL C		flüssig
TAAIL D		flüssig
TAAIL E		fest
TAAIL B1		flüssig
TAAIL E1		flüssig

Es konnten so durch den Anionenaustausch die entsprechenden Bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imid-Salze mit Ausbeuten um die 50% erhalten werden. Wie erwartet, führte der Austausch des Gegenions zu einer dramatischen Abnahme des Schmelzpunktes der synthetisierten TAILs.

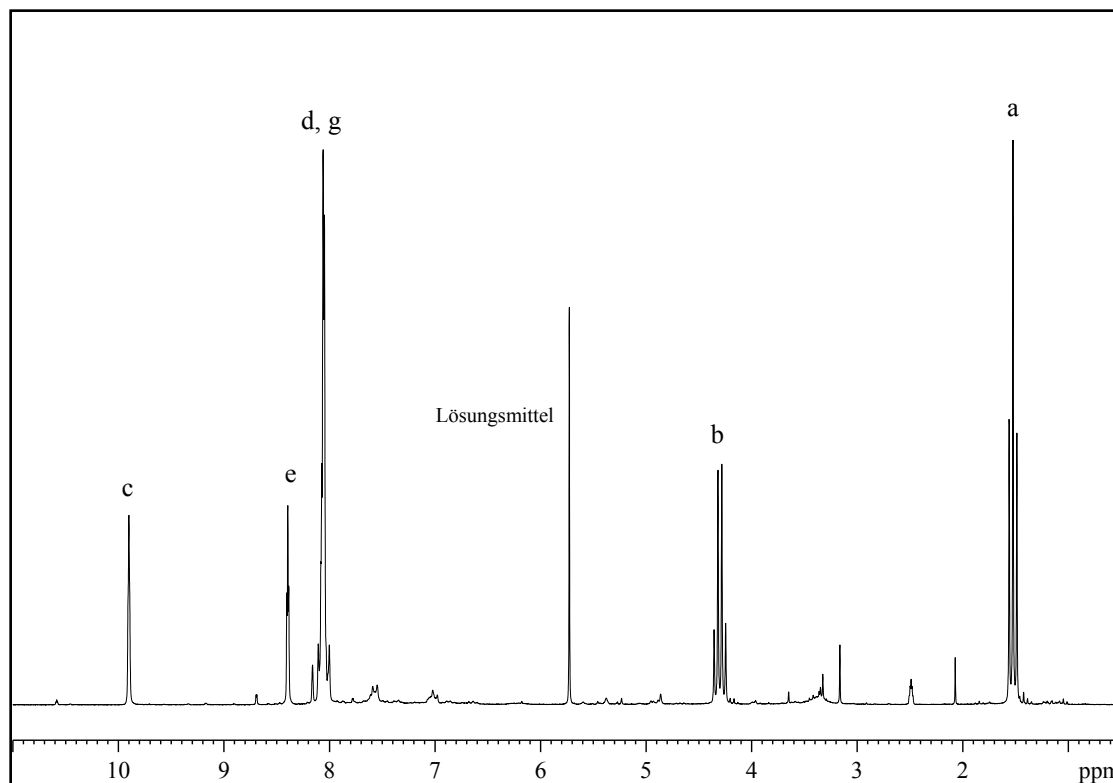


Abbildung 63 - ^1H -NMR-Spektrum der **TAAIL D** (3-Ethyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1H-imidazolium-bis-(tri-fluormethylsulfonyl)-imid).

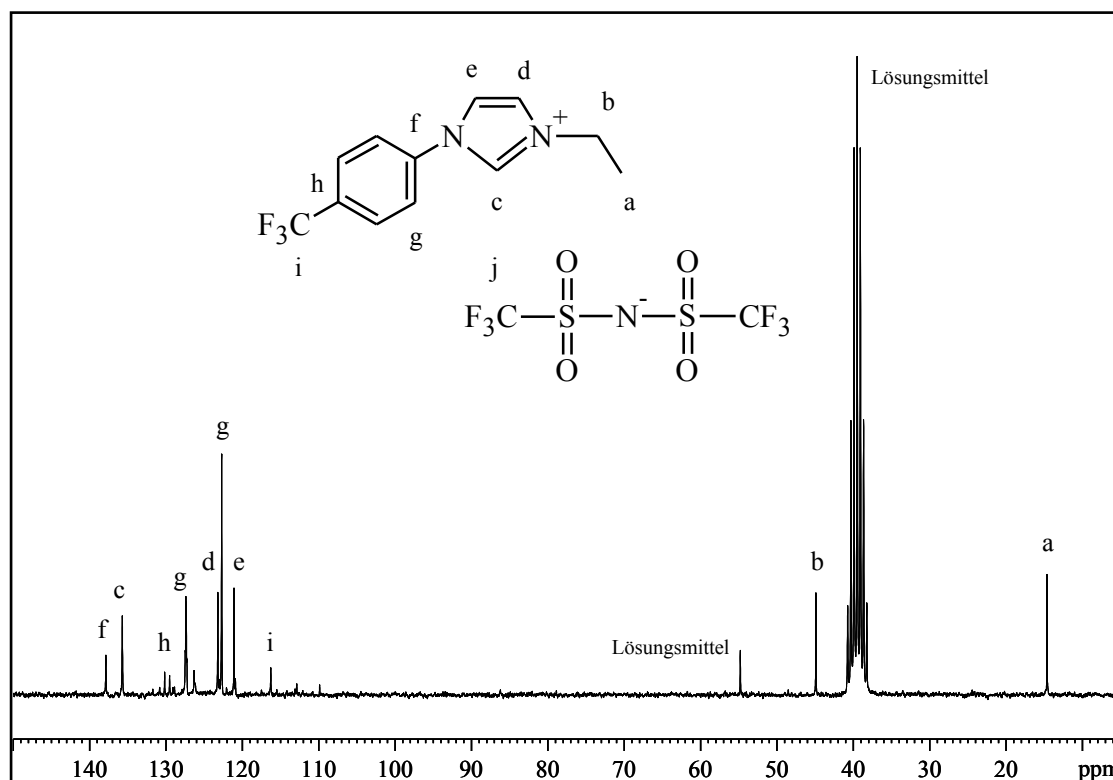


Abbildung 64 - ^{13}C -NMR-Spektrum der **TAAIL D** (3-Ethyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1H-imidazolium-bis-(tri-fluormethylsulfonyl)-imid).

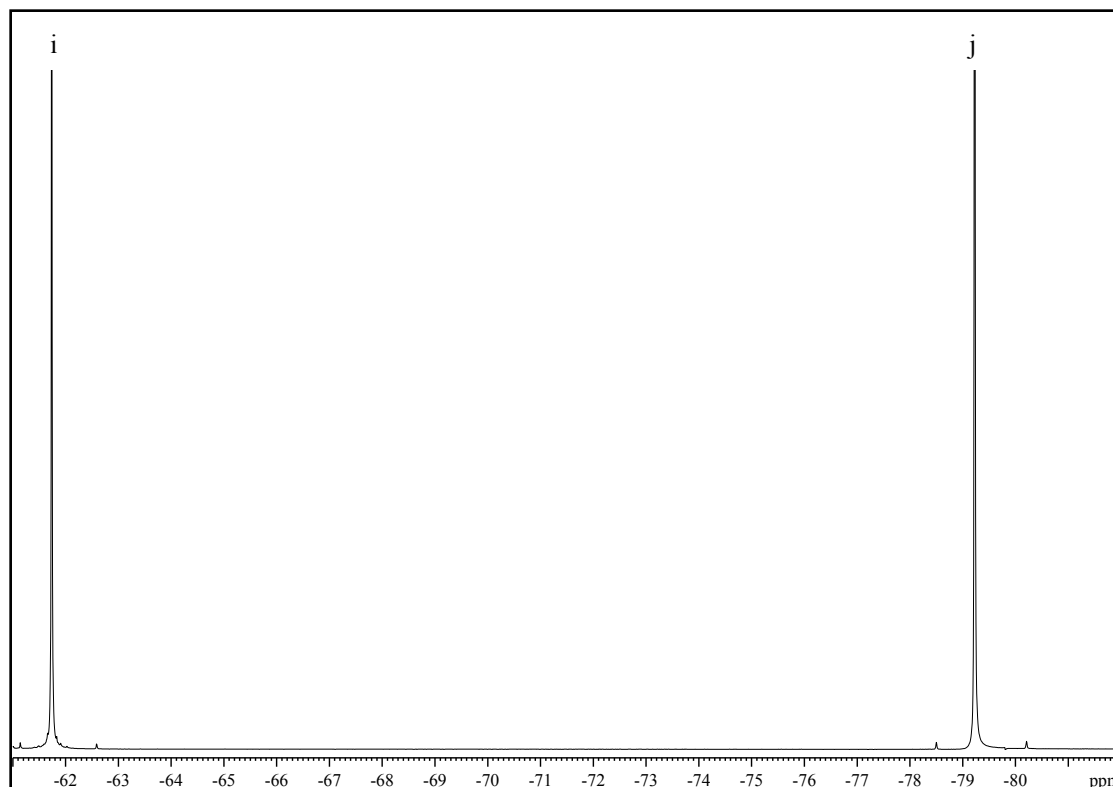


Abbildung 65 - ^{19}F -NMR-Spektrum der **TAAIL D** (3-Ethyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1*H*-imidazolium-bis-(tri-fluormethylsulfonyl)-imid).

Anhand der Abbildungen 63 - 65 soll am Beispiel der erhaltenen **TAAIL D** auf die erhaltenen spektroskopischen Daten eingegangen werden. So lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum zunächst deutlich die für die Ethylgruppe am Imidazoliumring charakteristischen Signale bei 1.52 ppm (a) und 4.30 ppm (b) ausmachen. Die für den Imidazoliumring typischen chemischen Verschiebungen der beiden zwischen den Stickstoffatomen befindlichen CH-Gruppen liegen bei 8.08 ppm (d) und 8.40 ppm (e). Wie bereits durch die Umsetzung von 1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1*H*-imidazol mit Bromethan zu beobachten war, erfährt die CH-Gruppe die sich zwischen den Stickstoffatomen befindet eine Verschiebung in Richtung Tieffeld zu einem Wert von 9.90 ppm (c). Im entsprechenden ^{13}C -NMR lassen sich die Signale, die den CH-Gruppen des Imidazoliumrings zugehörig sind, bei Werten von 121.07 ppm (e), 123.19 ppm (d) und 135.69 ppm (c) wiederfinden. Durch die 3 Fluoratome des am Aromaten in *para*-Stellung befindlichen Substituenten kommt es zu einer chemischen Verschiebung des zugehörigen Kohlenstoffatoms auf einen Wert von 116.26 ppm (i). Die zu erwartende Aufspaltung der Methylgruppe (i und j) im ^{13}C -NMR zu einem Quartett mit sehr großer Kopplungskonstante, hervorgerufen durch eine Kopplung mit den Fluoratomen, konnte nicht deutlich genug beobachtet werden, als dass die Kopplung ausgewertet werden konnte.

Um eine exakte Aussage über den erfolgreichen Anionenaustausch treffen zu können, wurden die TAAILs noch mittels der ^{19}F -NMR-Spektroskopie untersucht. Im Fall von **TAAIL D** lässt sich neben dem für die Trifluoromethylgruppe zugehörigen Signal bei -61.74 ppm (i) auch das entsprechende Signal für das [BTA]-Anion bei -79.23 ppm (j) beobachten. Letzteres konnte in allen dargestellten TAAILs spektroskopisch ermittelt werden.

Nachdem die gewünschten TAAILs hergestellt wurden, erfolgte deren Einsatz als Reaktionsmedium für die Katalyse. Es wurden wiederum die gleichen Bedingungen gewählt, wie sie zuvor für den Einsatz der MILs beschrieben wurden. Nach der anschließenden Extraktion der Produktphase mit einem Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid im Verhältnis 70:30 erfolgte mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie die Untersuchung der unaufbereiteten Reaktionsmischung. Es ließ sich dabei feststellen, dass für die meisten der verwendeten TAAILs nur Oligomere erhalten werden konnten. Es lässt sich zwar eine vollständige Umsetzung des Imins beobachten, aber nicht die zu erwartenden typischen Dublett-Signale für die Katalyseprodukte **23** und **24**. Nur für **TAAIL B1** ($\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ sowie BTA^- als Gegenion) ließen sich die für das Pyrrolon typischen Signale erkennen. Eine Isolierung reinen Materials zur Ausbeutebestimmung wurde nicht weiter verfolgt, da die Umsetzung zu den beobachteten Produkten nur zu einem geringen Teil erfolgte. Damit bleibt festzuhalten, dass sich diese Art der ILs (bis auf **TAAIL B1**) nicht für die zugrunde liegende katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen zu den Pyrrolon- bzw. Pyrrolderivaten eignen.

Ein Hauptgrund für das Misslingen der katalytischen Umsetzung im Standard-Autoklaven ist sicherlich wiederum in der eher schlechten Löslichkeit von CO in TAAILs zu suchen. Die Löslichkeit von CO ist stärker von der Natur der Ionischen Flüssigkeit abhängig, als dies zum Beispiel für die Löslichkeit von Wasserstoff der Fall ist. Dies kann sehr wahrscheinlich auf das Vorhandensein eines Dipolmoments und einer höheren Polarisierbarkeit von CO zurückgeführt werden. Die von G. Laurency et al. ^[57b] untersuchten ILs basierend auf 1-Alkyl-3-Alkyl-Imidazolium-Bis-(trifluoromethyl-sulfonyl)-imiden weisen dabei noch die höchste Löslichkeit für CO auf. Dies ist zum einen auf die Größe des Anions und eine Abnahme der π^* -Wechselwirkungen zurückzuführen. Tauscht man zusätzlich, wie es für die TAAILs der Fall war, einen Alkylsubstituenten gegen einen Aromaten aus, so lässt sich feststellen, dass durch die zusätzlichen π^* -Wechselwirkungen eine Abnahme der CO-Löslichkeit verursachen.

Somit führt der Wunsch durch den Einsatz von TAAILs als alternatives Medium, mit denen durch die Einführung unterschiedlicher Reste R am Aromaten eine Verschiebung des Produktgleichgewichtes auf die Seite des Pyrrols erreicht werden sollte, im Gegenteil zu einer Abnahme der katalytischen Aktivität aufgrund der geringen CO-Löslichkeit.

Neben Ionischen Flüssigkeiten wird in den letzten Jahren auch vermehrt der Einsatz organischer Carbonate als sehr polares und grünes Lösungsmittel untersucht, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.^[30] Alkylcarbonate zeichnen sich durch niedrige Siedepunkte und geringe Viskositäten aus, wohingegen cyclische Carbonate vor allem durch ihre geringe Brennbarkeit und Flüchtigkeit sowie durch ihre niedrige Toxizität gekennzeichnet sind. Hierbei sticht vor allem das Propylencarbonat hervor, das in einem sehr großen Temperaturintervall flüssig ist und sich damit für die technische Verwendung aufgrund des günstigen Preises besonders gut eignet.^[31,32]

So war es ein weiteres Anliegen dieser Arbeit, diese alternativen Lösungsmittel in der Katalyse einzusetzen. Als Vertreter der cyclischen Carbonate wurden hierfür die am häufigsten verwendeten gewählt: Ethylencarbonat und Propylencarbonat. Zusätzlich sollten durch den Einsatz von Methylglycol, Nitromethan, Sulfolan und Glycerin weitere Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Katalyse untersucht werden und die Datenbasis für die Ermittlung des Effekts der Dielektrizitätskonstanten auf die Selektivität der Katalyse erweitert werden. Den letztgenannten Lösungsmitteln ist gemeinsam, dass es sich um leicht zugängliche und günstige Stoffe handelt, die dabei sehr hohe relative Dielektrizitätskonstanten aufweisen. So werden zum Beispiel im Fall des Glycerins inzwischen große Mengen als Nebenprodukt der Biodieselherstellung erzeugt.

Es wurden erneut 1 mmol des Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amins mit 3 mol% $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 4 ml des jeweiligen Lösungsmittels gelöst und mit 12 bar CO sowie 8 bar Ethylen im Standard-Autoklaven katalytisch zu den Produkten **23** und **24** bei 140 °C umgesetzt. Die anschließende Isolierung des Produktgemisches gelang dabei für Methylglycol und Nitromethan durch destillative Abtrennung der Lösungsmittel. Für Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Sulfolan und Glycerin war es aufgrund der hohen Siedepunkte dieser Substanzen erforderlich, das resultierende Produktgemisch mit Hilfe von Pentan zu extrahieren.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel mit den entsprechenden relativen Dielektrizitätskonstanten, dem Produktverhältnis von **23** zu **24**. Zusätzlich wird angegeben, in welcher Art die Isolierung des Produktgemisches aus dem Reaktionsmedium erfolgte. Die Analyse des Produktverhältnisses erfolgte wie bereits eingangs erwähnt erneut mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und denen für die Produkte typischen Dublett-Signale im Bereich von 5.50 ppm bis 6.70 ppm. Zusätzlich lassen in der Tabelle die Ergebnisse finden, die bereits in früheren Untersuchungen unserer Arbeitsgruppe unter Verwendung von Toluol und Methanol erhalten werden konnten ^[6g]. Anhand dieser Eintragungen soll eine bessere Einordnung der in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse ermöglicht werden.

*Tabelle 13 - Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel, deren relativer Dielektrizitätskonstanten, dem Produktverhältnis von **23** : **24** und die Art der Abtrennung vom Lösungsmittel.*

Lösungsmittel	ϵ_R	Verhältnis 23 : 24 (%)	Abtrennung vom Lösungsmittel
Toluol	2.38	90 : 10	Destillation des Lösungsmittels
Methanol	32.60	35 : 65	Destillation des Lösungsmittels
Ethylencarbonat	89.80	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Propylencarbonat	64.92	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Methylglycol	16.93	60 : 40	Destillation des Lösungsmittels
Nitromethan	35.87	Oligomere	Destillation des Lösungsmittels
Sulfolan	43.30	75 : 25	Extraktion der Produkte mit Pentan
Glycerin	42.50	Imin	Extraktion der Produkte mit Pentan

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die meisten der eingesetzten alternativen Lösungsmittel sich für die katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen zu den 2,3-Dihydropyrrolonen und 2,3-disubstituierte Pyrrolen eignen. Nur für Nitromethan und Glycerin konnten im erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nicht die für diese Produkte typischen Signale beobachtet werden.

Im Fall von Glycerin weist das entsprechende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nach der Katalyse und Isolierung des Produktgemisches durch Extraktion mit Pentan nach wie vor das typische Dublett-Signal für die $\text{CH}=\text{N}$ -Gruppe des eingesetzten Imins bei etwa 8.00 ppm auf. Ein Misslingen der katalytischen Umsetzung ist sicherlich auf die hohe Viskosität von Glycerin und damit einhergehend auf die schlechte Löslichkeit von Kohlenstoffmonoxid zurückzuführen. Zusätzliche Versuche durch die Zugabe von Wasser führten ebenfalls zu keinem positiven Ergebnis. Durch den Einsatz von Nitromethan sind dagegen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weder das Auftreten des für das Imin typischen Dublett-Signals, noch die für die Produkte **23** und **24** charakteristischen Signale zu erkennen. Eine Ursache ist möglicherweise in der hohen Reaktivität von Nitromethan zu suchen. In der organischen Chemie ist Nitromethan ein nützliches Reagenz, da es sich leicht deprotonieren lässt und in dieser Form Reaktionen wie zum Beispiel die Nitro-Aldolreaktion („Henry-Reaktion“) eingeht, durch die sich leicht aliphatische Nitroverbindungen herstellen lassen. Somit lassen sich eventuell die beobachteten Oligomere erklären.

Die restlichen Lösungsmittel dagegen lassen sich problemlos als alternatives Reaktionsmedium einsetzen. Vergleicht man nun die relativen Dielektrizitätskonstanten mit dem erhaltenen Verhältnis an **23** zu **24** so fällt auf, dass sich die eingesetzten cyclischen Carbonate sowie Sulfolan analog zu den bereits untersuchten polar-aprotischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel DMSO und DMF verhalten. Einzig Methylglycol bestätigt die eingangs erwähnte lineare Abhängigkeit des Produktverhältnisses von der relativen Dielektrizitätskonstanten, wie sie für den Einsatz von unpolaren bzw. polaren protischen Lösungsmitteln gefunden worden ist. Zur besseren Einordnung sind die in der Tabelle aufgeführten Lösungsmittel noch einmal graphisch dargestellt.

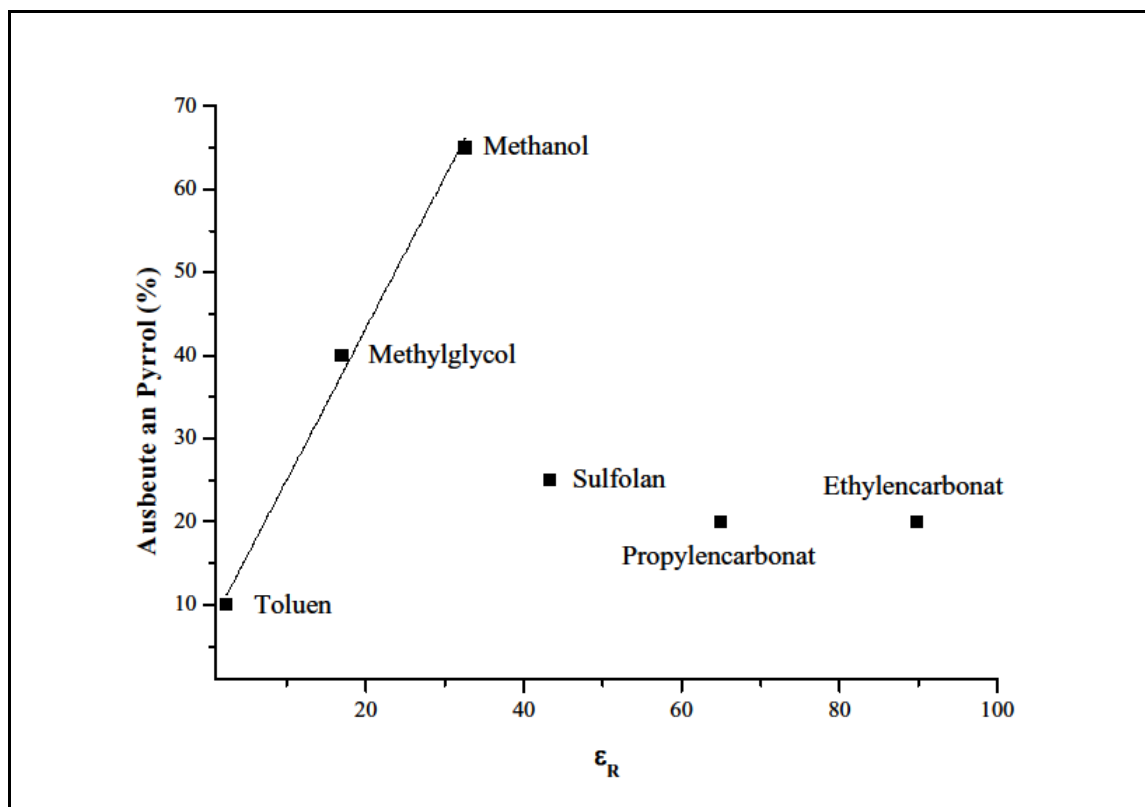


Abbildung 66 - Lösungsmittelabhängigkeit der katalytischen Reaktion.

Es konnte gezeigt werden, dass sich neben ionischen Flüssigkeiten auch verschiedene andere „grüne“ Lösungsmittel, wie zum Beispiel cyclische Carbonate, als Reaktionsmedium für die Katalyse einsetzen lassen. Das gewünschte Ergebnis, dass durch den Einsatz von Lösungsmitteln, die eine hohe relative Dielektrizitätskonstante aufweisen, eine Verschiebung des Produktverhältnisses zugunsten des Pyrrolderivats erfolgt, konnte aber leider nicht erreicht werden.

Die folgende Tabelle gibt noch einmal eine Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten alternativen Lösungsmittel, dem Ergebnis der Katalyse und die jeweils verwendete Methode zur Abtrennung des Lösungsmittels.

Tabelle 14 - Übersicht der eingesetzten alternativen Lösungsmittel, dem Verhältnis von 23:24 und die jeweilige verwendete Methode zur Abtrennung des Produktgemischs vom Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Verhältnis 23 : 24 (%)	Abtrennung vom Lösungsmittel
[C ₄ mim] [MnCl ₄]	40 : 60	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [FeCl ₄]	50 : 50	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [CoCl ₄]	Imin	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [NiCl ₄]	Imin	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [CuCl ₄]	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [ZnCl ₄]	60 : 40	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (A)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (B)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (C)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (D)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (B1)	nur Pyrrolon	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (E1)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
Ethylencarbonat	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Propylencarbonat	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Methylglycol	60 : 40	Destillation des Lösungsmittels
Nitromethan	Oligomere	Destillation des Lösungsmittels
Sulfolan	75 : 25	Extraktion der Produkte mit Pentan
Glycerin	Imin	Extraktion der Produkte mit Pentan

5 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Kombination von sieben verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden mit acht primären Aminen war es möglich, eine Bibliothek an heterocyclischen Produkten mit einer breiten Auswahl an unterschiedlichen organischen Resten aufzubauen. Hierzu wurden diese in einer 4-Komponentenreaktion mit Kohlenstoffmonoxid und Ethylen als gasförmige Substrate in einer Multireaktorstation bestehend aus 96 Autoklaven zur Reaktion gebracht.

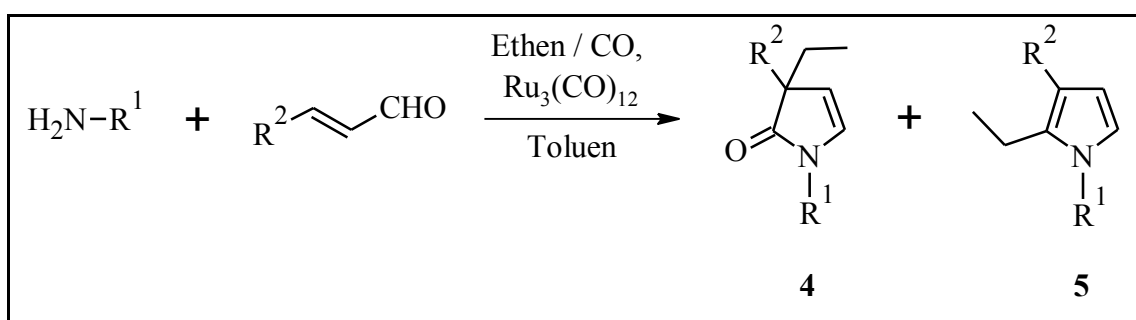


Abbildung 67 - 4-Komponentenreaktion zur Bildung der heterocyclischen Produkte **4** und **5**.

Dieser Manual Synthesizer-Ares Block der Firma Advanced ChemTech Inc. ermöglichte die Bereitstellung der gleichen Reaktionsbedingungen für alle Ruthenium-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktionen in jedem der einzelnen Autoklaven. So konnten in der Gegenwart von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Präkatalysator Produktgemische aus den entsprechenden chiralen γ -Lactamen **4** und 2,3-disubstituierten Pyrrolen **5** erhalten werden. Durch diese kombinatorische Verfahrensweise gelang es erstmalig Regeln aufzustellen, welchen Einfluss spezifische Substituenten der Ausgangsstoffe auf das Ergebnis der katalytischen Reaktion haben. So ließ sich feststellen, dass die meisten Kombinationen für die katalytische Umsetzung von primären Aminen mit ungesättigten Aldehyden zu den heterocyclischen Produkten erfolgreich sind. ^[58]

Allgemein muss festgehalten werden, dass das Wasser, welches bei der Kondensationsreaktion des Aldehyds mit dem entsprechenden Amin entsteht, zu einer Verschiebung der Chemo-selektivität zugunsten des Pyrrols führt. So lässt sich die Ausbeute an Pyrrol verglichen zur Katalyse ausgehend vom zunächst isolierten Imin bei ansonsten identischen Reaktionsbedingungen um etwa das Zehnfache erhöhen.

Die anschließende Umsetzung der 2,3-disubstituierten Pyrrole **5** mit Luftsauerstoff führt zu den entsprechenden Hydroxypyrrolonen **6**.

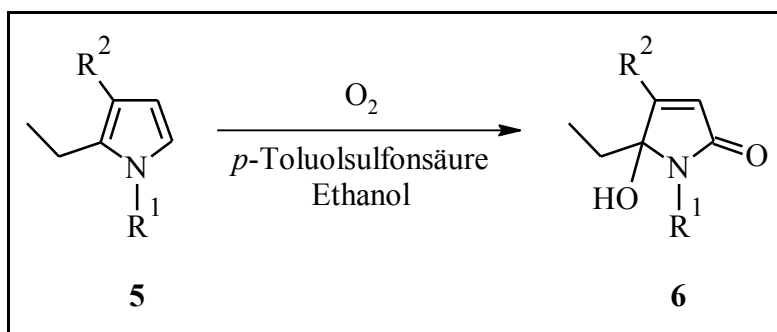


Abbildung 68 - Oxidative Umsetzung der Pyrrole **5** mit Sauerstoff zu den Hydroxypyrrolonen **6**.

Die auf diese Weise bereitgestellten Substrate könnten in der Zukunft durch Zusatz von Essigsäureanhydrid und Essigsäure zu den in der folgenden Abbildung dargestellten 5-Ethyliden-1*H*-pyrrol-2-on-Derivaten unter Abspaltung von Wasser umgesetzt werden. Diese bieten die Möglichkeit Ansatzpunkte für neue Synthesestrategien zu liefern, um weitere funktionelle Gruppen am Pyrrolonderivat einzuführen.

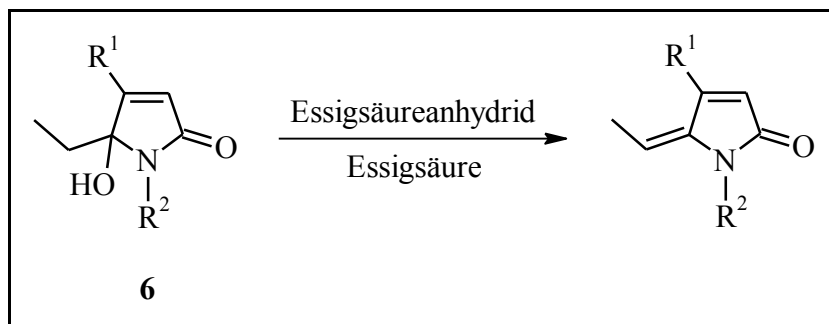


Abbildung 69 - Umsetzung der erhaltenen Hydroxypyrrolone **6** zu 5-Ethyliden-1*H*-pyrrol-2-onen.

Diverse Pharmazeutika die den uns zugänglichen Stoffen bereits sehr ähnlich sind, basieren auf der Freisetzung von γ -Aminobuttersäure-Derivaten durch Hydrolyse der entsprechenden Lactame. Der Versuch die zuvor bereitgestellten chiralen 1,3-Dihydropyrrolonen **4** in ähnlicher Weise umzusetzen zeigte, dass die dargestellten Substrate chemisch zu inaktiv sind, als dass eine weitere Umsetzung realisiert werden könnte.

Ausgehend von den bisherigen Erkenntnissen wurde in anschließenden Untersuchungen erforscht, wie sich aliphatische Diamine verhalten und ob der Aufbau von zwei Heterocyclen in einem Molekül analog der katalytischen Umsetzung von primären Aminen mit einem Aldehyd, Kohlenstoffmonoxid und Ethylen erfolgt. ^[68]

Hierzu wurde 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin **9** zunächst aus 2,3-Diphenylsuccinonitril **7a** über das entsprechende Bis-acetamid **8** bereitgestellt.

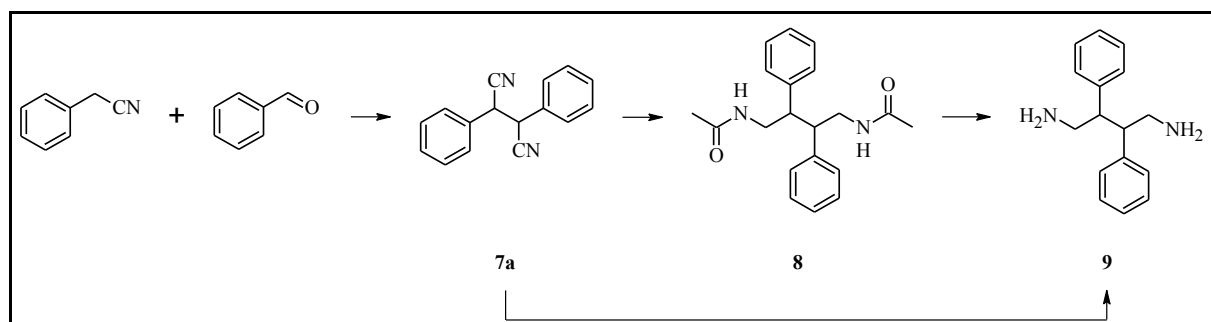


Abbildung 70 - Synthetische Darstellung des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins **9**

Die Darstellung der entsprechenden Imine **10** und **11a-c** konnte anschließend durch die Umsetzung des Diamins mit verschiedenen Aldehyden auf einfachem Wege realisiert werden.

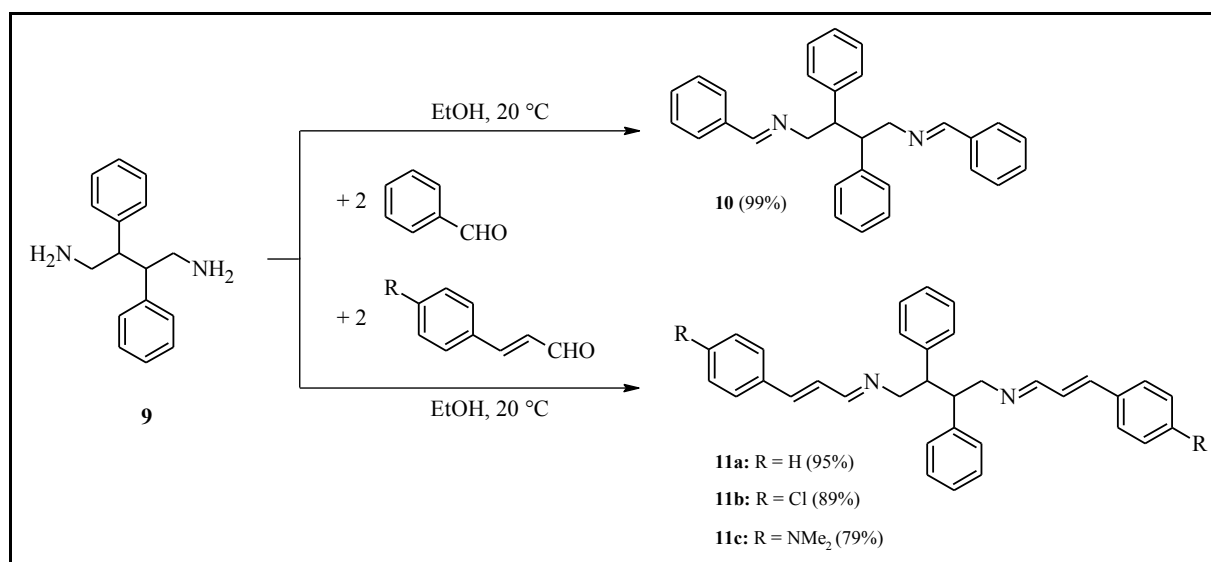


Abbildung 71 - Synthetische Darstellung der Aldimine **10** und **11a-c** aus **9**.

Nach der Bereitstellung der Aldimine basierend auf Zimtaldehyd, *p*-Chlorzimtaldehyd und *p*-Dimethylaminozimtaldehyd erfolgte analog der zuvor durchgeführten Katalyse in der Multi-reaktorstation bei gleichen Reaktionsbedingungen die Umsetzung zu den entsprechenden Katalyseprodukten **12a-c** im Standardautoklaven.

Es stellte sich heraus, dass die Umsetzung nahezu ausschließlich zu den Bis-1,3-dihydropyrolonen erfolgt und nur in geringen Mengen die entsprechenden Pyrrolderivate erhalten werden.

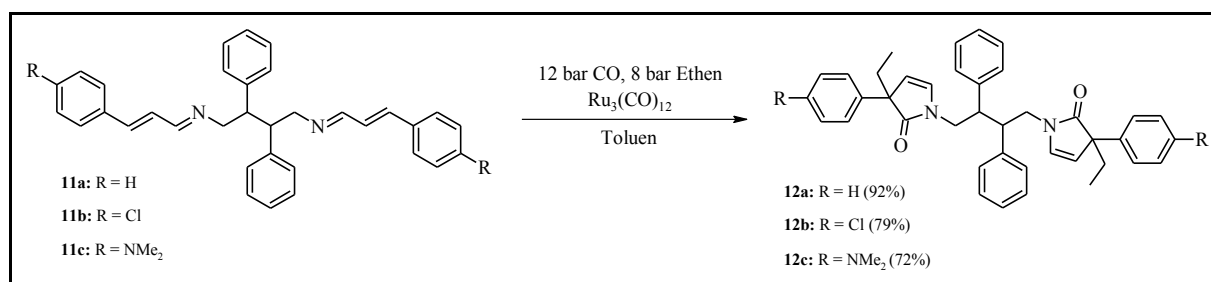


Abbildung 72 - Synthetische Darstellung der Produkte **12a-c**.

Die Bildung jedes Pyrrolonsystems wird hierbei begleitet durch die Bildung eines zusätzlichen stereogenen Zentrums am C3-Atom des heterocyclischen Teils. Wenn man davon ausgeht, dass die *meso*-Stereochemie des zentralen chiralen Kohlenstoffatoms erhalten bleibt, bewirkt die Reaktion die Bildung zweier diastereomerer Paare von Enantiomeren entweder mit *RR*- und *SS*- oder mit *RS*- und *SR*-Konfiguration an den neu gebildeten stereogenen Zentren. Die Reaktion verläuft demnach höchst chemoselektiv in der Art, dass beide Imin-Substruktureinheiten der synthetisierten Substrate nahezu ausschließlich zu den entsprechenden Pyrrolonsystemen umgesetzt werden. Ein abschließender Versuch machte deutlich, dass der Zugang zu den Bis- γ -lactamen auch in einer 4-Komponentenreaktion realisierbar ist und dabei die gleichen Ergebnisse erhalten werden können, ohne das jeweilige Imin zuvor isolieren zu müssen.

Allen bisherigen Umsetzungen war gemeinsam, dass Kohlenmonoxid und Ethylen als gasförmige Substrate eingesetzt wurden und sich so die gefundenen Katalyseprodukte bildeten. Es stellte sich daher die Frage, ob durch den Einsatz von Aminoalkenen, die neben der primären Amin- auch eine endständige Olefinfunktion im Molekül aufweisen, bicyclische Moleküle generiert werden können. So lieferte die Reaktion verschiedener α,β -ungesättigten Alde-

hyde mit But-3-en-1-amin **13** und Kohlenstoffmonoxid in der Gegenwart von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Präkatalysator 1-substituierte 5,6,7,8-Tetrahydroindolizin-Derivate **14** mit unterschiedlichen organischen Resten an der C-3-Position des eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyds. ^[69]

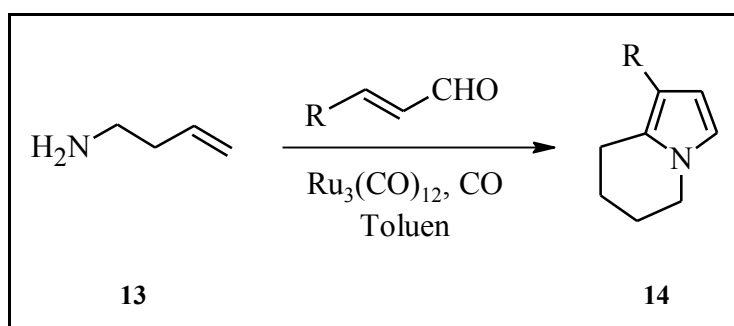


Abbildung 73 - Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung von But-3-en-1-amin **13**.

In Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen konnten bei dieser Reaktion keine entsprechenden γ -Lactamderivate beobachtet werden. Der Umstand, dass im eingesetzten Substrat sowohl die primäre Amin- als auch die Olefinfunktion enthalten ist, unterstützt demnach die Chemoselektivität dieser Ruthenium-katalysierten Multikomponentenreaktion.

Aufgrund der erfolgreichen Umsetzung von But-3-en-1-amin stellte sich die Frage, ob die homologen Vertreter der Aminoalkene, das Allylamin **15** und Pent-4-en-1-amin **17**, ebenso zu den entsprechenden Katalyseprodukten umgesetzt werden können. In diesem Fall sollten dabei ausgehend vom Allylamin 7-substituierte 2,3-Dihydro-1*H*-pyrrolizinderivate **16** und ausgehend vom Pent-4-en-1-amin 1-substituierte 6,7,8,9-Tetrahydro-5*H*-pyrrolo[1,2- α]-azepinderivate **18** erhalten werden.

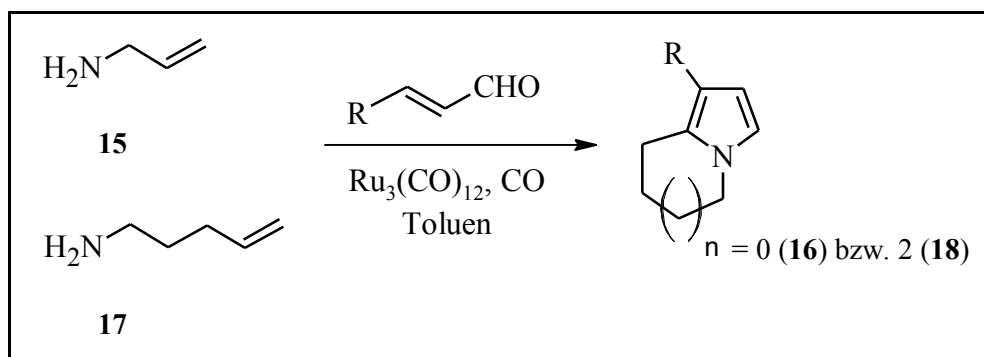


Abbildung 74 - Übersicht der möglichen Katalyseprodukte ausgehend von **15** und **17**.

Anhand der erhaltenen NMR-Spektren konnte jedoch keine genaue Aussage zum Ausgang der Katalyse mit Allylamin und demzufolge über die erhaltenen Produkte getroffen werden. Im entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ sind deutlich die charakteristischen Dublett-Signale zu erkennen, die auf die Bildung eines Heterocyclus schließen lassen. Dies lässt die Vermutung zu, dass analog der Umsetzung von But-3-en-1-amin mit verschiedenen α,β -ungesättigten Aldehyden eine ähnliche Reaktion mit Allylamin erwartet und der entsprechende Bicyclus aufgebaut werden kann. Mit Hilfe von Kristallen und der daraus resultierenden Röntgenkristallstrukturanalyse soll eine genaue Aussage zum gebildeten Produkt erfolgen. Diese befindet sich derzeit noch in Bearbeitung und wird wenn möglich in der öffentlichen Verteidigung diskutiert werden.

Dagegen konnten aus der Umsetzung von Pent-4-en-1-amin mit α,β -ungesättigten Aldehyden keine sauberen Produkte isoliert werden, welche eine exakte Aussage über das Ergebnis der Katalyse zulassen. Signale im für den Fünfring und den darin befindlichen CH-Gruppen typischen Bereich weisen darauf hin, dass der postulierte Bicyclus gebildet worden sein könnte. Aufgrund der Tatsache, dass aber nur ein geringer Teil sich zu diesen Produkten umgesetzt hat, ließ sich nur schwer eine ausreichende Menge isolieren, die durch spektroskopische Methoden untersucht werden kann und damit eine Aussage zum Produkt zulassen. Hier muss auf weitere Versuche in der Zukunft verwiesen werden, die Aufschluss über den genauen Verlauf der Katalyse und den resultierenden Produkten geben.

Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde untersucht, wie sich der Einsatz von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Aldehyden auf die Katalyse auswirkt. Es stellte sich die Frage, ob diese formal nach dem gleichen Prinzip reagieren, wenn sie zunächst zum entsprechenden Imin und anschließend katalytisch umgesetzt werden. Hierzu wurde 2,4-Octadienal mit verschiedenen primären Aminen zur Reaktion gebracht, um auf diese Weise die entsprechenden Imine **19** zu erhalten.

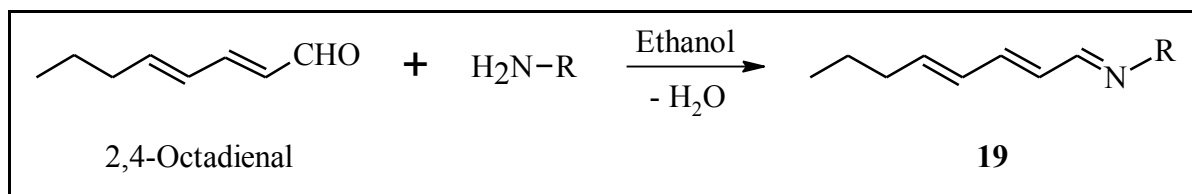


Abbildung 75 - Kondensationsreaktion von 2,4-Octadienal mit verschiedenen primären Aminen.

Die erhaltenen Imine wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit von Kristina Brink unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie sie bereits für die kombinatorische Synthese von α,β -ungesättigten Aldehyden mit primären Aminen gewählt wurden, anschließend katalytisch umgesetzt. ^[79] Es sind hierbei fünf verschiedene Produkte denkbar, die im Laufe des Katalysezyclus gebildet werden könnten.

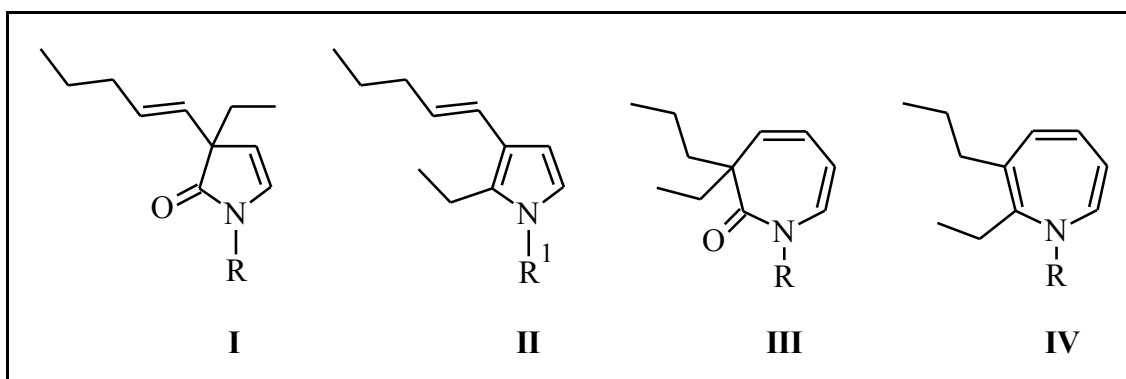


Abbildung 76 - Mögliche Produkte der katalytischen C-H-Aktivierung von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Iminen **19** in Gegenwart von Kohlenmonoxid, Ethylen und $Ru_3(CO)_{12}$ als Präkatalysator.

Zum einen könnten die entsprechenden γ -Lactam- bzw. Pyrrolderivate **I** und **II** gebildet werden, wie sie für die Katalyse ausgehend von α,β -ungesättigten Aldehyden erhalten wurden. So verläuft wie eingangs diskutiert die Aktivierung der C-H-Bindung in β -Position bezogen auf die C=N-Bindung. Verläuft dagegen die C-H-Aktivierung nicht am β - sondern stattdessen am δ -Kohlenstoffatom des Imins werden durch die Katalyse die entsprechenden Siebenringe aufgebaut, ein Derivat des 1H-Azepin-2(3H)-ons **III** bzw. des 1H-Azepins **IV**. Das fünfte mögliche Produkt wäre ein alkyliertes Imin, wie es bereits früher als Nebenprodukt der Katalyse einfach ungesättigter Aldehyde beschrieben wurde. ^[6e]

Da es nicht möglich war, kristallines Material zu isolieren, mit dem durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse eine genaue Aussage über das erhaltene Produkt getätigt werden kann und auch zusätzliche spektroskopische Methoden keinen genauen Hinweis auf die exakte Struktur der erhaltenen Verbindungen geben, war es nicht möglich das Resultat der Katalyse definieren zu können. Hierfür wäre die Synthese weiterer $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigter Aldehyde nach der in der Literatur beschriebenen Vorgehensweise ^[77] erforderlich, um auf diesem Weg kristallines Material zu generieren, welches sich zur Kristallstrukturanalyse eignet.

In einem zusätzlichem Versuch konnte aber gezeigt werden, dass man 2,4-Octadienal auch direkt mit einem primären Amin und Kohlenstoffmonoxid sowie Ethylen im Autoklaven in einer 4-Komponentenreaktion katalytisch umsetzen kann, ohne das intermediär auftretende Imin isolieren zu müssen und dabei die gleichen Ergebnisse erhalten werden können.

Die Umsetzung von Ammoniak mit Zimtaldehyd in Gegenwart von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ unter denen in dieser Arbeit zugrunde liegenden katalytischen Bedingungen führte zu einem dinuklearen Iminoallyl-Ruthenium-Carbonyl-Komplex **20** wie er in der folgenden Abbildung dargestellt ist: $\{\text{Ru}_2(\text{CO})_6-\mu_2-\eta^3-[(\text{Ph})\text{C}-\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})-\text{N}=\text{C}(\text{H})-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{H})(\text{Ph})]\}$.^[91]

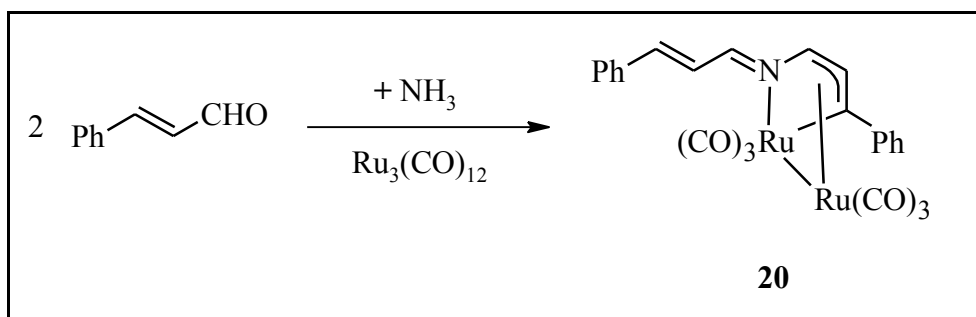


Abbildung 77 - Katalytische Umsetzung von Zimtaldehyd mit NH_3 zum Ruthenium-Komplexes **20**.

Aus der erhaltenen Kristallstruktur ist ersichtlich, dass Ammoniak offensichtlich mit zwei Molekülen Zimtaldehyd reagiert hat. Der resultierende Ligand kann am Besten als formal dianionisches, an Ruthenium koordiniertes Imino-Allyl-System mit einer exocyclischen 3-Phenyl-allyliden-Einheit, welche keine Wechselwirkung mit dem Übergangsmetall aufweist, beschrieben werden. Dagegen ist die zweite 3-Phenyl-allyliden-Einheit am Ruthenium, hervorgerufen durch einen C-H-Aktivierungsschritt in β -Position bezüglich des Stickstoffatoms, gebunden. Es wurden verschiedene Varianten des Ammoniaks hinsichtlich einer katalytischen Umsetzung untersucht, wobei jedoch lediglich die Anwendung von Ammoniak-Lösungen in Wasser und THF das beobachtete Produkt lieferten.

Die Umsetzung von Ammoniak mit Zimtaldehyd führte also nicht wie erhofft zum erstrebten Pyrrol-2-on-Derivat mit einer NH-Funktion. Aber das Ergebnis der Katalyse und der dabei isolierte Komplex **20** zeigen, dass es prinzipiell möglich ist Ammoniak mit α,β -ungesättigten Aldehyden zur Reaktion zu bringen.

Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet könnten zum gewünschten Ziel führen, wenn man in Betracht zieht, dass nach der Reaktion mit Ammoniak die CH-Aktivierung prinzipiell an der richtigen Stelle ablaufen kann. So könnte letztendlich durch Variation der Reaktionsbedingungen und weiterer Untersuchungen doch noch das Pyrrol-2-on auf diesem Weg bereitgestellt werden.

Eine andere Möglichkeit um die gewünschte NH-Funktion im Katalyseprodukt zu generieren, könnte in der Umsetzung von Ketonen mit Ammoniak bestehen, welches anschließend bei einer erfolgreicher katalytischen Umsetzung das gewünschte Produkt liefern könnte. Nicht zuletzt verspricht auch der in der folgenden Abbildung dargestellte Reaktionsweg einen möglichen Zugang zu dem gewünschten Heterocyclus.

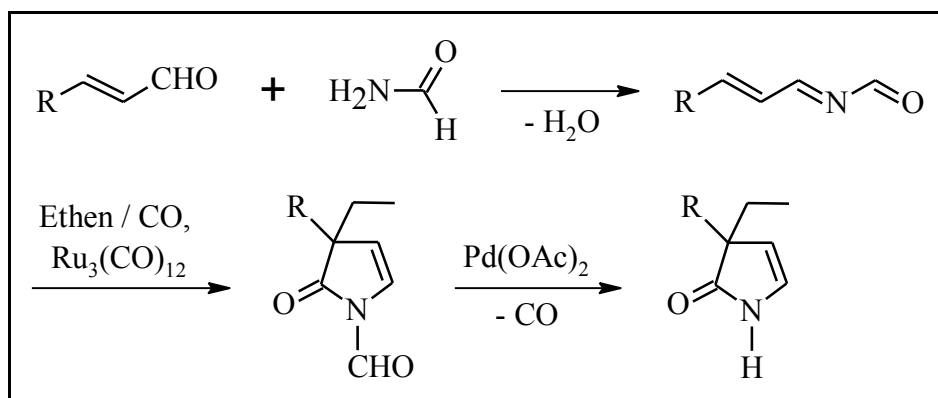


Abbildung 78 - Möglicher Zugang zu Pyrrol-2-on mit einer NH-Funktion im Heterocyclus.

Hierbei würde zunächst ein α,β -ungesättigter Aldehyd mit Formamid zur Reaktion gebracht werden, und anschließend das dabei entstandene Zwischenprodukt analog denen dieser Arbeit zugrundeliegenden Reaktionsbedingungen katalytisch umgesetzt werden. Bei einer erfolgreichen Synthese könnte abschließend die Aldehydfunktion analog den Arbeiten von M. Vorona et al. mit Hilfe von $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ decarbonyliert werden.^[103]

Allen bisherigen Untersuchungen war gemeinsam, dass es sich bei dem eingesetzten Amin, welches für die katalytische Umsetzung mit ungesättigten Aldehyden eingesetzt wurde, jeweils um ein primäres Amin handelte.

Anhand orientierender Versuche sollte ergründet werden, in welcher Weise sekundäre Amine mit α,β -ungesättigten Aldehyden (speziell Zimtaldehyd) reagieren. Dabei konnte festgestellt werden, dass die katalytische Umsetzung von Diethylamin mit Zimtaldehyd und Kohlenstoffmonoxid statt des zu erwartenden *N,N*-Diethyl-4-phenylfuran-2-amins, das 1,3-Diethyl-3-phenyl-pyrrol-2-on mit einer Ausbeute von 68% ergab.

Falls sich die für Diethylamin gemachte Beobachtung auch auf andere sekundäre Amine übertragen lässt, ließen sich auf diesem Weg Heterocyclen generieren, die bisher mit den zugrunde liegenden Reaktionsbedingungen nicht zugänglich waren.

Viele der bisher dargestellten Ergebnisse, konnten auch mit Hilfe von Ionischen Flüssigkeiten als alternativem Reaktionsmedium anstelle von Toluol realisiert werden. Es konnten dabei ähnlich Ergebnisse bezüglich des Produktverhältnisses beobachtet werden. Wie bereits in früheren Untersuchungen gezeigt wurde, lässt sich die katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen zu den entsprechenden chiralen 2,3-Dihydropyrrolonen bzw. 2,3-disubstituierten Pyrrolen durch geeignete Wahl des Lösungsmittels beeinflussen. ^[6g]

Ziel der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente war es, durch geeignete Wahl eines Lösungsmittels mit einer entsprechenden hohen relativen Dielektrizitätskonstanten das Verhältnis in der Art zu verschieben, dass nahezu ausschließlich das Pyrrolderivat gebildet wird. Hierzu erfolgte die Synthese weiterer ILs, die sich von den bisher eingesetzten unterscheiden. Es sollte zunächst die Einsetzbarkeit der ausgewählten ILs für die zugrunde liegende Katalyse und daran anschließend eine mögliche Verschiebung der Chemoselektivität zugunsten des Pyrrolderivats **24** untersucht werden.

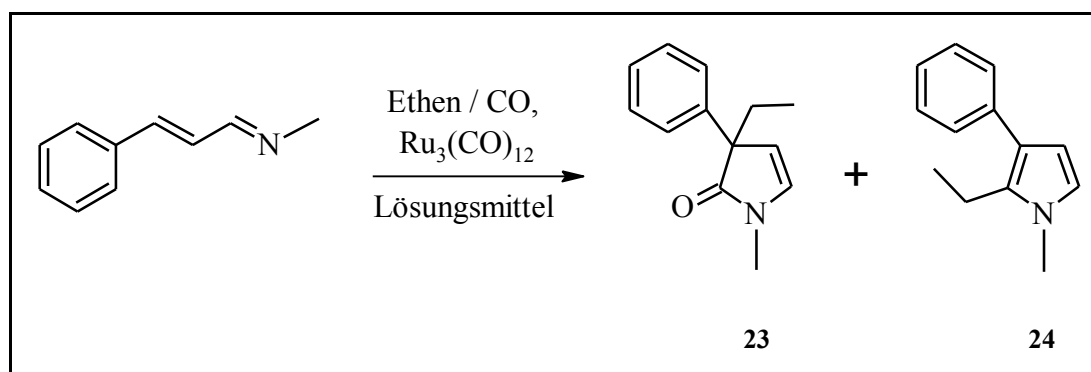


Abbildung 79 - Katalyse von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin zu den Produkten **23** und **24**.

Als erste Vertreter wurden hierfür auf Dialkylimidazolium basierende Ionische Flüssigkeiten gewählt, in welchen im entsprechenden Anion ein Metall der vierten Periode zu finden ist. Diese sogenannten MILs (Metal Ion-Containing Ionic Liquids) konnten durch Umsetzung der zuvor synthetisierten wasserfreien Metall(II)-chloride und 1-Butyl-3-methyl-imidazoliumchlorid gewonnen werden. ^[100]

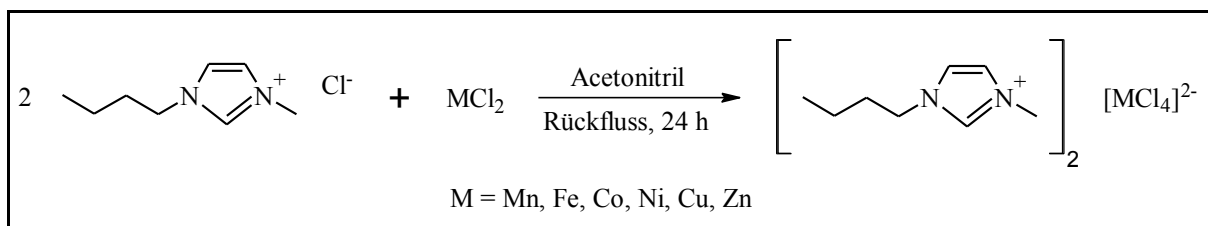


Abbildung 80 - Syntheseroute zur Darstellung der MILs.

Als zweite Klasse der in dieser Arbeit eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um die sogenannten TAAILs („tunable aryl-alkyl Ionic Liquids“). ^[102] Durch die Kombination von sp^3 -Alkyl- und sp^2 -Aryl-Substituenten an den beiden Stickstoffatomen des Imidazolrings kann damit eine weit größere Variation der Eigenschaften der resultierenden ILs erreicht werden. Durch den aromatischen Ring bietet sich nun die Möglichkeit, über entsprechende Substituenten elektronenziehende und sterische Effekte einzuführen. Die derart modifizierten Kationen können anschließend mit einer Vielzahl der bisher eingesetzten Anionen kombiniert werden, was zu völlig neuen und interessanten Eigenschaften führt.

Allgemein lassen sich diese TAAILs durch eine atomeffiziente zweistufige Synthese herstellen. In einer Eintopfreaktion wird in einem ersten Schritt ein Anilinderivat, mit Glyoxal, Formaldehyd und einer Ammoniumverbindung zu einem Imidazol mit aromatischen Substituenten umgesetzt. Die anschließende nucleophile Substitution in einem Autoklaven führt dann zum gewünschten Imidazoliumsalz, der TAAIL. In einem anschließenden Schritt wurden diese mit Lithium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (Li^+ [BTA]) in einer Anionenaustauschreaktion umgesetzt. Dadurch konnte in nahezu allen Fällen der gewünschte flüssige Aggregatzustand bei Raumtemperatur erreicht werden.

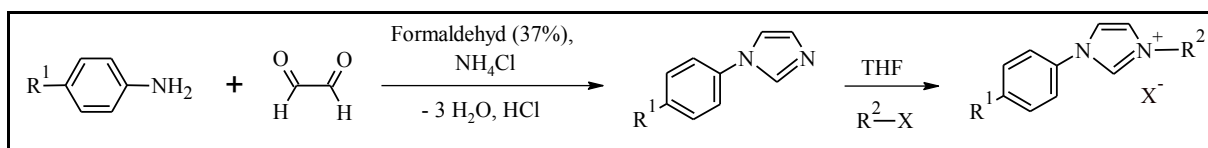


Abbildung 81 - Synthetischer Zugang zu TAAILs.

Der Einsatz dieser beiden IL-Klassen hatte dabei jedoch nur teilweise eine erfolgreiche katalytische Umsetzung zur Folge.

Neben Ionischen Flüssigkeiten stand darüberhinaus noch der Einsatz weiterer alternativer Lösungsmittel im Blickpunkt der Arbeit. So wurden in den letzten Jahren vermehrt Publikationen veröffentlicht, in denen der Einsatz organischer Carbonate als sehr polares und grünes Lösungsmittel untersucht wurde, die aufgrund ihrer ungewöhnlichen Eigenschaften in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.^[30] So war es auch mein Anliegen, diese als alternatives Lösungsmittel für die Katalyse einzusetzen. Als Vertreter der cyclischen Carbonate wurden hierfür die am häufigsten verwendeten gewählt: Ethylencarbonat und Propylencarbonat. Zusätzlich sollten durch den Einsatz von Methylglycol, Nitromethan, Sulfolan und Glycerin weitere alternative Lösungsmittel hinsichtlich ihrer Verwendbarkeit für die Katalyse untersucht werden. Den letzteren genannten ist gemeinsam, dass es sich um leicht zugängliche und günstige Stoffe handelt, die dabei sehr hohe relative Dielektrizitätskonstanten aufweisen.

Es ließ sich feststellen, dass die meisten der eingesetzten alternativen Lösungsmittel sich für die katalytische Umsetzung von α,β -ungesättigten Iminen zu den 2,3-Dihydropyrrolonen und 2,3-disubstituierte Pyrrolen eignen. Nur für Nitromethan und Glycerin konnten im erhaltenen ¹H-NMR-Spektrum nicht die für die Produkte typischen Signale beobachtet werden.

Neben dem Einsatz von umweltfreundlicheren Lösungsmitteln wie zum Beispiel Ionischen Flüssigkeiten oder cyclischen Carbonaten sollte abschließend noch der Einsatz von sogenannten CORMs (CO releasing molecules) anstelle des bis hierhin eingesetzten gasförmigen Kohlenstoffmonoxids im Blickpunkt des Interesses stehen. Es sollten also Verbindungen verwendet werden, die im Laufe der Katalyse CO freisetzen ohne dass dieses als gasförmiges Substrat zugegeben werden muss.

In den letzten Jahren konnten immer mehr Erkenntnisse bezüglich der Verwendung von CO als Signalmolekül^[104] mit einem hohen therapeutischen Potenzial^[105] gewonnen werden. Kohlenstoffmonoxid ist in erster Linie ein äußerst gefährliches Atemgift, was den Einsatz von gasförmigem CO als Therapeutikum verhindert. Wenn es über die Lunge in den Blutkreislauf gelangt, verbindet es sich mit dem zentralen Eisenatom des Hämoglobins und führt zur Bildung von Carboxyhämoglobin. Damit behindert es den Sauerstofftransport im Blut zu Zellengewebe, was zum Tod durch Erstickung führen kann. Aus diesem Grund wurde nach Sub-

stanzen gesucht, die CO gezielt und in kontrollierten Mengen auf Körperzellen und Gewebe übertragen können.

Im Laufe der Forschung auf diesem Gebiet konnten die CORMs diesen Anforderungen entsprechend entwickelt werden. Seitdem beschäftigen sich viele Arbeitsgruppen mit diesem Thema und es kann eine Reihe an neuen Erkenntnissen erhalten werden, inwiefern CO als therapeutisches Mittel in der Medizin eingesetzt werden kann und welche Stoffe in Form von CORMs besonders den medizinischen Anforderungen genügen. ^[104,105,106]

Einer Vielzahl dieser CORMs basiert auf Übergangsmetall-Carbonyl-Komplexen, die unter geeigneten Bedingungen CO freisetzen können. In ersten orientierenden Versuchen wurde jedoch auf das schon seit längerem bekannte Kaliumboranocarbonat als alternative CO-Quelle zurückgegriffen, um etwaige Konkurrenzreaktionen im katalytischen Cyclus zur Bildung der heterocyclischen Produkte ausschließen zu können. Dieses konnte durch Umsetzung eines Boran-THF-Komplexes mit Kaliumhydroxid und CO erhalten werden. ^[107] Im Laufe der Reaktion wird dabei die Carboxylgruppe durch Hydrolyse in CO umgewandelt und führt somit zu einer CO-Freisetzung mit $t_{1/2} = 21$ min unter physiologischen Bedingungen. ^[108]

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen war es, die schlechte Löslichkeit von CO in Ionischen Flüssigkeit in der Art zu umgehen, dass eine auf Kaliumboranocarbonat basierende CORM zusätzlich in den Autoklaven gegeben wird. So sollte zum einen die Verwendung von gasförmigen CO vermieden und gleichzeitig die Anwendung von ILs im Automaten realisiert werden, die bis dahin nicht möglich war.

Erste Versuche Cyclohexylamin mit Zimtaldehyd katalytisch in $[C_4mim][Triflat]$ umzusetzen zeigten jedoch, dass unter den gegebenen Bedingungen keine erfolgreiche Umsetzung beobachtet werden kann. Ein Fehlschlagen der Katalyse ist sehr wahrscheinlich auf die pH-Abhängigkeit der CO-Freisetzung von Kaliumboranocarbonat zurückzuführen, die hierbei von besonderer Bedeutung ist. Aus diesem Grund wurden weitere Versuche durchgeführt, bei denen zusätzlich Methanol bzw. Phenol in den Autoklaven gegeben wurde. Jedoch konnte auch mit diesen Substraten nicht die erwünschte katalytische Umsetzung von Cyclohexylamin und Zimtaldehyd ausgemacht werden.

Ein vorerst abschließender Versuch erfolgte mit der zusätzlichen Einleitung von CO als gasförmiges Substrat neben Kaliumboranocarbonat. Auch hier zeigte sich, dass die angestrebte C-H-Aktivierung ausblieb. Da es jedoch in vorherigen Versuchen gelang [C₄mim] [Triflat] als alternatives Reaktionsmedium einzusetzen, ist höchst wahrscheinlich der reduzierende Charakter von Kaliumboranocarbonat für ein Misslingen der Katalyse verantwortlich.

Wie von Alberto et al. gezeigt werden konnte, führt der Einsatz von Kaliumboranocarbonat neben der gewünschten CO-Freisetzung ebenfalls zu einer Reduktion von Technetium(VII) zu Technetium(I). Somit ist es durchaus vorstellbar, dass dieses Verhalten auch in der Ruthenium-katalysierten C-H-Aktivierungsreaktion zum Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen erfolgt und damit den Katalysecyclus beeinflusst.

Trotz alledem stellt der Einsatz von CORMs als alternative CO-Quelle ein hohes Potential dar, um den Einsatz vom gasförmigen und toxischen CO zu vermeiden. Der Einsatz weiterer CORMs anstelle von Kaliumboranocarbonat sollte dabei im Mittelpunkt der zukünftigen Forschung sein, um einen erfolgreichen Einsatz dieser Substanzen doch noch realisieren zu können. So stellt auch die Bereitstellung von Ionischen Flüssigkeiten basierend auf CORMs eine interessante Möglichkeit dar, um auf diese Weise einen Stoff einsetzen zu können, der neben der Funktion des Lösungsmittels auch die der CO-Quelle übernehmen kann.

6 Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

Alle Synthesen erfolgten, wenn nicht anders beschrieben, unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre mit Hilfe der Schlenktechnik. Glasgeräte und Autoklaven wurden vor dem Gebrauch mehrmals sekuriert. Alle eingesetzten organischen Lösungsmittel wurden durch die üblichen Standardmethoden getrocknet und unter Argon aufbewahrt. ^[109] Ethen und Kohlenmonoxid wurden den Gasflaschen ohne weitere Reinigung entnommen. Für die präparative Säulenchromatographie dienten Kieselgel 60 (Korngröße: 0.040 - 0.063 mm) und silanisiertes Kieselgel 60 (Korngröße: 0.063 - 0.200 mm) als stationäre Phasen.

Kommerziell erhältliche Substanzen wurden nach einer spektroskopischen Untersuchung hinsichtlich ihrer Reinheit ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.2 Analysemethoden

6.2.1 *Kernresonanzspektroskopie*

Die Spektren wurden zum einen mit den Spektrometern Bruker AC 200 (200 MHz für ¹H-NMR bzw. 50 MHz für ¹³C-NMR), Bruker DRX 400 (400 MHz für ¹H-NMR bzw. 100 MHz für ¹³C-NMR) bzw. Bruker Ultrashield 600+ (600 MHz für ¹H-NMR bzw. 150 MHz für ¹³C-NMR) an der Friedrich-Schiller-Universität Jena aufgenommen. Zusätzlich wurde ein Bruker Avance DRX 500-Spektrometer (500 MHz für ¹H-NMR bzw. 125 MHz für ¹³C-NMR, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn) eingesetzt.

Die aufgeführten Signale beziehen sich nur auf das Produkt, als Standard diente die chemische Verschiebung der Restprotonen des verwendeten Lösungsmittels. Als Lösungsmittel dienten hierbei ausschließlich CDCl₃ (99,8%), DMSO (99,8%), C₃D₆O (99,0%) und D₂O (99,9%) der Firma Deutero, welche ohne weitere Reinigung eingesetzt wurden.

6.2.2 *Massenspektrometrie*

Die Massenspektren konnten mit dem Gerät MAT SSQ 710 und High-Resolution Massenspektren mit Hilfe des Gerätes MAT 95 XL der Firma Finnigan an der Friedrich-Schiller-Universität Jena erhalten werden. Desweiteren diente ein GCQ MS-Detector (Polaris & GCQ plus) der Firma Finnigan am Institut für Integrierte Naturwissenschaften - Abteilung Chemie an der Universität Koblenz Landau zur Aufnahme von Massenspektren.

Als Ionisierungsmethoden wurden DEI, EI, ESI oder FAB verwendet und sind jeweils bei der Auswertung angegeben.

6.2.3 *Infrarotspektroskopie*

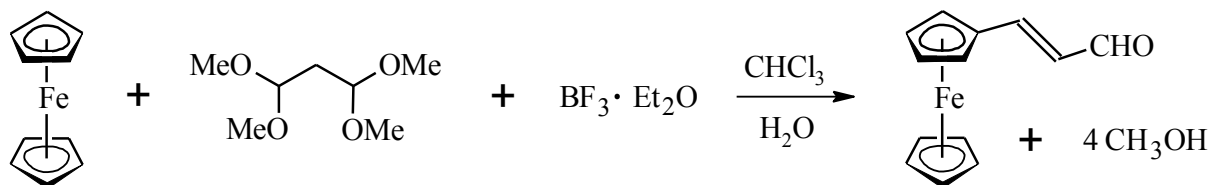
Die Infrarotspektren wurden zum einem mittels eines Shimadzu IRAffinity-1 (FTIR) der Firma Perkin-Elmer am Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena bei 298 K aufgenommen. Zum anderen diente ein 2000 FT-IR der Firma Perkin-Elmer am Institut für Integrierte Naturwissenschaften - Abteilung Chemie an der Universität Koblenz Landau zur IR-spektroskopischen Untersuchung.

6.2.4 *Kristallstrukturanalyse*

Die Strukturen wurden auf einem Enraf-Nonius KAPPA-CCD Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) im kalten Stickstoffstrom vermessen. An den Daten wurde eine Lorentz- und Polarisationskorrektur durchgeführt, jedoch keine Absorptionskorrektur.^[110] Die Strukturen konnten mit direkten Methoden gelöst und durch Vollmatrix- sowie Least-Squares-Verfahren gegen F^2 unter Verwendung des Programms SHELXL 97^[111] verfeinert werden. Die Darstellung erfolgte mit dem Programm ORTEP-3 for Windows.^[112]

6.3 Synthesen der Ausgangsstoffe

6.3.1 *Synthese von 3-Ferrocenylpropenal (2a)*



- Reaktionsschema 1 -

4,0 g (21,5 mmol) Ferrocen wurden zunächst mit 4,0 g (24,36 mmol) 1,1,3,3-Tetramethoxypropan in 90 ml getrocknetem Chloroform gelöst. Dieses Gemisch wurde dann unter einer Argon-Schutzgasatmosphäre auf 2 °C abgekühlt und anschließend erfolgte innerhalb einer halben Stunde die tropfenweise Zugabe von 40 ml (324,1 mmol) Bortrifluorid-Diethylether-Komplex. Dabei änderte sich die Farbe der Reaktionslösung von orange zu dunkelviolet. Die Reaktionslösung wurde danach zuerst für 15 Minuten bei 2 °C, eine Stunde bei Raumtemperatur sowie letztendlich eine weitere Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion erfolgte die Überführung der dunkelroten Lösung in 200 ml destilliertes Wasser. Extraktion mit Diethylether lieferte eine organische Phase, die mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen wurde. Der sich dabei bildende schwarze Rückstand wurde verworfen. Zuletzt wurde das rote Produktgemisch mit Magnesiumsulfat über Nacht für etwa 16 Stunden getrocknet.

Als nächstes erfolgte die Abtrennung des Magnesiumsulfats mittels Filtration und durch Kälte-destillation wurde der größte Teil an Diethylether abdestilliert bis nur noch eine rote Suspension vorlag. Diese wurde auf 4 g silanisiertes Kieselgel gegeben und nun bis zur vollständigen Trocknung restlos vom Diethylether befreit. Es folgte die Aufteilung des erhaltenen roten Pulvers in zwei Hälften, um eine Überladung bei der folgenden chromatographischen Auftrennung über eine mit Kieselgel befüllte Säule, zu vermeiden.

Mit Diethylether als Eluent konnten jeweils drei Fraktionen nach anschließender Trocknung erhalten werden. Bei der ersten, orangefarbenen Fraktion handelte es sich um nicht umgesetztes Ferrocen, das erneut zur Synthese eingesetzt werden kann. Die zweite, dunkelrote Fraktion lieferte nach der anschließenden Aufarbeitung das gewünschte Produkt als roten Feststoff.

Als dritte Fraktion konnte, mit Blick auf die leicht rote Farbe, das Produkt in nur noch sehr geringer Konzentration erhalten werden. Schlussendlich wurde mit absolutem Ethanol die Säule gereinigt und etwaige Nebenprodukte konnten so von der Säule gespült werden. ^[56]

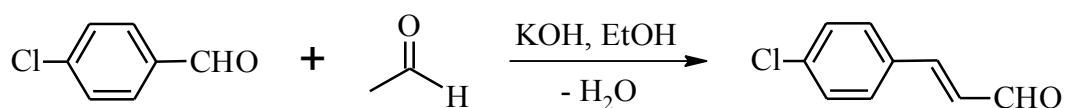
Summenformel (molare Masse): C₁₃H₁₂OFe (240,08 g/mol) *Ausbeute:* 2,80 g (54,25%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 4.12 (s, 5H, C₅H₅); 4.52 (dd, 4H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 5.8 Hz, C₅H₄R); 6.32 (dd, 1H, J_{HH} = 8.0 Hz, J_{HH} = 16.0 Hz, CH=CH-CHO); 7.40 (d, 1H, J_{HH} = 15.6 Hz, CH=CH-CHO); 9.54 (d, 1H, J_{HH} = 8.0 Hz, CHO).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 69.16 (C₅H₅); 69.97 (C₄H₄R); 71.88 (CR); 126.38 (CH=CH-CHO); 155.02 (CH=CH-CHO); 193.12 (CHO).

MS (DEI): m/z (%) = 240 (100) [M⁺]; 212 (57) [M⁺ - CO]; 175 (25) [M⁺ - C₅H₅]; 121 (28) [M⁺ - C₅H₄CHCHCHO]; 65 (3) [M⁺ - FeC₅H₄CHCHCHO]; 56 (12) [M⁺ - C₅H₅ - C₅H₄CHCHCHO].

6.3.2 Synthese von *p*-Chlorzimaldehyd (2h)



- Reaktionsschema 2 -

Eine Lösung bestehend aus 12,65 g (90 mmol) *p*-Chlorbenzaldehyd und 0,6 g Kaliumhydroxid wurden in 12 ml absolutem Ethanol gegeben. Es folgte die Zugabe von 2,54 g (57,3 mmol) Acetaldehyd über einen Zeitraum von 15 Minuten bei ca. -5 °C.

Nach weiteren 25 Minuten Rühren bei ca. 5 °C wurde die nun klare gelbe Lösung mit Eisessig angesäuert und in 100 ml destilliertes Wasser überführt. Das gelbe Öl konnte durch Extraktion mit Chloroform im Scheidetrichter isoliert und durch Rühren über Nacht über Magnesiumsulfat getrocknet werden. Das Magnesiumsulfat wurde im nächsten Schritt abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Der gelbe ölige Rückstand wurde dann bei 0,8 mbar destilliert wobei der nicht umgesetzte *p*-Chlorbenzaldehyd bei einer Temperatur von 70 - 90 °C und das gewünschte Produkt bei einer Temperatur von 140 - 150 °C destilliert. Das so erhaltene Rohprodukt wurde letztendlich aus Heptan umkristallisiert und der so erhaltene gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. ^[66]

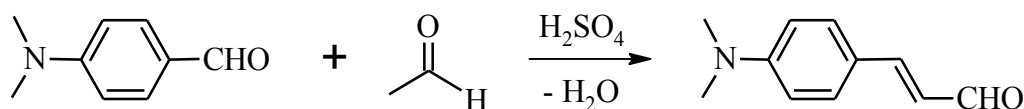
Summenformel (molare Masse): C₉H₇ClO (166,60 g/mol) *Ausbeute:* 2,30 g (24,09%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 6.62 (q, 1H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH=CH-CHO); 7.24 - 7.47 (m, 5H, CH_{Ph}, CH=CH-CHO); 9.68 (d, 1H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH=CH-CHO).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 126.74 (CH=CH-CHO); 128.58 (CH_{Ph}); 129.16 (CH_{Ph}); 132.12 (C_{Ph}); 136.95 (C_{Ph}); 150.70 (CH=CH-CHO); 193.03 (CHO).

MS (DEI): m/z (%) = 167 (93) [M⁺]; 139 (47) [M⁺ - CO]; 131 (100) [M⁺ - Cl]; 111 (10) [C₆H₄Cl⁺]; 103 (33) [C₈H₇⁺]; 77 (33) [C₆H₅⁺].

6.3.3 *Synthese von p-Dimethylaminozimtaldehyd (2i)*



- Reaktionsschema 3 -

In einem 100 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Blasenähler wurden unter Argon 4,47 g (30 mmol) *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd in 24 ml konzentrierter Schwefelsäure aufgelöst. Danach wurde die Mischung in einem Eisbad auf 0 °C abgekühlt und es erfolgte die Zugabe von 3,96 g (90 mmol) Acetaldehyd über einen Zeitraum von drei Stunden. Dabei veränderte sich die Farbe von gelb zu dunkelbraun. Zusätzlich wurden noch 0,5 g Wasser hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wurde die dunkelgefärbte Reaktionsmischung in Eis eingerührt und mit 10%iger Natronlauge neutralisiert (18 g Natriumhydroxid in 180 ml Wasser). Dabei hellte sich die Lösung wieder auf. Der bei der Neutralisation entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet.

Abschließend wurden der erhaltene gelborange Niederschlag sowie die wässrige Phase mit warmem Petrolether extrahiert. Die so erhaltenen hellgelben organischen Phasen wurden vereinigt und bis zur Trockne eingengt.

Das Rohprodukt wurde dann mittels Säulenchromatographie getrennt. Hierzu wurde dieses auf eine mit Kieselgel befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei zunächst ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylchlorid im Verhältnis 70:30 zum Einsatz, womit das *p*-*N,N*-Dimethylaminobenzaldehyd abgetrennt werden konnte. Anschließend konnte das Produkt mit Methylchlorid als Eluent und anschließender Aufarbeitung als orange-farbener Feststoff isoliert werden. ^[67]

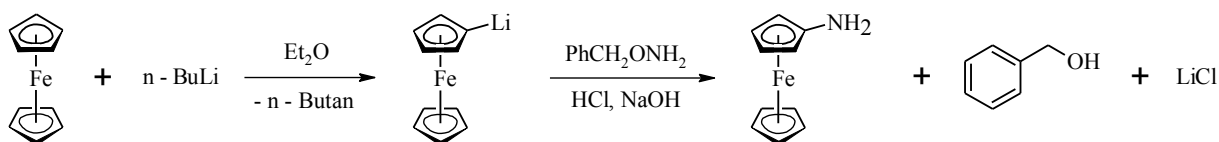
Summenformel (molare Masse): C₁₁H₁₃NO (175,23 g/mol) *Ausbeute:* 1,63 g (31,01%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 3.03 (s, 6H, CH₃); 6.52 (q, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH=CH-CHO); 6.66 (d, 2H, J_{HH} = 8.8 Hz, CH_{Ph}); 7.28 (d, 1H, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CHO); 7.43 (d, 2H, J_{HH} = 8.8 Hz, CH_{Ph}); 9.57 (d, 1H, J_{HH} = 7.8 Hz, CH=CH-CHO).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 40.04 (CH₃); 111.74 (CH_{Ph}); 121.78 (C_{Ph}); 123.80 (CH=CH-CHO); 130.50 (CH_{Ph}); 152.38 (C_{Ph}); 153.87 (CH=CH-CHO); 193.65 (CHO).

MS (DEI): m/z (%) = 175 (100) [M⁺]; 174 (39) [M⁺ - H]; 147 (16) [M⁺ - CO]; 146 (25) [M⁺ - CHO]; 121 (16) [M⁺ - C₃H₂O].

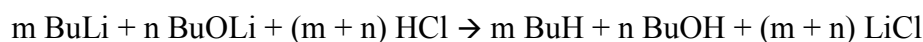
6.3.4 Synthese von Ferrocenylamin (11)



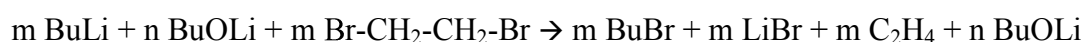
- Reaktionsschema 4 -

Zunächst wurde die Konzentration der *n*-Butyl-Lithium-Lösung in Hexan nach Gilman bestimmt, um so die genaue Konzentration zu erhalten.^[78a] Hierzu erfolgte als erstes die Zugabe eines 0,5 ml Aliquots der *n*-Butyl-Lithium-Lösung zu 100 ml destilliertem Wasser.

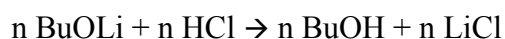
Anschließend wurde mit Hilfe einer 0,1 M Salzsäure-Lösung sowie Phenolphthalein als Indikator, die Titration durchgeführt.



Hierbei wurden 14,4 ml der 0,1 M Salzsäure-Lösung verbraucht. Als nächstes wurde ein 0,5 ml Aliquot der *n*-Butyl-Lithium-Lösung mit 5 ml 1,2-Dibromethan unter leichtem Rühren zur Reaktion gebracht, wobei sich ein weißer Dampf bildete, der auf die Bildung von Ethen zurückzuführen ist.



Durch die anschließende Titration, erneut mit einer 0,1 M Salzsäure-Lösung, kann so die Konzentration an oxidiertem *n*-Butyl-Lithium bestimmt werden. Es wurden hierbei 4,7 ml der 0,1 M Salzsäure-Lösung verbraucht.



Die reale Konzentration ergibt sich nun aus der Differenz des Verbrauchs an Salzsäure der ersten und zweiten Titration. So konnte die reale Konzentration der *n*-Butyl-Lithium-Lösung zu 1,94 M bestimmt werden.

Zur Synthese des Ferrocenylamins wurden zunächst 20,48 ml (39,73 mmol) der 1,94 M *n*-Butyl-Lithium-Lösung in Hexan, in 55 ml getrocknetem Diethylether gelöst. Danach erfolgte die Zugabe von 3,34 g (17,95 mmol) Ferrocen und die orange Lösung wurde dann für 6 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die nun dunkelrote Lösung über Nacht für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde dann mittels Trockeneis auf -25 °C gekühlt und es wurden 4,0 g (32,48 mmol) *ortho*-Benzylhydroxylamin über einen Zeitraum von 15 Minuten langsam zugetropft. Die nun braune Lösung wurde dann

innerhalb von 45 Minuten langsam auf Raumtemperatur erwärmt und es folgte anschließend die Zugabe von 30 ml einer 0,1 M Salzsäure-Lösung bei 0 °C. Die orange Säurephase wurde abgetrennt und es wurden erneut 30 ml der 0,1 M Salzsäure-Lösung zugegeben. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt und die orangen bis braunen Säurephasen wurden vereint. Letztendlich kristallisierte bei Zugabe einer 12 M Natriumhydroxid-Lösung im Überschuss das Produkt aus. Zur vollständigen Ausfällung wurde die Suspension mehrere Tage in den Kühlschrank gestellt. Abschließend wurde das Produkt abfiltriert und es konnte so nach anschließender Trocknung im Hochvakuum das gewünschte Produkt als braunes Pulver isoliert werden. ^[78b,c]

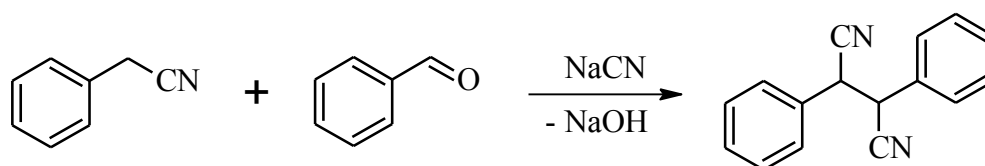
Summenformel (molare Masse): C₁₀H₁₁NFe (201,05 g/mol) *Ausbeute:* 413,15 mg (11,45%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 4.12 (s, 5H, C₅H₅); 3.92 (dd, 4H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 5.8 Hz, C₅H₄NH₂).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 68.70 (C₅H₅); 58.70 (CHCNH₂); 63.20 (CHCHNH₂); 105.50 (CNH₂).

MS (DEI): m/z (%) = 201 (100) [M⁺]; 199 (68) [M⁺ - 2H]; 134 (22) [M⁺ - C₅H₅ - 2H]; 121 (27) [M⁺ - C₅H₄NH₂]; 80 (38) [M⁺ - FeC₅H₅].

6.3.5 Synthese von 2,3-Diphenylsuccinonitril (7a)



- Reaktionsschema 5 -

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter und Blasenähler wurden 9,49 g (193,6 mmol) Natriumcyanid in 15 ml destilliertem Wasser aufgelöst und unter Eintrübung der Lösung 60 ml Methanol zugegeben. Nach dem Erhitzen bis zum Rückfluss wurden 7,75 ml (67,5 mmol) Benzylcyanid zugegeben und eine Mischung aus 7,83 ml (77,5 mmol)

Benzaldehyd und 4,65 ml (38,9 mmol) Benzylcyanid über 30 Minuten zugetropft. Danach wurde 30 Minuten weiter unter Rückfluss erhitzt. Im Laufe der Reaktion konnte ein weißer Niederschlag und eine grüngelbe Lösung beobachtet werden, die sich später beim Abkühlen an der Luft blaugrün verfärbte.

Die Reaktionsmischung wurde über Nacht stehen gelassen. Die Aufarbeitung erfolgte durch Absaugen und Waschen des Niederschlags mit etwa 25 ml 75%igem Methanol, 25 ml destilliertem Wasser und nochmals mit 25 ml 75%igem Methanol, bis ein leicht gelblicher Feststoff zurück blieb. Zur weiteren Reinigung wurde das Produkt aus 75 ml Eisessig umkristallisiert und dreimal mit je 50 ml destilliertem Wasser gewaschen. Das erhaltene weiße Pulver wurde letztendlich bei 100 °C im Feinvakuum getrocknet. ^[60]

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₁₂N₂ (232,28 g/mol) *Ausbeute:* 12,65 g (70,27%)

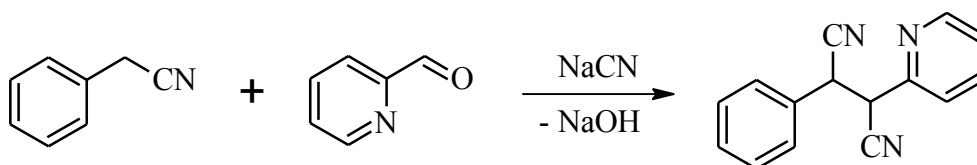
¹H-NMR (200 MHz, C₃D₆O, 298 K): δ (ppm) = 4.91 (s, 2H, CH); 7.34 - 7.43 (m, 10H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, C₃D₆O, 298 K): δ (ppm) = 42.61 (CH); 118.71 (CN); 129.44 (CH_{Ph}); 129.76 (CH_{Ph}); 129.95 (CH_{Ph}); 133.02 (C_{Ph}).

MS (EI): m/z (%) = 232 (20) [M⁺]; 116 (100) [C₆H₅CHCN⁺]; 89 (20) [C₆H₅CHCN⁺ - HCN].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3067 m; 3050 m; 3036 m; 3013 m; 2941 m; 2248 vs (CN); 1600 m; 1496 m; 1457 s; 755 vs; 698 vs.

6.3.6 Synthese von 2-Phenyl-3-(pyridin-2-yl)-succionitril (7b)



- Reaktionsschema 6 -

In einem 250 ml Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Septum wurden unter Argon 6,12 g (125 mmol) Natriumcyanid in 10 ml entgastem Wasser aufgelöst und unter Eintrübung der Lösung 40 ml entgastes Methanol zugegeben. Nach dem Erhitzen bis zum Rückfluss wurden 5,0 ml (43 mmol) Benzylcyanid zugegeben und eine Mischung aus 4,8 ml (50 mmol) Picolinaldehyd und 3,0 ml (26 mmol) Benzylcyanid über 30 Minuten zu getropft. Anschließend wurde 30 Minuten weiter unter Rückfluss erhitzt. Während der Reaktion war eine grünelbe Lösung beobachtbar, wobei sich an der roten Eintropfstelle ein gelber Feststoff abschied. Nach dreistündigem Abkühlen unter Argon wurde ein gelbes Öl erhalten, welches später leicht auskristallisiert werden konnte. Die Kristalle wurden unter Argon abgesaugt und mit 75%igem Methanol, destilliertem Wasser und erneut mit 75%igem Methanol gewaschen. Hierzu wurden die Waschlösungen zuvor im Argonstrom entgast. Nach dem Trocknen im Vakuum konnte so das Produkt in Form von hellgelben, nadelförmigen Kristallen erhalten werden. ^[60]

Summenformel (molare Masse): C₁₅H₁₁N₃ (233,27 g/mol) *Ausbeute:* 4,90 g (42,02%)

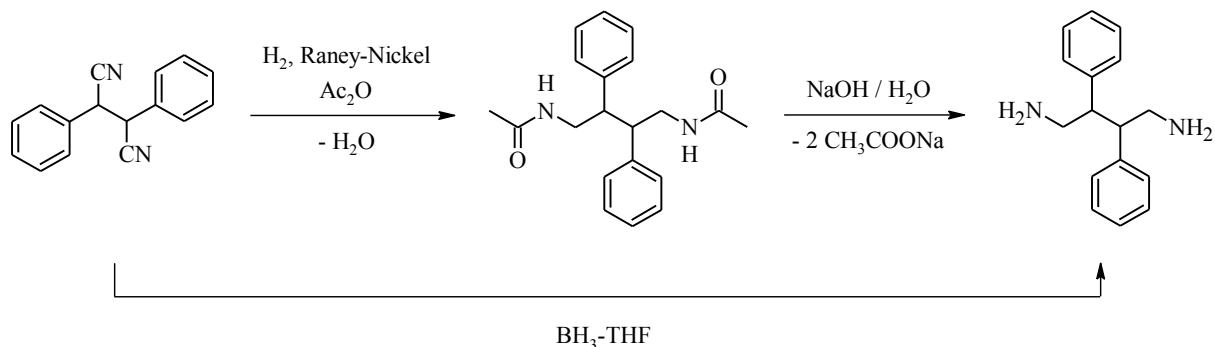
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 4.10 (s, 2H, CH); 6.78 (t, 1H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH_{Py}); 6.98 (t, 1H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Py}); 7.20 - 7.60 (m, 6H, CH_{Ph}); 8.00 (d, 1H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH_{Py}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 79.02 (CH); 112.61 (CH_{Py}); 117.53 (CH_{Py}); 118.04 (CN); 120.94 (CH_{Py}); 121.79 (CH_{Py}); 124.24 (C_{Ph}); 127.56 (CH_{Ph}); 128.79 (CH_{Ph}); 129.10 (CH_{Ph}); 132.26 (C_{Py}).

MS (EI): m/z (%) = 233 (100) [M⁺]; 205 (40) [M⁺ - HCN - H]; 180 (5) [M⁺ - HCN - CN]; 156 (5) [M - C₆H₅]; 155 (5) [M⁺ - C₅H₄N]; 79 (10) [C₅H₅N⁺]; 78 (15) [C₆H₆⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3105 m; 3059 m; 2926 m; 2194 vs (CN); 1637 m; 1604 m; 1497 m; 735 vs; 708 vs.

6.3.7 Synthese von 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin (9)



- Reaktionsschema 7 -

N,N'-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)-diacetamid wurde zunächst aus dem entsprechenden Dinitril durch katalytische Reduktion mit Wasserstoff und Raney-Nickel nach einem Patent von H. Zondler et al. dargestellt. ^[61]

In einem Autoklaven wurden 1,2 g (5,17 mmol) 2,3-Diphenylsuccinonitril, 1,389 ml (14,69 mmol) Essigsäureanhydrid und 250 mg Raney-Nickel eingewogen, sekuriert und mit 11 ml Toluol aufgeschlämmt. Der Autoklav wurde mit 14 bar H_2 für 72 Stunden auf 130 °C erhitzt, anschließend wurde noch über drei weitere Tage bei Raumtemperatur gerührt. Es konnten eine klare, gelbe Lösung sowie weiße Kristalle erhalten werden. Das abfiltrierte Produkt wurde dreimal mit je 10 ml absolutem Ethanol ausgekocht und heiß filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von etwa 5 ml eingengt und über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die ausgefallenen weißen Kristalle wurden abgesaugt und mit sehr wenig kaltem absolutem Ethanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Durch die Vereinigung aller ethanolischer Phasen und nach weiterer Aufarbeitung durch Einengen, Fällern und Waschen, konnten weitere Mengen des kristallinen Produktes erhalten werden. Dieser Vorgang wurde mehrmals wiederholt, wobei verschiedene Parameter der Hydrierungsreaktion, wie Reaktionszeit, Menge an Edukt und Partialdruck von Wasserstoff, variiert wurden. Insgesamt wurden folgende Mengen der Substrate verwendet: 11,5 g 2,3-Diphenylsuccinonitril, 12,9 g Essigsäureanhydrid, 3,3 g Raney-Nickel und 64 ml Toluol. Die Hydrierung mit dem besten Ergebnis, nach dreitägigem Rühren nach der Reaktion und Produktrückgewinnung aus allen Lösungsmittelrückständen, führte zu einer Ausbeute von 57,1%.

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₄N₂O₂ (324,42 g/mol) *Ausbeute:* 2,39 g (14,90%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.68 (s, 6H, CH₃); 3.03 (s, 4H, CH₂); 3.44 (t, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH); 5.12 (s, 2H, NH); 7.16 - 7.30 (m, 10H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 23.08 (CH₃); 43.55 (CH₂); 49.33 (CH); 127.47 (CH_{Ph}); 128.21 (CH_{Ph}); 129.03 (CH_{Ph}); 140.53 (C_{Ph}); 169.81 (CO).

MS (EI): m/z (%) = 324 (30) [M⁺]; 265 (50) [M⁺ - C₂H₅NO]; 253 (90) [M⁺ - C₃H₅NO]; 194 (100) [M⁺ - CH₃CONH - CH₃CONHCH₂]; 162 (35) [M⁺ - CHC₆H₅CH₂NHCOCH₃]; 73 (15) [C₃H₇NO⁺]; 43 (10) [C₂H₃O⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3432 m (NH); 3278 m (NH); 3086 m; 3028 m; 2963 m; 2931 m; 1647 s (CO); 1559 s (NH); 1496 m; 1453 m; 1437 m; 1364 m; 1299 m; 1104 m; 760 s; 703 vs.

Im nächsten Schritt erfolgte die Amidpsaltung des *N,N'*-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)-diacetamids nach dem Patent von H. Zondler et al., um so das entsprechende Diamin zu erhalten.
[61]

Es wurden 1,75 g (5,39 mmol) Diacetamid im Autoklaven mit 27 ml 5 M Natronlauge für 3 Tage bei 200 °C gerührt, wobei eine dunkle Lösung mit weißem Niederschlag erhalten wurde. Diese wurde dreimal mit je 25 ml Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingengt. Der weiße Rückstand wurde aus einer Mischung bestehend aus Chloroform und Heptan (im Verhältnis 1 zu 2) umkristallisiert. Die im Kühlschrank über Nacht gebildeten Kristalle wurden letztendlich abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₂₀N₂ (240,34 g/mol) *Ausbeute:* 0,88 g (67,88%)

2,3-Diphenylbutan-1,4-diamin wurde in einer zweiten Variante durch die Reduktion des entsprechenden Succinonitrils mit Hilfe von Tetrahydrofuran-Boran in einer analogen Version zur Vorschrift von B. Frydman et al. synthetisiert. [62]

Hierzu wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss 3,72 g (16 mmol) 2,3-Diphenylsuccinonitril in einem 100 ml Schlenkgefäß vorgelegt und in 20 ml getrocknetem THF suspendiert. Danach wurden 32 ml (32 mmol) einer 1 M Boran-Lösung in THF langsam zugegeben und bei Raumtemperatur über Nacht für etwa 20 Stunden gerührt. Das überschüssige Boran wurde durch die Zugabe von 20 ml getrocknetem Methanol zerstört. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit ca. 12 ml einer 2 M HCl-Lösung auf einen pH-Wert von eins gebracht. Unter starker Gasentwicklung wurde die Lösung für drei Stunden unter Rückfluss gerührt, wobei das Hydrochlorid als weiße Substanz ausfiel. Alle Lösungsmittel wurden mittels Kälte­destillation entfernt und der zurückgebliebene weiße Rückstand wurde mit 50%iger Natronlauge aufgenommen. Das dabei gebildete Diamin wurde viermal mit je 25 ml CH₂Cl₂ extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

Der Rückstand wurde aus einer Mischung bestehend aus Chloroform und Heptan (im Verhältnis 1 zu 1) umkristallisiert, anschließend abgesaugt und mit sehr wenig dieser Mischung gewaschen. Die Mutterlauge wurde eingeeengt und erneut umkristallisiert, wobei eine weitere Menge Produkt isoliert werden konnte. Das vereinigte Produkt wurde abschließend im Hochvakuum getrocknet.

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₂₀N₂ (240,34 g/mol) *Ausbeute:* 0,80 g (20,65%)

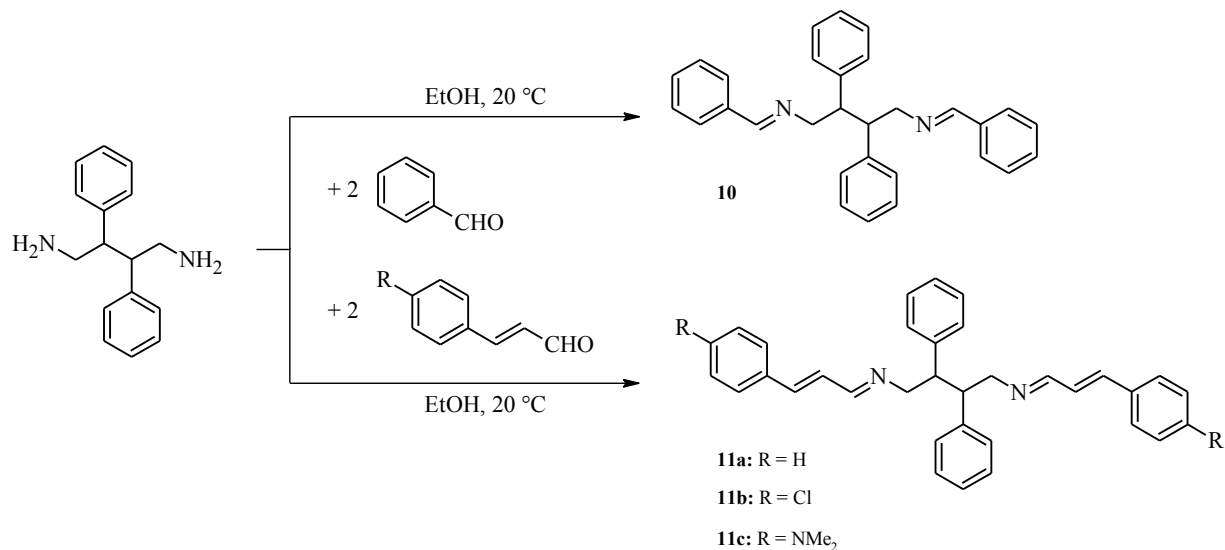
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.76 (s, 4H, NH₂); 2.50 - 2.85 (m, 6H, CH und CH₂); 7.10 - 7.40 (m, 10H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 45.86 (CH₂); 53.23 (CH); 126.47 (CH_{Ph}); 128.03 (CH_{Ph}); 128.42 (CH_{Ph}); 141.69 (C_{Ph}).

MS (EI): m/z (%) = 241 (10) [M + H]; 224 (5) [M⁺ - NH₂]; 211 (100) [M⁺ - CH₂NH]; 194 (60) [M⁺ - CH₂NH₂NH₂]; 179 (40) [C₆H₅CHCC₆H₅⁺]; 91 (10) [C₇H₇⁺]; 77 (10) [C₆H₅⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3083 m; 3061 m; 3028 m; 2953 m; 2913 m; 2892 m; 1600 m (NH); 1493 m; 1454 m.

6.3.8 Synthese von Iminen des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins (10 - 11c)



- Reaktionsschema 8 -

In einem 25 ml Schlenkkolben wurden unter Argon jeweils 135 mg (0,6 mmol) 1,4-Diamino-2,3-diphenylbutan in 10 ml Ethanol gelöst und 1,20 mmol des entsprechenden Aldehyds (A: Benzaldehyd, B: *trans*-Zimtaldehyd, C: *trans-p*-Chlorzimtaldehyd, D: *trans-p*-*N,N*-Dimethylaminozimtaldehyd) zugegeben. Dabei fiel ein weißer bis gelber Niederschlag aus. Nach dreistündigem Rühren wurde die Mischung eingeeengt und im Hochvakuum vollständig getrocknet. Anschließend wurde der Feststoff noch zweimal mit je 5 ml Heptan gerührt, die überstehende Lösung entfernt und letztendlich erneut im Hochvakuum getrocknet. ^[6]

***N,N*-Dibenzyliden-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin (10)**

Summenformel (molare Masse): C₃₀H₂₈N₂ (416,56 g/mol) Ausbeute: 247 mg (98,83%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 3.49 - 3.51 (m, 4H, CH₂); 3.75 - 3.79 (m, 2H, CH); 7.11 - 7.35 (m, 16H, CH_{Ph}); 7.45 - 7.52 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.69 (s, 2H, N=CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 50.1 (CH); 65.3 (CH₂); 126.4 (CH_{Ph}); 127.9 (CH_{Ph}); 128.2 (CH_{Ph}); 128.3 (CH_{Ph}); 129.0 (CH_{Ph}); 130.2 (CH_{Ph}); 136.4 (C_{Ph}); 142.3 (C_{Ph}); 161.4 (N=CH).

MS (EI): m/z (%) = 417 (10) $[M + H]$; 311 (50) $[M^+ - C_7H_6NH]$; 296 (30) $[M^+ - C_8H_{10}N]$; 207 (65) $[C_{16}H_{15}^+]$; 179 (15) $[C_{14}H_{11}^+]$; 118 (90) $[C_8H_8N^+]$; 104 (20) $[C_7H_6N^+]$; 91 (100) $[C_7H_7^+]$; 83 (35) $[C_5H_9N^+]$; 69 (20) $[C_4H_7N^+]$; 57 (20) $[C_3H_7N^+]$; 42 (20) $[C_2H_4N^+]$.

HRMS (EI): berechnet 416.22525; gefunden 416.22154, $\Delta = 3.71$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3048 m; 3066 m; 3027 m; 3004 m; 2930 m; 2909 m; 2874 m; 2839 m; 1644 s (C=N); 1601 m; 1580 m; 1493 m; 1449 m.

***N,N*-Bis-(3-phenylallyliden)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin (11a)**

Summenformel (molare Masse): $C_{34}H_{32}N_2$ (468,63 g/mol) *Ausbeute:* 267 mg (94,96%)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 3.30 - 3.45 (m, 4H, CH_2); 3.65 - 3.82 (m, 2H, CH); 6.63 - 6.72 (m, 4H, = CH); 7.08 - 7.36 (m, 20H, CH_{Ph}); 7.45 (d, 2H, $J_{HH} = 6.4$ Hz, $CH=N$).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 50.7 (CH); 65.7 (CH_2); 126.6 (=CH); 127.1 (CH_{Ph}); 128.2 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 128.7 (CH_{Ph}); 128.8 (CH_{Ph}); 128.9 (CH_{Ph}); 135.7 (C_{Ph}); 140.9 (=CH); 142.1 (C_{Ph}); 163.1 ($CH=N$).

MS (EI): m/z (%) = 468 (4) $[M^+]$; 337 (60) $[M^+ - C_9H_8NH]$; 322 (40) $[M^+ - C_{10}H_{10}NH_2]$; 232 (20) $[C_{17}H_{14}N^+]$; 157 (90) $[C_{11}H_{11}N^+]$; 144 (95) $[C_{10}H_{10}N^+]$; 130 (25) $[C_9H_8N^+]$; 115 (100) $[C_9H_7^+]$; 104 (25) $[C_8H_8^+]$; 91 (50) $[C_7H_7^+]$; 77 (10) $[C_6H_5^+]$.

HRMS (EI): berechnet 468.25655; gefunden 468.25611, $\Delta = 0.44$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3082 m; 3058 m; 3027 m; 3001 m; 2910 m; 2835 m; 1635 s (C=N); 1601 m; 1494 m; 1450 m.

***N,N*-Bis-(3-(4-chlorphenyl)allyliden)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin (11b)**

Summenformel (molare Masse): $C_{34}H_{30}Cl_2N_2$ (537,52 g/mol) *Ausbeute:* 288 mg (89,30%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 3.32 - 3.40 (m, 4H, CH_2); 3.65 - 3.72 (m, 2H, CH); 6.56 - 6.64 (m, 4H, $=\text{CH}$); 7.23 - 7.35 (m, 18H, CH_{Ph}); 7.42 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 50.6 (CH); 65.7 (CH_2); 126.6 ($=\text{CH}$); 128.2 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 128.7 (CH_{Ph}); 128.9 (CH_{Ph}); 134.3 (C_{Ph}); 134.7 (C_{Ph}); 139.4 ($=\text{CH}$); 142.0 (C_{Ph}); 162.8 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (FAB in nba): m/z (%) = 537 (85) [M^+]; 389 (45) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_5\text{Cl}$]; 372 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_9\text{H}_8\text{ClN}$]; 356 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ClN}$]; 268 (30) [$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{ClN}^+$].

HRMS (EI): berechnet 536.17861; gefunden 536.17698, $\Delta = 1.63$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3028 m; 3002 m; 2913 m; 2840 m; 1635 s ($\text{C}=\text{N}$); 1590 m; 1490 m; 1452 m; 1407 m.

***N,N*-Bis-(3-(4-dimethylaminophenyl)allyliden)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamin (11c)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{38}\text{H}_{42}\text{N}_4$ (554,77 g/mol) *Ausbeute:* 263 mg (79,01%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 2.94 (s, 12H, CH_3); 3.29 - 3.35 (m, 4H, CH_2); 3.61 - 3.69 (m, 2H, CH); 6.46 - 6.65 (m, 8H, $=\text{CH}$, CH_{Ph}); 7.13 - 7.32 (m, 14H, CH_{Ph}); 7.38 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

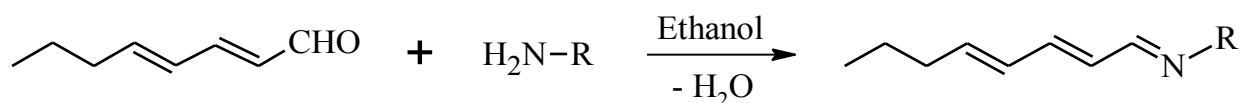
$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 40.2 (CH_3); 50.9 (CH); 65.6 (CH_2); 112.0 (CH_{Ph}); 123.8 (C_{Ph}); 124.0 ($=\text{CH}$); 126.4 (CH_{Ph}); 128.3 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 141.4 ($=\text{CH}$); 142.4 (C_{Ph}); 150.9 (C_{Ph}); 163.7 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (FAB in nba): m/z (%) = 556 (100) [MH_2^+]; 530 (10) [$\text{MH}_2^+ - \text{C}_2\text{H}_2$]; 398 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}$]; 381 (60) [$\text{M}^+ - \text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2$]; 275 (30) [$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_2^+$].

HRMS (EI): berechnet 554.34095; gefunden 554.33990, $\Delta = 1.05$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3027 m; 2906 m; 2851 m; 1635 s ($\text{C}=\text{N}$); 1630 m; 1493 m; 1482 m; 1444 m.

6.3.9 Synthese von Iminen des 2,4-Octadienals (19a - i)



- Reaktionsschema 9 -

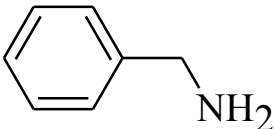
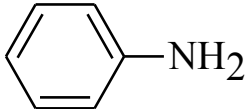
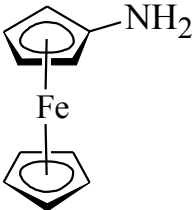
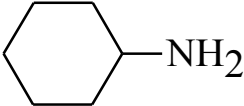
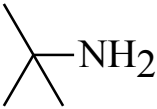
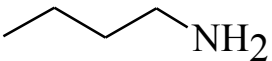
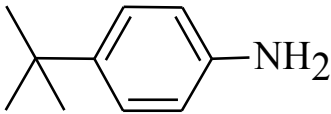
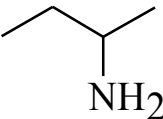

4,83 mmol des jeweiligen Amins und 0,60 g (4,83 mmol) 2,4-Octadienal wurden zusammen in 10 ml absolutem Ethanol gelöst und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde die gelborange Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Magnesiumsulfat wurde anschließend mittels Filtration von der Reaktionslösung getrennt und diese mittels Kälte destillation restlos vom Ethanol befreit. Es konnten so die Produkte als orangegelbe bis rotbraune Öle erhalten werden, welche im Kühlschrank als Feststoff gelagert wurden.

Im Falle des *tert.*-Butylamins, *n*-Butylamins sowie *sec.*-Butylamins konnte mittels spektroskopischer Untersuchungen beobachtet werden, dass die Umsetzung des 2,4-Octadienals zu den entsprechenden Iminen nur zum Teil erfolgte. Es wurden allen drei Reaktionsgemischen erneut 4,83 mmol des jeweiligen Amins zusammen mit 5 ml absolutem Ethanol zugegeben und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung und Isolierung der Produkte erfolgte wie bereits zuvor beschrieben mittels Trocknung des Gemisches über Magnesiumsulfat und anschließender Entfernung des Lösungsmittels mittels Kälte destillation. ^[6]

In zwei Fällen (für die Umsetzung mit Ferrocenyl- und Cyclohexylamin) war es nach Ablauf der Reaktion und anschließender Aufarbeitung erforderlich, die Produkte säulenchromatographisch aufzureinigen. Hierzu wurden die beiden Rohprodukte auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei nacheinander Petrolether, ein Gemisch aus Petrolether und Methylchlorid, Methylchlorid und Ethanol zum Einsatz.

Es konnten auf diese Weise das *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-ferrocenylamin mit Hilfe von Petrolether als Eluent sowie das *N*-(Octa-2,4-dienyliden)-cyclohexylamin mit Hilfe eines Gemisches bestehend aus Petrolether und Methylchlorid im Verhältnis von 1:1 als Eluent in reiner Form als gelborange Öle isoliert werden. Beide Fraktionen wurden restlos vom Lösungsmittel mittels Kälte destillation getrennt und spektroskopisch auf ihre Reinheit hin untersucht.

Übersicht der eingesetzten primären Amine:

<u>Amin A</u> Benzylamin		M = 107,15 g/mol m = 0,52 g
<u>Amin B</u> Anilin		M = 93,13 g/mol m = 0,45 g
<u>Amin C</u> Ferrocenylamin		M = 201,05 g/mol m = 0,97 g
<u>Amin D</u> Cyclohexylamin		M = 99,17 g/mol m = 0,48 g
<u>Amin E</u> <i>tert.</i> -Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 0,35 g
<u>Amin F</u> 1-Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 0,35 g
<u>Amin G</u> <i>para-tert.</i> -Butylanilin		M = 149,23 g/mol m = 0,72 g
<u>Amin H</u> (±)-2-Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 0,35 g
<u>Amin I</u> Methylamin		M = 31,06 g/mol m = 0,15 g

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-benzylamin (19a)**

Summenformel (molare Masse): C₁₅H₁₉N (213,32 g/mol) *Ausbeute:* 162 mg (75,94%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.92 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.43 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.44 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.11 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 2.20 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 4.63 (s, 2H, CH₂Ph); 4.65 (s, 2H, CH₂Ph); 5.93 (dt, 1H, J_{HH} = 7.1 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.18 (dd, 1H, J_{HH} = 10.8 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.28 (dd, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.36 (dd, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.59 (dd, 1H, J_{HH} = 10.8 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 7.22 - 7.33 (m, 10H, CH_{Ph}); 7.96 (d, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, CH=N); 8.02 (d, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, CH=N).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 13.66 (CH₃); 22.14 (CH₂); 22.63 (CH₂); 34.94 (CH₂); 35.18 (CH₂); 65.03 (CH₂Ph); 65.15 (CH₂Ph); 126.92 (CH=CH-CH=CH); 126.96 (CH=CH-CH=CH); 128.01 (CH_{Ph}); 128.26 (CH_{Ph}); 128.48 (CH_{Ph}); 128.58 (CH_{Ph}); 129.41 (CH_{Ph}); 129.63 (CH=CH-CH=CH); 130.05 (CH=CH-CH=CH); 139.35 (C_{Ph}); 140.57 (CH=CH-CH=CH); 142.56 (CH=CH-CH=CH); 161.97 (CH=N); 163.65 (CH=N).

MS (DEI): m/z (%) = 213 (18) [M⁺]; 184 (11) [M⁺ - C₂H₅]; 170 (31) [M⁺ - C₃H₇]; 135 (55) [M⁺ - C₆H₆]; 106 (66) [C₇H₇NH⁺]; 91 (100) [C₇H₇⁺]; 77 (41) [C₆H₅⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3026 vw (C=C); 2957 w (CH₃); 2928 w (CH₂); 2870 w (CH₂); 2835 w (CH₂); 1628 s (C=N); 1495 w (C=C); 1452 m (CH₂); 1169 w (CH₂); 999 s (C=C); 731 s (C=C); 696 vs (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-anilin (19b)**

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₇N (199,29 g/mol) *Ausbeute:* 151 mg (75,77%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.93 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.94 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.46 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.47 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.16 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 2.26 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 6.03 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.05 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.27 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, 2 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.44 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.46 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.75 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, 2 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 7.10 - 7.35 (m, 10H, CH_{Ph}); 8.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$); 8.16 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.2$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.68 (CH_3); 13.96 (CH_3); 21.78 (CH_2); 22.10 (CH_2); 35.04 (CH_2); 35.17 (CH_2); 115.07 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 115.68 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 118.53 (CH_{Ph}); 120.84 (CH_{Ph}); 125.80 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 125.93 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 129.08 (CH_{Ph}); 129.25 (CH_{Ph}); 129.76 (CH_{Ph}); 129.90 (CH_{Ph}); 141.88 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 144.65 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 151.93 (C_{Ph}); 161.88 ($\text{CH}=\text{N}$); 162.08 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (DEI): m/z (%) = 199 (58) [M^+]; 170 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 156 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 93(70) [C_7H_9^+]; 77 (49) [C_6H_5^+].

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2957 w (CH_3); 2928 w (CH_2); 2870 w (CH_2); 1597 m ($\text{C}=\text{N}$); 1495 s (CH_3); 1310 w (CH_2); 1258 w (CH_2); 747 vs (CH_2); 692 vs ($\text{C}=\text{C}$).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-ferrocenylamin (19c)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{NFe}$ (307,21 g/mol) *Ausbeute:* 240 mg (78,12%)

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.96 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.50 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.16 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, CH_2); 4.19 (s, 5H, FeCp); 4.25 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, FeCpR); 4.53 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, FeCpR); 6.03 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.26 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.36 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.70 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 8.24 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$); 8.30 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.70 (CH_3); 22.13 (CH_2); 35.12 (CH_2); 62.61 (FeCpR); 67.28 (FeCpR); 69.59 (FeCp); 104.93 (CpR); 130.19 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 130.50 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 140.53 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 141.76 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 159.34 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (EI): m/z (%) = 307 (90) [M^+]; 264 (86) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 238 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$]; 212 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{11}$]; 186 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}$]; 121 (26) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$]; 95 (10) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$]; 81 (100) [C_6H_9^+].

HRMS (ESI): berechnet 306.11485; gefunden 306.10738, $\Delta = 7.47$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3024 vw (C=C); 2953 w (CH_3); 2926 w (CH_2); 2864 w (CH_2); 1680 w (C=N); 1638 w (C=C); 1609 w (C=C); 1574 w (C=C); 1103 m (CH_2); 988 vs (C=C); 812 s (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-cyclohexylamin (19d)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}$ (205,34 g/mol) *Ausbeute:* 168 mg (81,82%)

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.76 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.77 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.88 - 0.93 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.00 - 1.09 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.12 - 1.20 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.28 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.32 - 1.37 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.47 - 1.53 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.61 - 1.65 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.96 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.06 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.82 (quint, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, CH_{Cy}); 5.50 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 5.75 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.01 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.02 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.08 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.15 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.38 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.72 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.5$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 7.73 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$); 7.80 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.30 (CH_3); 13.35 (CH_3); 21.85 (CH_2); 22.31 (CH_2); 24.47 (CH_2); 24.71 (CH_2); 25.25 (CH_2); 25.42 (CH_2); 33.27 (CH_2); 34.12 (CH_2); 33.76 (CH_2); 34.58 (CH_2); 69.33 (CH); 69.37 (CH); 127.62 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 129.42 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 129.60 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 131.52 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 135.85 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 136.43 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 139.36 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 141.14 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 159.97 ($\text{CH}=\text{N}$); 160.01 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (DEI): m/z (%) = 206 (36) [$\text{M} + \text{H}$]; 205 (35) [M^+]; 190 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 176 (94) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 162 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 148 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 123 (79) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$]; 106 (39) [$\text{C}_8\text{H}_{10}^+$].

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2957 w (CH_3); 2926 s (CH_2); 2853 m (CH_2); 1630 s ($\text{C}=\text{N}$); 1449 w (CH_3); 991 vs ($\text{C}=\text{C}$).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-*tert*.-butylamin (19e)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$ (179,30 g/mol) *Ausbeute:* 152 mg (84,77%)

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.87 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.90 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.17 (s, 9H, CH_3); 1.18 (s, 9H, CH_3); 1.39 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.40 (sext, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.08 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 2.19 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 5.62 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 5.87 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.13 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.15 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.22 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.30 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.3$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.53 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.7$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 6.87 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 10.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 7.84 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$); 7.90 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, $\text{CH}=\text{N}$).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.61 (CH_3); 13.69 (CH_3); 22.17 (CH_2); 22.64 (CH_2); 29.65 (CH_3); 30.00 (CH_3); 34.88 (CH_2); 35.14 (CH_2); 56.85 (C); 56.97 (C); 127.94 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 129.75 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 130.63 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 132.57 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 136.15 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 136.65 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 139.56 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 141.42 ($\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$); 157.35 ($\text{CH}=\text{N}$); 157.38 ($\text{CH}=\text{N}$).

MS (EI): m/z (%) = 180 (12) [M + H]; 179 (10) [M⁺]; 164 (7) [M⁺ - CH₃]; 149 (16) [M⁺ - 2 CH₃]; 123 (26) [C₈H₁₃N⁺]; 111 (42) [C₇H₁₃N⁺]; 97 (58) [C₆H₁₁N⁺]; 83 (51) [C₅H₉N⁺]; 71 (66) [C₄H₉N⁺]; 57 (100) [C₄H₉⁺].

HRMS (ESI): berechnet 180.17522 [M + H]; gefunden 180.17616 [M + H], $\Delta = 0.94$ mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3024 vw (C=C); 2963 m (CH₃); 2928 w (CH₂); 2872 w (CH₂); 1628 s (C=N); 1213 m (CH₂); 991 vs (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-1-butylamin (19f)**

Summenformel (molare Masse): C₁₂H₂₁N (179,30 g/mol) *Ausbeute:* 141 mg (78,64%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.88 (t, 6H, J_{HH} = 7.4 Hz, 2 CH₃); 1.02 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.29 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.30 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.41 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.56 (quint, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 1.57 (quint, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 2.09 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 2.19 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 3.41 (t, 2H, J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂); 5.65 (dt, 1H, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 5.89 (dt, 1H, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.13 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.16 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.20 (dd, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.27 (dd, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.52 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.85 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 7.81 (d, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, CH=N); 7.88 (d, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, CH=N).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 13.64 (CH₃); 13.82 (CH₃); 20.36 (CH₂); 22.15 (CH₂); 22.62 (CH₂); 30.02 (CH₂); 32.98 (CH₂); 34.91 (CH₂); 61.19 (CH₂); 61.24 (CH₂); 127.83 (CH=CH-CH=CH); 129.47 (CH=CH-CH=CH); 129.66 (CH=CH-CH=CH); 131.38 (CH=CH-CH=CH); 136.43 (CH=CH-CH=CH); 137.11 (CH=CH-CH=CH); 140.04 (CH=CH-CH=CH); 141.73 (CH=CH-CH=CH); 162.56 (CH=N); 162.60 (CH=N).

MS (EI): m/z (%) = 180 (84) [M + H]; 164 (15) [M⁺ - CH₃]; 150 (63) [M⁺ - C₂H₅]; 136 (32) [M⁺ - C₃H₇]; 122 (19) [M⁺ - C₄H₉]; 108 (18) [M⁺ - C₅H₁₁]; 97 (64) [M⁺ - C₆H₁₀]; 94 (100) [M⁺ - C₆H₁₃]; 57 (34) [C₄H₉⁺].

HRMS (ESI): berechnet 180.17522 [M + H]; gefunden 180.17594 [M + H], $\Delta = 0.72$ mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2957 s (CH₃); 2928 s (CH₂); 2872 m (CH₂); 1632 vs (C=N); 1460 m (CH₃); 1377 m (CH₃); 995 vs (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-*para*-*tert*-butylanilin (19g)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₂₅N (255,40 g/mol) *Ausbeute:* 191 mg (74,79%)

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.92 (t, 6H, J_{HH} = 7.4 Hz, 2 CH₃); 1.31 (s, 9H, CH₃); 1.45 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.46 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.14 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.17 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.01 (dt, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HH} = 15.1 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.05 (dt, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HH} = 15.1 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.26 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.1 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.27 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.1 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.43 (dd, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.74 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 7.07 (d, 2H, J_{HH} = 8.6 Hz, CH_{Ph}); 7.35 (d, 2H, J_{HH} = 8.6 Hz, CH_{Ph}); 8.10 (d, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, CH=N); 8.17 (d, 1H, J_{HH} = 9.2 Hz, CH=N).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.10 (CH₃); 22.55 (CH₂); 31.80 (CH₃); 35.46 (CH₂); 35.60 (C); 115.32 (CH=CH-CH=CH); 120.91 (CH_{Ph}); 126.39 (CH_{Ph}); 130.25 (CH=CH-CH=CH); 130.52 (CH=CH-CH=CH); 141.96 (CH=CH-CH=CH); 149.41 (C_{Ph}); 155.08 (C_{Ph}); 161.60 (CH=N).

MS (DEI): m/z (%) = 255 (100) [M⁺]; 240 (18) [M⁺ - CH₃]; 212 (94) [M⁺ - C₃H₇]; 196 (69) [M⁺ - C₄H₁₁]; 182 (16) [M⁺ - C₅H₁₃]; 149 (87) [M⁺ - C₈H₁₀]; 134 (94) [C₁₀H₁₄⁺]; 106 (68) [C₈H₁₀⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2957 m (CH₃); 2868 w (CH₂); 1613 m (C=N); 1514 vs (C=C); 1462 m (CH₃); 1362 s (CH₃); 1265 s (CH₂); 822 s (C=C); 552 s (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-*sec.*-butylamin (19h)**

Summenformel (molare Masse): C₁₂H₂₁N (179,30 g/mol) *Ausbeute:* 131 mg (73,06%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.77 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.77 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 0.88 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.90 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.13 (d, 3H, J_{HH} = 6.4 Hz, CH₃); 1.14 (d, 3H, J_{HH} = 6.4 Hz, CH₃); 1.41 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.42 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.49 (quint, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.50 (quint, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.09 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 2.19 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.96 (sext, 1H, J_{HH} = 6.4 Hz, CH); 5.64 (dt, 1H, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 5.88 (dt, 1H, J_{HH} = 7.2 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.12 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.15 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.2 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.21 (dd, 1H, J_{HH} = 9.0 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.29 (dd, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.52 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 6.85 (dd, 1H, J_{HH} = 10.7 Hz, J_{HH} = 15.4 Hz, CH=CH-CH=CH); 7.80 (d, 1H, J_{HH} = 9.0 Hz, CH=N); 7.87 (d, 1H, J_{HH} = 9.1 Hz, CH=N).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 10.98 (CH₃); 13.63 (CH₃); 13.69 (CH₃); 22.16 (CH₃); 22.32 (CH₂); 22.63 (CH₂); 30.01 (CH₂); 30.68 (CH₂); 34.89 (CH₂); 67.93 (CH); 68.00 (CH); 127.86 (CH=CH-CH=CH); 129.61 (CH=CH-CH=CH); 129.69 (CH=CH-CH=CH); 131.53 (CH=CH-CH=CH); 136.29 (CH=CH-CH=CH); 136.95 (CH=CH-CH=CH); 139.88 (CH=CH-CH=CH); 141.57 (CH=CH-CH=CH); 160.60 (CH=N); 160.65 (CH=N).

MS (EI): m/z (%) = 180 (40) [M + H]; 179 (16) [M⁺]; 149 (80) [M⁺ - 2 CH₃]; 123 (34) [M⁺ - C₄H₈]; 97 (49) [C₆H₁₁N⁺]; 83 (36) [C₅H₉N⁺]; 71 (47) [C₄H₇N⁺]; 57 (100) [C₄H₉⁺]; 43 (67) [C₃H₇⁺].

HRMS (ESI): berechnet 180.17522 [M + H]; gefunden 180.17640 [M + H], Δ = 1.18 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2961 m (CH₃); 2928 m (CH₂); 2872 w (CH₂); 2833 w (CH₂); 1630 vs (C=N); 1454 w (CH₃); 1375 w (CH₃); 993 vs (C=C).

***N*-(Octa-2,4-dienyliden)-methylamin (19i)**

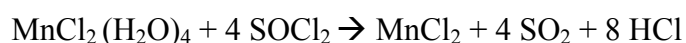
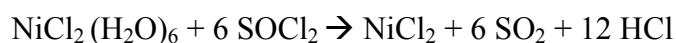
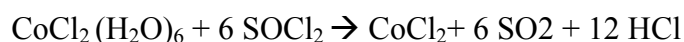
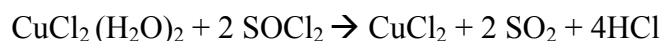
Summenformel (molare Masse): C₉H₁₅N (137,22 g/mol) *Ausbeute:* 485 mg (88,50%)

MS (EI): m/z (%) = 138 (100) [M + H]; 94 (43) [MH⁺ - C₃H₈].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2955 s (CH₃); 2928 s (CH₂); 2870 m (CH₂); 2793 w (CH₂); 1634 vs (C=N); 1452 m (CH₃); 1377 m (CH₃); 1296 m (CH₂); 1065 s (CH₂); 991 vs (C=C); 970 vs (C=C).

6.3.10 *Synthese von wasserfreien Metallsalzen*

Die wasserfreien Metall(II)-chloride von Kupfer, Kobalt, Nickel und Mangan konnten nach dem folgenden Schema aus den entsprechenden Hydraten gewonnen werden.



Hierzu wurden 0,1 mol des jeweiligen Metall(II)-chlorid-hydrats in einem 250 ml Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in 50 ml Thionylchlorid gelöst. Die dabei durch den Kühler entweichenden Chlorwasserstoffgase wurden in ein Becherglas mit Wasser geleitet. Zwischen Becherglas und Reaktionsapparatur wurde eine Sicherheitswaschflasche geschaltet, die das Zurücksteigen von Wasser in den Reaktionskolben verhinderte. Nach dem Abklingen der ersten Reaktion wurde die Reaktionslösung noch für etwa zwei Stunden bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Schlauchverbindung zwischen Kühler und Waschflasche sofort gelöst. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und das Reaktionsprodukt im Wasserbad bei 100 °C im Vakuum getrocknet. Hierzu wurde noch zusätzlich zwischen Pumpe und Rundkolben ein Absorptionsrohr mit Kaliumhydroxid geschaltet.

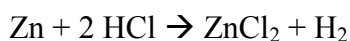
Auf diesem Wege konnten CuCl_2 und NiCl_2 als gelbes, hygroskopisches Pulver, CoCl_2 als blaues, hygroskopisches Pulver und MnCl_2 als rosafarbenes Pulver in quantitativer Ausbeute erhalten werden. ^[97]

Wasserfreies Eisen(II)-chlorid konnte nach der folgenden Reaktion synthetisiert werden.



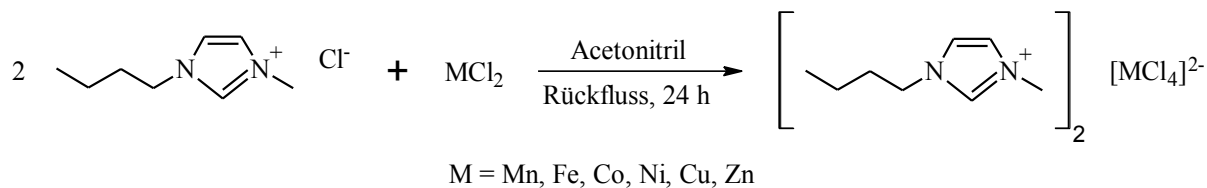
Es wurden 8,1 g (50 mmol) wasserfreies Eisen(III)-chlorid zusammen mit 11,3 g (0,1 mol) Chlorbenzen in einen Kolben mit Rückflusskühler gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bis knapp unter den Siedepunkt des Chlorbenzens und nach einer halben Stunde weiter bis auf 140 °C erhitzt. Dabei wurde die anfangs schwarze, viskose Lösung dünnflüssig und heller. Es bildete sich das sandfarbene Eisen(II)-chlorid in Form von Kristallen in nahezu quantitativer Ausbeute (~ 98%), das nach 2 bis 3 Stunden abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und letztendlich im Vakuum getrocknet wurde. Das im Laufe der Reaktion entweichende Chlorwasserstoffgas, wurde zur Neutralisation durch wässrige Natronlauge geleitet. ^[98]

Schlussendlich konnte wasserfreies Zink(II)-chlorid durch Oxidation von Zinkstaub mittels Chlorwasserstoffgas bereitgestellt werden.



Es wurden 4,91 g (75 mmol) Zinkstaub zusammen mit 250 ml Diethylether in einen Schlenk gegeben. Unter gutem Kühlen wurde trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Nachdem alles Zink aufgelöst war, wurde das restliche HCl durch einen Argonstrom vertrieben und die Lösung weitgehend eingengt. Nach erfolgter Kristallisation wurde das Produkt auf einer G3-Fritte gesammelt, mit wenig Ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es konnte so das gewünschte Produkt in Form von weißen Kristallen mit einer Ausbeute von ~ 90% erhalten werden. ^[99]

6.3.11 Synthese von Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorometallaten (MIL1-6)



- Reaktionsschema 10 -

Es wurden jeweils 6 g der wasserfreien Metall(II)-chloride des Mangans (47,68 mmol), Eisens (47,34 mmol), Kobalts (46,21 mmol), Nickels (46,30 mmol) und des Zinks (44,01 mmol) zur Darstellung der metallhaltigen ionischen Flüssigkeiten eingesetzt. Diese wurden jeweils mit dem doppelten Ansatz an 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (~ 16 g / 92 mmol) zusammen in 30 ml getrocknetem Acetonitril gelöst. Die Reaktionsmischung wurde dann unter Rückfluss und einer Argon-Atmosphäre für 24 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und unter Sauerstoffausschluss filtriert. Das Lösungsmittel wurde letztendlich mittels Kälte-destillation vollständig entfernt und der farbige Rückstand für 24 Stunden im Hochvakuum getrocknet. Es konnten so die Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorometallate des Mangans (braun), Eisens (rot), Kobalt (blaugrün), Nickel (grün) und des Zinks (leicht gelb) als ölige Flüssigkeit bereitgestellt werden. ^[100]

Das Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorometallat des Kupfers konnte auf einem leicht modifizierten Syntheseweg erhalten werden. Hierzu wurden 6 g wasserfreies Kupfer(II)-chlorid (44,63 mmol) zusammen mit 15,6 g 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-chlorid (89,14 mmol) in ein Schlenkgefäß gegeben und für eine Stunde bei 100 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die nun rote Flüssigkeit für mehrere Tage bei -20 °C gelagert. Dabei änderte sich die Farbe zu gelborange. Abschließende Trocknung im Hochvakuum lieferte das gewünschte Produkt in Form eines gelborangen Öls. ^[100]

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachloromanganat (MIL1)

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₃₀N₄Cl₄Mn (475,18 g/mol) Ausbeute: 8,2 g (36,19%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.95 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH_3); 1.40 (b, 2H, CH_2); 1.90 (b, 2H, CH_2); 3.60 (s, 3H, CH_3); 4.24 (b, 2H, CH_2); 7.23 (b, 1H, NCHCHN); 7.25 (b, 1H, NCHCHN); 10.56 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.74 (CH_3); 21.30 (CH_2); 34.79 (CH_2); 40.72 (CH_3); 52.26 (CH_2); 124.21 (NCHCHN); 126.48 (NCHCHN); 140.42 (NCHN).

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachloroferrat (MIL2)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Fe}$ (476,09 g/mol) *Ausbeute:* 13,6 g (60,35%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.01 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH_3); 1.48 (b, 2H, CH_2); 2.15 (b, 2H, CH_2); 3.61 (b, 2H, CH_2); 4.18 (s, 3H, CH_3); 7.23 (b, 1H, NCHCHN); 7.25 (b, 1H, NCHCHN); 10.31 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.43 (CH_3); 20.55 (CH_2); 33.60 (CH_2); 43.46 (CH_3); 53.40 (CH_2); 125.04 (NCHCHN); 126.84 (NCHCHN); 141.47 (NCHN).

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorocobaltat (MIL3)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{Cl}_4\text{Co}$ (479,17 g/mol) *Ausbeute:* 12,4 g (56,00%)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.93 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, CH_3); 1.32 (b, 2H, CH_2); 1.79 (b, 2H, CH_2); 3.76 (s, 3H, CH_3); 4.03 (b, 2H, CH_2); 7.05 (b, 1H, NCHCHN); 7.09 (b, 1H, NCHCHN); 10.08 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.23 (CH_3); 20.42 (CH_2); 33.35 (CH_2); 40.82 (CH_3); 52.89 (CH_2); 122.05 (NCHCHN); 124.12 (NCHCHN); 132.21 (NCHN).

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachloronickelat (MIL4)

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₃₀N₄Cl₄Ni (478,93 g/mol) *Ausbeute:* 11,9 g (53,67%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.67 (b, 2H, CH₂); 2.16 (b, 2H, CH₂); 4.33 (b, 2H, CH₂); 4.41 (s, 3H, CH₃); 7.44 (b, 1H, NCHCHN); 7.62 (b, 1H, NCHCHN); 8.46 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.50 (CH₃); 20.59 (CH₂); 33.47 (CH₂); 41.09 (CH₃); 52.68 (CH₂); 122.40 (NCHCHN); 124.54 (NCHCHN); 129.06 (NCHN).

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorocuprat (MIL5)

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₃₀N₄Cl₄Cu (483,79 g/mol) *Ausbeute:* 14,8 g (68,55%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.03 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.52 (b, 2H, CH₂); 2.09 (b, 2H, CH₂); 4.47 (s, 3H, CH₃); 4.53 (b, 2H, CH₂); 7.32 (b, 1H, NCHCHN); 7.42 (b, 1H, NCHCHN); 11.07 (s, 1H, NCHN).

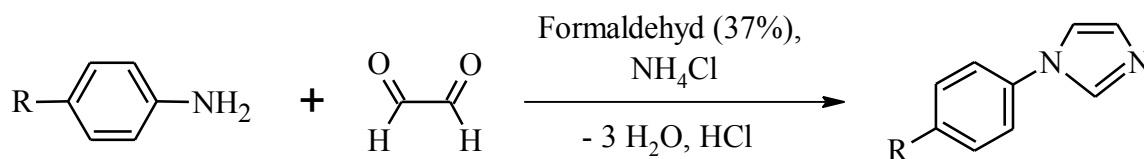
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.14 (CH₃); 20.41 (CH₂); 33.24 (CH₂); 39.68 (CH₃); 52.45 (CH₂); 121.84 (NCHCHN); 123.57 (NCHCHN); 133.14 (NCHN).

Bis-(1-*n*-butyl-3-methylimidazolium)-tetrachlorozinkat (MIL6)

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₃₀N₄Cl₄Zn (485,65 g/mol) *Ausbeute:* 12,5 g (58,48%)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.93 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.36 (b, 2H, CH₂); 1.86 (quint, 2H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂); 4.08 (s, 3H, CH₃); 4.30 (t, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 7.27 (b, 1H, NCHCHN); 7.37 (b, 1H, NCHCHN); 10.41 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 13.42 (CH₃); 19.46 (CH₂); 32.15 (CH₂); 38.70 (CH₃); 49.87 (CH₂); 121.51 (NCHCHN); 123.18 (NCHCHN); 132.41 (NCHN).

6.3.12 *Synthese von 1-Arylimidazolen*

A: R = H

D: R = CF₃

B: R = F

E: R = C(CH₃)₃C: R = OCH₃

- Reaktionsschema 11 -

Es wurden 0,1 mol eines Anilinderivats (R = H, F, OCH₃, C(CH₃)₃) bzw. 0,03 mol (für R = CF₃) mit derselben Stoffmenge einer 40%igen wässrigen Glyoxallösung versetzt und in 50 ml Methanol gelöst. Die Lösungen wurden bei Raumtemperatur gerührt, bis sich nach etwa einer Stunde ein farbiger Niederschlag bildete (für R = CF₃ nach sechs Tagen). Die Suspensionen wurden dann mit 400 ml Methanol (200 ml für R = CF₃) verdünnt, mit der doppelten Stoffmenge an Ammoniumchlorid und 37%iger Formaldehydlösung versetzt und für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach der anschließenden Zugabe von 14 ml Phosphorsäure (bzw. 5 ml für R = CF₃) wurden die Reaktionsmischungen für weitere vier bis sechs Stunden unter Rückfluss gerührt.

Nach erfolgter Reaktion wurden etwa 80% des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer entfernt, und durch die Zugabe von Eiswasser und einer 40%igen Kaliumhydroxidlösung konnte der pH-Wert auf jeweils 9 eingestellt werden. In allen fünf Versuchen ließ sich an der Eintropfstelle die Bildung eines weißen Niederschlages beobachten. Die Produkte wurden mit Methylenchlorid extrahiert, die organischen Phasen mit Wasser gewaschen und die vereinigten Phasen jeweils über Nacht mittels Magnesiumsulfat getrocknet. Abschließend wurde das Trocknungsmittel abfiltriert und das Lösungsmittel vollständig im Hochvakuum entfernt. Die Reinigung mittels Destillation im Hochvakuum ist für die weitere Umsetzung nicht zwingend erforderlich gewesen und nur in zwei Fällen durchgeführt worden (für R = H und F). Es konnten so in allen fünf Fällen die entsprechenden 1-Arylimidazole als gelbe ölige Flüssigkeiten bereitgestellt werden. ^[102]

1-Phenyl-1H-imidazol (A)

Summenformel (molare Masse): C₉H₈N₂ (144,17 g/mol) *Ausbeute:* 3,10 g (21,50%)

Siedepunkt: 138 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.16 (m, 1H, CH=CH); 7.23 (m, 1H, CH=CH); 7.31 - 7.47 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.80 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 118.14 (CH=CH); 121.40 (CH_{Ph}); 127.38 (CH_{Ph}); 129.79 (CH_{Ph}); 130.39 (CH=CH); 135.51 (NCHN); 137.32 (C_{Ph}).

1-(4-Fluorphenyl)-1H-imidazol (B)

Summenformel (molare Masse): C₉H₇FN₂ (162,16 g/mol) *Ausbeute:* 9,70 g (57,52%)

Siedepunkt: 145 °C

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.09 (m, 1H, CH=CH); 7.13 (m, 1H, CH=CH); 7.17 - 7.19 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.29 - 7.36 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.75 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 116.52(d, 2C, J_{CF} = 11.5 Hz, CH_{Ph}); 118.36 (CH=CH); 123.25 (d, 2C, J_{CF} = 4.3 Hz, CH_{Ph}); 130.31 (CH=CH); 133.45 (d, 1C, J_{CF} = 4.3 Hz, C_{Ph}); 135.56 (NCHN); 161.44 (d, 1C, J_{CF} = 123.0 Hz, C_F).

1-(4-Methoxyphenyl)-1H-imidazol (C)

Summenformel (molare Masse): C₁₀H₁₀N₂O (174,20 g/mol) *Ausbeute:* 9,50 g (45,45%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 3.81 (s, 3H, OCH₃); 6.92 - 6.97 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.15 - 7.16 (m, 2H, CH=CH); 7.23 - 7.29 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.72 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 55.58 (OCH₃); 114.89 (CH_{Ph}); 118.73 (CH=CH); 123.21 (CH_{Ph}); 130.10 (CH=CH); 130.75 (C_{Ph}); 135.87 (NCHN); 158.93 (C_{OMe}).

1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1H-imidazol (D)

Summenformel (molare Masse): C₁₀H₇F₃N₂ (212,17 g/mol) *Ausbeute:* 6,10 g (95,83%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.23 (m, 1H, CH=CH); 7.30 (m, 1H, CH=CH); 7.47 - 7.51 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.71 - 7.76 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.89 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 112.56 (CH=CH); 117.87 (CF₃); 121.31 (CH_{Ph}); 127.07 (d, 2C, J_{CF} = 23.5 Hz, CH_{Ph}); 129.95 (C_{Ph}CF₃); 131.12 (CH=CH); 135.41 (NCHN); 140.00 (C_{Ph}).

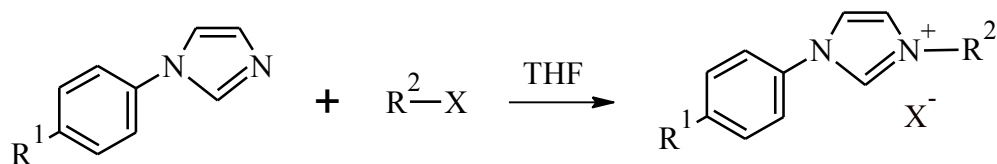
1-(4-tert.-butylphenyl)-1H-imidazol (E)

Summenformel (molare Masse): C₁₃H₁₆N₂ (200,28 g/mol) *Ausbeute:* 6,00g (36,99%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.31 (s, 9H, CH₃); 7.15 (m, 1H, CH=CH); 7.21 - 7.26 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.30 (m, 1H, CH=CH); 7.42 - 7.47 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.79 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 31.23 (CH₃); 34.57 (C); 118.27 (CH=CH); 121.17 (CH_{Ph}); 126.65 (CH_{Ph}); 130.19 (CH=CH); 134.87 (C_{Ph}); 135.60 (NCHN); 150.67 (C_{Ph}C(CH₃)₃).

6.3.13 Synthese von Aryl-Alkyl-substituierten Ionischen Flüssigkeiten (TAAILs)



A: $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$

B: $\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$

B1: $\text{R}^1 = \text{F}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{I}$

C: $\text{R}^1 = \text{OCH}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$

D: $\text{R}^1 = \text{CF}_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$

E: $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^2 = \text{C}_2\text{H}_5$, $\text{X} = \text{Br}$

E1: $\text{R}^1 = \text{C}(\text{CH}_3)_3$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$, $\text{X} = \text{I}$

- Reaktionsschema 12 -

Die zuvor bereitgestellten 1-Arylimidazole wurden nun zusammen mit 1,1 Äquivalenten (0,01 bis 0,03 mol) des jeweiligen Halogenalkans (Bromethan bzw. Methyljodid) in 15 ml THF gelöst und für etwa 70 Stunden im Autoklaven bei einer Reaktionstemperatur von 90 Stunden gerührt. Nach Beendigung der Reaktion und Abkühlen der Mischung auf Raumtemperatur, wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert, mit wenig THF gewaschen und abschließend im Hochvakuum getrocknet. Es konnten auf diese Weise die gewünschten Aryl-Alkyl-substituierten Ionischen Flüssigkeiten mit den entsprechenden Anionen, Bromid und Iodid, in Form gelber bis brauner Feststoffe erhalten werden. ^[102]

3-Ethyl-1-phenyl-1H-imidazoliumbromid (A)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{Br}$ (253,14 g/mol) *Ausbeute:* 2,86 g (61,28%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.61 (m, 3H, CH_3); 4.58 (m, 2H, CH_2); 7.44(m, 3H, $\text{CH}=\text{CH}$, CH_{Ph}); 7.74 - 7.86 (m, 4H, CH_{Ph}); 10.85 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 16.11 (CH_3); 45.94 (CH_2); 121.16 ($\text{CH}=\text{CH}$); 121.87 (CH_{Ph}); 123.52 (CH_{Ph}); 130.03 ($\text{CH}=\text{CH}$); 130.43 (CH_{Ph}); 134.27(C_{Ph}); 135.66 (NCHN).

MS (DEI): m/z (%) = 173 (2) [M^+]; 172 (32) [$M^+ - H$]; 144 (100) [$M^+ - C_2H_5$]; 77 (26) [$C_6H_5^+$].

3-Ethyl-1-(4-fluorphenyl)-1H-imidazoliumbromid (B)

Summenformel (molare Masse): $C_{11}H_{12}N_2BrF$ (271,13 g/mol) *Ausbeute:* 4,74 g (68,03%)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.62 (t, 3H, $J_{HH} = 7.0$ Hz, CH_3); 4.58 (q, 2H, $J_{HH} = 7.0$ Hz, CH_2); 7.16 - 7.23 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.74 - 7.78 (m, 4H, $CH=CH$, CH_{Ph}); 10.91 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 15.35 (CH_3); 45.44 (CH_2); 117.21 (d, 2C, $J_{CF} = 23.4$ Hz, CH_{Ph}); 120.73 ($CH=CH$); 122.43 ($CH=CH$); 123.94 (d, 2C, $J_{CF} = 8.9$ Hz, CH_{Ph}); 130.23 (C_{Ph}); 135.55 (NCHN); 162.71 (d, 1C, $J_{CF} = 252.5$ Hz, C_F).

MS (DEI): m/z (%) = 191 (30) [M^+]; 190 (21) [$M^+ - H$]; 176 (5) [$M^+ - CH$]; 162 (100) [$M^+ - C_2H_5$]; 95 (22) [$C_6H_4F^+$].

3-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-1H-imidazoliumbromid (C)

Summenformel (molare Masse): $C_{12}H_{15}N_2BrO$ (283,16 g/mol) *Ausbeute:* 6,75 g (81,11%)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.61 (m, 3H, CH_3); 3.79 (s, 3H, OCH_3); 4.57 (m, 2H, CH_2); 6.97 (d, 2H, $J_{HH} = 6.6$ Hz, CH_{Ph}); 7.65 (m, 4H, $CH=CH$, CH_{Ph}); 10.74 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 15.84 (CH_3); 45.75 (CH_2); 55.55 (OCH_3); 115.28 (CH_{Ph}); 120.99 ($CH=CH$); 122.61 ($CH=CH$); 123.35 (CH_{Ph}); 127.14 (C_{Ph}); 135.67 (NCHN); 160.39 (C_{OMe}).

MS (DEI): m/z (%) = 203 (6) [M^+]; 174 (100) [$M^+ - C_2H_5$]; 96 (22) [$M^+ - C_6H_4OCH_3$].

3-Ethyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1H-imidazoliumbromid (D)

Summenformel (molare Masse): C₁₂H₁₂N₂BrF₃ (321,14 g/mol) *Ausbeute:* 2,72g (35,00%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.64 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 4.59 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 7.73 (m, 1H, CH=CH); 7.80 (d, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 7.93 (m, 1H, CH=CH); 8.08 (d, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 11.22 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 15.27 (CH₃); 45.67 (CH₂); 120.36 (CH=CH); 122.13 (CH_{Ph}); 122.67 (CH=CH); 125.46 (CF₃); 127.07 (d, 2C, J_{CF} = 3.7 Hz, CH_{Ph}); 131.61 (C_{Ph}CF₃); 136.03 (NCHN); 136.61 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 241 (3) [M⁺]; 240 (5) [M⁺ - H]; 212 (100) [M⁺ - C₂H₅]; 193 (16) [M⁺ - C₂H₅ - F]; 185 (72) [M⁺ + H - 3F]; 158 (34) [M⁺ - CF₃ - CH₂]; 145 (43) [C₆H₄CF₃⁺].

3-Ethyl-1-(4-tert.-butylphenyl)-1H-imidazoliumbromid (E)

Summenformel (molare Masse): C₁₅H₂₁N₂Br (309,24 g/mol) *Ausbeute:* 1,40 g (41,82%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.29 (s, 9H, CH₃); 1.63 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 4.64 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 7.51 - 7.71 (m, 6 H, CH=CH, CH_{Ph}); 10.97 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 15.79 (CH₃); 31.10 (CH₃); 34.89 (C); 45.68 (CH₂); 120.53 (CH=CH); 121.43 (CH_{Ph}); 122.49 (CH=CH); 127.51 (CH_{Ph}); 131.93 (C_{Ph}); 135.78 (NCHN); 153.83 (C_{Ph}C(CH₃)₃).

MS (DEI): m/z (%) = 200 (50) [M⁺ - C₂H₅]; 185 (100) [M⁺ - C₂H₅ - CH₃]; 96 (24) [M⁺ - C₆H₄C(CH₃)₃].

3-Methyl-1-(4-fluorphenyl)-1H-imidazoliumiodid (B1)

Summenformel (molare Masse): C₁₀H₁₀N₂FI (304,10 g/mol) *Ausbeute:* 7,10 g (71,92%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 4.20 (s, 3H, CH₃); 7.17 - 7.23 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.70 - 7.82 (m, 4H, CH=CH, CH_{Ph}); 10.27 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 37.31 (CH₃); 117.27 (d, 2C, J_{CF} = 23.3 Hz, CH_{Ph}); 120.91 (CH=CH); 124.35 (CH=CH); 124.37 (d, 2C, J_{CF} = 8.8 Hz, CH_{Ph}); 130.19 (C_{Ph}); 135.61 (NCHN); 162.89 (d, 1C, J_{CF} = 245.9 Hz, C_F).

MS (DEI): m/z (%) = 177 (100) [M⁺]; 162 (35) [M⁺ - CH₃]; 95 (10) [C₆H₄F⁺]; 82 (4) [M⁺ - C₆H₄F].

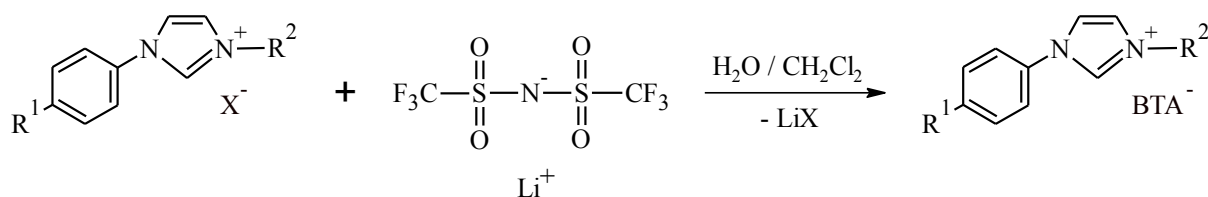
3-Methyl-1-(4-tert.-butylphenyl)-1H-imidazoliumiodid (E1)

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₉N₂I (342,22 g/mol) *Ausbeute:* 5,20 g (83,61%)

¹H-NMR (200 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 1.32 (s, 9H, CH₃); 3.93 (s, 3H, CH₃); 7.66 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.92 (t, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, CH=CH); 8.23 (t, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, CH=CH); 9.67 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 30.87 (CH₃); 34.58 (C); 36.06 (CH₃); 121.07 (CH=CH); 121.53 (CH_{Ph}); 124.31 (CH=CH); 126.91 (CH_{Ph}); 132.34 (C_{Ph}); 135.76 (NCHN); 152.56 (C_{Ph}C(CH₃)₃).

MS (DEI): m/z (%) = 215 (45) [M⁺]; 200 (15) [M⁺ - CH₃]; 118 (100) [C₆H₄C(CH₃)₂⁺].



A: R¹ = H, R² = C₂H₅, X = Br

B: R¹ = F, R² = C₂H₅, X = Br **B1:** R¹ = F, R² = CH₃, X = I

C: R¹ = OCH₃, R² = C₂H₅, X = Br

D: R¹ = CF₃, R² = C₂H₅, X = Br

E: R¹ = C(CH₃)₃, R² = C₂H₅, X = Br **E1:** R¹ = C(CH₃)₃, R² = CH₃, X = I

- Reaktionsschema 13 -

Da es sich bei allen bisher synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten um Feststoffe handelte, wurde versucht mittels Anionenaustausch den Schmelzpunkt zu erniedrigen. Hierzu wurde ein Äquivalent des zuvor bereitgestellten Feststoffes (0,01 bis 0,02 mol) mit 1,1 Äquivalenten an Lithium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid zusammen in einer entsprechenden Menge Wasser (15 bis 65 ml) gelöst. Nach 15 Minuten Rührzeit und der Bildung zweier Phasen, konnte durch Extraktion mit Methylenchlorid die organische Phase abgetrennt werden. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet, filtriert und anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es konnten so die Produkte in gelber bis dunkelbrauner Farbe gewonnen werden. In nahezu allen Fällen (außer für R¹ = C(CH₃)₃ und R² = C₂H₅) konnte der gewünschte flüssige Aggregatzustand bei Raumtemperatur erreicht werden. [102]

3-Ethyl-1-phenyl-1*H*-imidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (A)

Summenformel (molare Masse): C₁₃H₁₃N₃F₆O₄S₂ (453,38 g/mol) *Ausbeute:* 2,49 g (54,95%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.55 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 4.32 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 7.51 - 7.61 (m, 7H, CH=CH, CH_{Ph}); 8.97 (s, 1H, NCHN).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.91 (CH₃); 45.70 (CH₂); 116.53 (CH=CH); 121.73 (CH=CH); 122.05 (CH_{Ph}); 122.99 (CH_{Ph}); 130.48 (CH_{Ph}); 133.53 (C_{Ph}); 134.28 (NCHN).

^{19}F -NMR (188 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = -79.51 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 173 (2) [M^+]; 172 (32) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 144 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 77 (26) [C_6H_5^+].

3-Ethyl-1-(4-fluorphenyl)-1*H*-imidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (B)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{F}_7\text{O}_4\text{S}_2$ (471,37 g/mol) *Ausbeute:* 4,65 g (58,17%)

^1H -NMR (200 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 1.51 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 4.27 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 7.53 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, CH_{Ph}); 7.83 (dt, 2H, $J_{\text{HH}} = 4.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, CH_{Ph}); 8.02 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 8.25 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 9.73 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 14.69 (CH_3); 44.71 (CH_2); 116.43 (CF_3 BTA); 116.95 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 23.4$ Hz, CH_{Ph}); 121.745 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.85 ($\text{CH}=\text{CH}$); 124.50 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 9.1$ Hz, CH_{Ph}); 131.30 (C_{Ph}); 135.31 (NCHN); 162.20 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 245.7$ Hz, C_F).

^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = -79.19 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 191 (30) [M^+]; 190 (21) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 176 (5) [$\text{M}^+ - \text{CH}$]; 162 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 95 (22) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$].

3-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-1*H*-imidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (C)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_5\text{S}_2$ (483,41 g/mol) *Ausbeute:* 5,73 g (50,89 %)

^1H -NMR (200 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 1.46 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 3.80 (s, 3H, OCH_3); 4.22 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 7.15 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, CH_{Ph}); 7.65 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, CH_{Ph}); 7.96 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 8.17 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 9.63 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 14.90 (CH_3); 44.76 (CH_2); 55.81 (OCH_3); 115.22 (CH_{Ph}); 116.47 (CF_3_{BTA}); 121.52 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.85 ($\text{CH}=\text{CH}$); 123.59 (CH_{Ph}); 127.99 (C_{Ph}); 134.96 (NCHN); 160.10 (C_{OMe}).

^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = -79.17 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 203 (6) [M^+]; 174 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 96 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$].

3-Ethyl-1-(4-(trifluormethyl)phenyl)-1H-imidazolium-bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imid (D)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_3\text{F}_9\text{O}_4\text{S}_2$ (521,38 g/mol) *Ausbeute:* 1,99 g (47,36%)

^1H -NMR (200 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 1.52 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 4.30 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 8.00 - 8.16 (m, 5H, $\text{CH}=\text{CH}$, CH_{Ph}); 8.40 (t, 1H, 1.8 Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 9.90 (s, 1H, NCHN).

^{13}C -NMR (50 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 14.65 (CH_3); 44.91 (CH_2); 116.26 (CF_3 , CF_3_{BTA}); 121.07 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.69 (CH_{Ph}); 123.19 ($\text{CH}=\text{CH}$); 127.35 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 3.7$ Hz, CH_{Ph}); 130.16 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{CF}_3$); 135.69 (NCHN); 137.85 (C_{Ph}).

^{19}F -NMR (188 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = -61.74 (s, F, CF_3); -79.23 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 241 (3) [M^+]; 240 (5) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 212 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 193 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{F}$]; 185 (72) [$\text{M}^+ + \text{H} - 3\text{F}$]; 158 (34) [$\text{M}^+ - \text{CF}_3 - \text{CH}_2$]; 145 (43) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3^+$].

3-Ethyl-1-(4-tert.-butylphenyl)-1H-imidazolium-bis-(trifluoromethylsulfonyl)-imid (E)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (509,49 g/mol) *Ausbeute:* 1,11 g (50,32%)

Schmelzpunkt: 55 °C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.32 (s, 9H, CH_3); 1.58 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 4.36 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 7.42 - 7.57 (m, 6 H, $\text{CH}=\text{CH}$, CH_{Ph}); 9.01 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 15.08 (CH_3); 31.08 (CH_3); 34.94 (C); 45.79 (CH_2); 116.59 (CF_3_{BTA}); 121.80 (CH_{Ph}); 122.78 ($\text{CH}=\text{CH}$); 122.97 ($\text{CH}=\text{CH}$); 127.53 (CH_{Ph}); 131.77 (C_{Ph}); 133.74 (NCHN); 154.36 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = -79.41 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 200 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 185 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CH}_3$]; 96 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_3$].

3-Methyl-1-(4-fluorphenyl)-1H-imidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (B1)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{F}_7\text{O}_4\text{S}_2$ (457,34 g/mol) *Ausbeute:* 5,41 g (59,62%)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 4.20 (s, 3H, CH_3); 7.17 - 7.23 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.70 - 7.82 (m, 4H, $\text{CH}=\text{CH}$, CH_{Ph}); 10.27 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 37.31 (CH_3); 117.27 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 23.3$ Hz, CH_{Ph}); 120.91 ($\text{CH}=\text{CH}$); 124.35 ($\text{CH}=\text{CH}$); 124.37 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}); 130.19 (C_{Ph}); 135.61 (NCHN); 162.89 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 245.9$ Hz, C_F).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = -79.28 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 177 (100) [M^+]; 162 (35) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 95 (10) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$]; 82 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{F}$].

3-Methyl-1-(4-tert.-butylphenyl)-1H-imidazolium-bis-(trifluormethylsulfonyl)-imid (E1)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{F}_6\text{O}_4\text{S}_2$ (495,46 g/mol) *Ausbeute:* 3,12 g (43,01%)

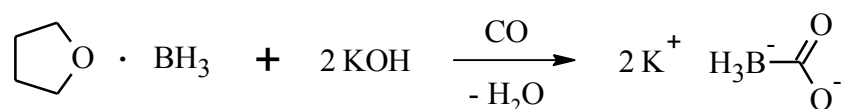
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 1.32 (s, 9H, CH_3); 3.93 (s, 3H, CH_3); 7.66 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.92 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 8.23 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{CH}=\text{CH}$); 9.67 (s, 1H, NCHN).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = 30.87 (CH_3); 34.58 (C); 36.06 (CH_3); 116.27 (CF_3_{BTA}); 121.07 ($\text{CH}=\text{CH}$); 121.53 (CH_{Ph}); 124.31 ($\text{CH}=\text{CH}$); 126.91 (CH_{Ph}); 132.34 (C_{Ph}); 135.76 (NCHN); 152.56 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188 MHz, DMSO, 298 K): δ (ppm) = -79.15 (s, F, CF_3).

MS (DEI): m/z (%) = 215 (45) [M^+]; 200 (15) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 118 (100) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$].

6.3.14 Synthese von Kaliumboranocarbonat



- Reaktionsschema 14 -

Zunächst wurden 40 ml des Boran-THF-Komplexes (40 mmol) in einen Kolben gegeben. Über ein Gaseinleitungsrohr erfolgte über einen Zeitraum von zwei Stunden die kontinuierliche Einleitung von Kohlenstoffmonoxid ($p_{\text{CO}} = 4$ bar) in die Boranlösung. Das sich im Laufe der Reaktion bildende Gas wurde über zwei hintereinander geschaltete Gaswaschflaschen in eine Lösung von jeweils 4,4 g Kaliumhydroxid in 200 ml absolutem Ethanol bei einer Temperatur von -78 °C eingeleitet. Nach Beendigung der Reaktion wurde die weiße Suspension, die sich in den Gaswaschflaschen gebildet hat, langsam auf Raumtemperatur erwärmt und danach noch eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Der Niederschlag wurde über eine G3-Fritte filtriert, zunächst dreimal mit je 25 ml gekühltem Ethanol und danach dreimal mit jeweils 25 ml Diethylether gewaschen. Letztendlich wurde das weiße Produkt noch für drei Stunden im Vakuum getrocknet und es konnte so das gewünschte Produkt in reiner Form als weißes Pulver erhalten werden. ^[107]

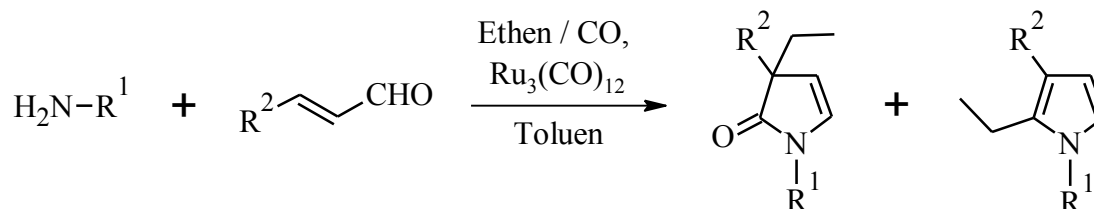
Summenformel (molare Masse): $\text{CH}_3\text{BO}_2\text{K}_2$ (136,04 g/mol) *Ausbeute:* 2,25 g (41,35%)

^1H -NMR (200 MHz, D_2O , 298 K): δ (ppm) = 0.88 (q, $^1J_{\text{H,B}} = 80$ Hz; spt, $^1J_{\text{H,B}} = 27$ Hz, BH_3CO_2).

^{13}C -NMR (50 MHz, D_2O , 298 K): δ (ppm) = 215.04 (q, $^1J_{\text{C,B}} = 64$ Hz, BH_3CO_2).

6.4 Katalytische Reaktionen

6.4.1 Kombinatorische 4-Komponenten-Katalyse α,β -ungesättigter Aldehyde mit primären Aminen (4aa-5gh)



- Katalyseschema 1 -

Es wurden jeweils 1 mmol eines primären Amins mit 1 mmol eines α,β -ungesättigten Aldehyds sowie 19,18 mg (0,03 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl zusammen mit 1,5 ml getrockneten Toluol in jeden der 56 kleinen Autoklaven gegeben. Diese wurden dann in den Automaten positioniert und es folgte die Sekurierung der gesamten Apparatur. Anschließend wurden 8 bar Ethen sowie 12 bar CO in die Autoklaven eingeleitet und es erfolgte die Reaktion bei 140 °C für 16 Stunden unter Schütteln.

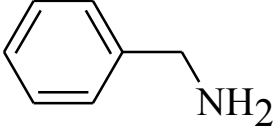
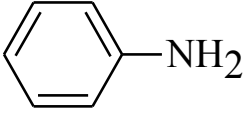
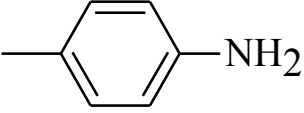
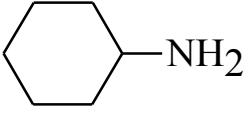
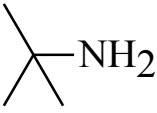
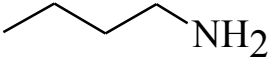
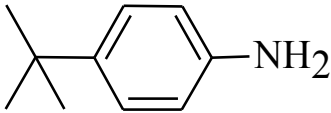
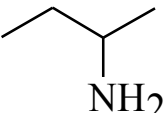
Nach Beendigung der Katalysen wurden die einzelnen roten Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt und für eine erste orientierende Untersuchung zur ^1H -NMR Analyse abgegeben, nachdem das Lösungsmittel mittels Kälte destillation entfernt wurde.

Durch die Auswertung der so erhaltenen Spektren konnte eine erste Einschätzung erfolgen, welche Katalysen erfolgreich abliefen und damit für die nun anschließende säulenchromatographische Trennung relevant waren.

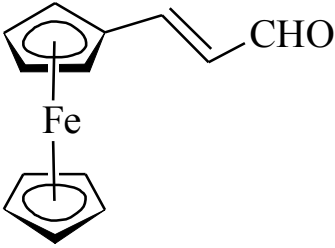
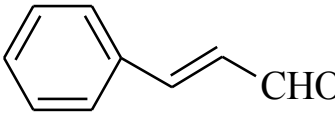
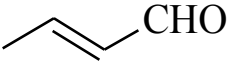
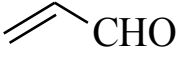
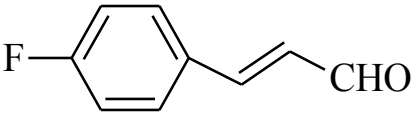
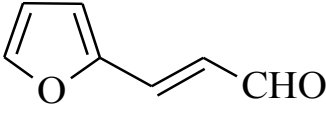
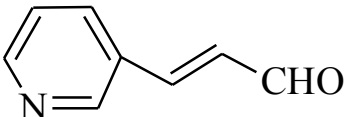
Hierzu wurde das Produktgemisch auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei nacheinander ein Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz. Das jeweilige Lösungsmittel, mit dem das entsprechende Produkt erhalten werden konnte, wird in der folgenden Auswertung genannt.

Die folgende Tabellen geben eine Übersicht über die eingesetzten primären Amine und α,β -ungesättigten Aldehyde die in der Multireaktorstation miteinander kombiniert wurden. ^[58]

Übersicht der eingesetzten primären Amine:

<u>Amin A</u> Benzylamin		M = 107,15 g/mol m = 107 mg
<u>Amin B</u> Anilin		M = 93,13 g/mol m = 93 mg
<u>Amin C</u> <i>p</i> -Toluidin		M = 107,16 g/mol m = 107 mg
<u>Amin D</u> Cyclohexylamin		M = 99,17 g/mol m = 99 mg
<u>Amin E</u> <i>tert.</i> -Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 73 mg
<u>Amin F</u> 1-Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 73 mg
<u>Amin G</u> <i>para-tert.</i> -Butylanilin		M = 149,23 g/mol m = 149 mg
<u>Amin H</u> (±)-2-Butylamin		M = 73,14 g/mol m = 73 mg

Übersicht der eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyde:

<u>Aldehyd 1</u> 3-Ferrocenylpropenal		M = 240,08 g/mol m = 240 mg
<u>Aldehyd2</u> <i>trans</i> -Zimtaldehyd		M = 132,16 g/mol m = 132 mg
<u>Aldehyd3</u> Crotonaldehyd		M = 70,09 g/mol m = 70 mg
<u>Aldehyd4</u> Acrolein		M = 56,06 g/mol m = 56 mg
<u>Aldehyd5</u> <i>trans</i> -4-Fluorzimtaldehyd		M = 150,15 g/mol m = 150 mg
<u>Aldehyd6</u> 3-(2-Furyl)-acrolein		M = 122,12 g/mol m = 122 mg
<u>Aldehyd7</u> <i>trans</i> -3-(3-Pyridyl)-acrolein		M = 133,15 g/mol m = 133 mg

***N*-Benzyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ga)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₁₈N₂O (278,34 g/mol) *Ausbeute:* 163 mg (58,56%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.81 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.05 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.59 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 15.2 Hz, J_{HH} = 53.9 Hz, CH₂Ph); 5.64 (d, 1H, J_{HH} = 5.2 Hz, =CH); 6.49 (d, 1H, J_{HH} = 5.2 Hz, =CH); 7.17 - 7.30 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.91 - 8.60 (m, 4H, CH_{Py}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.17 (CH₃); 31.49 (CH₂); 45.84 (CH₂Ph); 56.69 (C); 112.02 (=CH); 123.49 (CH_{Py}); 127.77 (=CH); 128.33 (CH_{Ph}); 128.70 (CH_{Ph}); 131.86 (CH_{Ph}); 134.54 (CH_{Py}); 135.72 (C_{Ph}); 136.40 (C_{Py}); 148.29 (CH_{Py}); 148.41 (CH_{Py}); 178.87 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 278 (25) [M⁺]; 249 (25) [M⁺ - C₂H₅]; 221 (2) [M⁺ - C₂H₅ - CO]; 91 (100) [C₇H₇⁺]; 77 (7) [C₆H₅⁺].

HRMS (EI): berechnet 278.14191; gefunden 278.14185, Δ = 0.06 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2967 w; 2932 w; 2874 w; 1670 m (C=O); 1420 m; 1261 m; 1026 m; 806 m; 748 s; 698 vs.

***N*-Benzyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5ga)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₁₈N₂ (262,34 g/mol) *Ausbeute:* 91 mg (34,69%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 40:60)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.15 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.65 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 5.10 (s, 2H, CH₂Ph); 6.31 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.64 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.03 - 7.33 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.25 - 8.67 (m, 4H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 15.12 (CH_3); 17.91 (CH_2); 50.49 (CH_2Ph); 107.87 ($=\text{CH}$); 121.27 (C); 126.40 ($=\text{CH}$); 127.55 (CH_{Py}); 127.85 (CH_{Ph}); 128.34 (CH_{Ph}); 128.79 (CH_{Ph}); 132.00 (C); 133.56 (C_{Py}); 134.74 (C_{Ph}); 138.13 (CH_{Py}); 146.36 (CH_{Py}); 148.91 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 262 (100) [M^+]; 247 (50) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 234 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4$]; 91 (47) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 262.14700; gefunden 262.14649, $\Delta = 0.51$ mmu.

***N*-Phenyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gb)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ (264,31 g/mol) *Ausbeute:* 146 mg (55,24%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.11 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 5.84 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $=\text{CH}$); 7.04 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, $=\text{CH}$); 7.28 - 7.47 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.28 - 7.47 (m, 1H, CH_{Py}); 7.96 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 8.48 (m, 1H, CH_{Py}); 8.66 (m, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.13 (CH_3); 31.85 (CH_2); 57.47 (C); 112.72 ($=\text{CH}$); 121.52 (CH_{Ph}); 123.54 (CH_{Py}); 125.97 (CH_{Ph}); 129.17 (CH_{Ph}); 132.32 ($=\text{CH}$); 134.61 (CH_{Py}); 136.67 (C_{Ph}); 140.16 (C_{Py}); 148.24 (CH_{Py}); 148.51 (CH_{Py}); 177.47 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 264 (91) [M^+]; 235 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 77 (19) [C_6H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 264.12626; gefunden 264.12627, $\Delta = 0.01$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963 vw; 2928 vw; 1705 w ($\text{C}=\text{O}$); 1597 m; 1497 s; 1385 m; 1026 m; 806 m; 752 s; 691 vs.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gb)**

Summenformel (molare Masse): C₁₇H₁₆N₂ (248,31 g/mol) *Ausbeute:* 111 mg (44,70%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 50:50)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.86 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 2.72 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.37 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.77 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.32 - 7.53 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.70 (m, 2H, CH_{Py}); 8.41 (m, 1H, CH_{Py}); 8.66 (m, 1H, CH_{Py}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.10 (CH₃); 18.08 (CH₂); 108.57 (=CH); 122.21 (C); 126.63 (CH_{Ph}); 127.72 (=CH); 128.81 (CH_{Py}); 129.19 (CH_{Ph}); 129.82 (C); 130.86 (CH_{Ph}); 132.49 (C_{Py}); 135.00 (CH_{Py}); 140.10 (C_{Ph}); 146.61 (CH_{Py}); 149.14 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 248 (100) [M⁺]; 233 (47) [M⁺ - CH₃]; 77 (7) [C₆H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 248.13135; gefunden 248.13104, Δ = 0.31 mmu.

***N*-para-Tolyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gc)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₁₈N₂O (278,34 g/mol) *Ausbeute:* 98 mg (35,21%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 2.10 (m, 2H, CH₂); 2.32 (s, 3H, CH₃); 5.82 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.99 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.17 (d, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 7.31 (d, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 7.56 (m, 1H, CH_{Py}); 7.96 (dt, 1H, J_{HH} = 2.0 Hz, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Py}); 8.50 (m, 1H, CH_{Py}); 8.66 (m, 1H, CH_{Py}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.15 (CH₃); 20.93 (CH₃); 31.86 (CH₂); 57.41 (C); 112.50 (=CH); 121.60 (CH_{Ph}); 123.53 (CH_{Py}); 129.71 (CH_{Ph}); 132.08 (C_{Ph}); 132.58 (=CH); 134.18 (C_{Ph}); 134.61 (CH_{Py}); 135.86 (C_{Py}); 148.33 (CH_{Py}); 148.53 (CH_{Py}); 177.47 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 278 (100) [M⁺]; 249 (87) [M⁺ - C₂H₅]; 221 (15) [M⁺ - C₂H₅ - CO]; 91 (10) [C₇H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 278.14191; gefunden 278.14141, $\Delta = 0.50$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2955 w; 2920 m; 2851 w; 1709 s (C=O); 1512 vs; 1385 s; 1026 s; 810 vs; 714 vs.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gc)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2$ (262,34 g/mol) *Ausbeute:* 142 mg (54,13%)

Eluent: Dichlormethan

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.41 (s, 3H, CH_3); 2.70 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.35 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 6.73 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 7.03 - 7.38 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.72 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 8.34 - 8.71 (m, 3H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.68 (CH_3); 18.08 (CH_2); 21.10 (CH_3); 108.31 (=CH); 118.64 (C); 120.82 (=CH); 122.26 (CH_{Py}); 123.27 (C); 126.46 (CH_{Ph}); 129.74 (CH_{Ph}); 130.27 (C_{Py}); 132.63 (C_{Ph}); 134.94 (C_{Ph}); 137.66 (CH_{Py}); 146.51 (CH_{Py}); 149.08 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 262 (100) [M^+]; 247 (53) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 91 (4) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 262.14700; gefunden 262.14701, $\Delta = 0.01$ mmu.

***N*-Cyclohexyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gd)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (270,36 g/mol) *Ausbeute:* 146 mg (54,00%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.72 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.24 - 1.75 (m, 10H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.92 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.83 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.54 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 6.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 7.19 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 7.81 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 8.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, CH_{Py}); 8.68 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.57 (CH_3); 24.86 (CH_2Cy); 25.03 (CH_2Cy); 31.33 (CH_2Cy); 31.66 (CH_2); 50.25 (C); 56.67 (CH_{Cy}); 111.33 (=CH); 123.04 (CH_{Py}); 129.08 (=CH); 134.13 (CH_{Py}); 135.67 (C_{Py}); 147.79 (CH_{Py}); 177.97 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 270 (100) [M^+]; 255 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 241 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 188 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$]; 84 (10) [$\text{C}_6\text{H}_{12}^+$].

HRMS (EI): berechnet 270.17321; gefunden 270.17314, $\Delta = 0.07$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2932 m; 2855 w; 1686 vs (C=O); 1605 m; 1381 s; 1254 s; 1196 m; 1138 m; 810 m; 694 vs.

***N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gd)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2$ (254,36 g/mol) *Ausbeute:* 52 mg (20,44%)

Eluent: Dichlormethan

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.12 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_3); 1.30 - 2.03 (m, 10H, CH_2Cy); 2.70 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2); 3.83 (m, 1H, CH_{Cy}); 6.25 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 6.72 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 7.23 (m, 1H, CH_{Py}); 7.63 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 8.39 (m, 1H, CH_{Py}); 8.63 (m, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 15.59 (CH_3); 17.78 (CH_2); 25.44 (CH_2Cy); 26.09 (CH_2Cy); 34.94 (CH_2Cy); 55.13 (CH_{Cy}); 107.55 (=CH); 116.49 (=CH); 117.11 (C); 123.18 (CH_{Py}); 128.74 (C); 133.47 (C_{Py}); 134.89 (CH_{Py}); 146.16 (CH_{Py}); 149.04 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 254 (100) [M^+]; 239 (13) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 156 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{14}$]; 29 (18) [C_2H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 254.17830; gefunden 254.17875, $\Delta = 0.45$ mmu.

***N*-Benzyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4aa)**

Summenformel (molare Masse): C₂₃H₂₃NOFe (385,27 g/mol) *Ausbeute:* 253 mg (65,67%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.74 (t, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.16 (t, 1H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₃); 1.83 (q, 1.3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.23 (q, 0.6H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.01 (s, 5H, FeCp); 4.09 - 4.47 (m, 4H, FeCpR); 4.65 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 14.8 Hz, J_{HH} = 51.3 Hz, CH₂Ph); 5.45 (d, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.44 (d, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 7.28 - 7.31 (m, 5H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.22 (CH₃); 9.82 (CH₃); 29.64 (CH₂); 32.89 (CH₂); 43.52 (CH₂Ph); 45.58 (CH₂Ph); 54.22 (C); 65.80 (FeCpR); 66.53 (FeCpR); 67.17 (FeCpR); 67.77 (FeCpR); 68.46 (FeCp); 87.94 (CpR); 113.73 (=CH); 127.74 (=CH); 128.10 (CH_{Ph}); 128.75 (CH_{Ph}); 130.23 (CH_{Ph}); 136.74 (C_{Ph}); 179.18 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 385 (100) [M⁺]; 356 (50) [M⁺ - C₂H₅]; 265 (21) [M⁺ - C₉H₁₂]; 91 (30) [C₇H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 383.11759; gefunden 383.11679, Δ = 0.80 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3090 w; 2967 w; 2932 w; 2874 w; 2021 m; 1952 m; 1694 s (C=O); 1605 m; 1354 s; 1103 s; 999 s; 818 vs; 698 vs.

***N*-Benzyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5aa)**

Summenformel (molare Masse): C₂₃H₂₃NFe (369,27 g/mol) *Ausbeute:* 110 mg (29,79%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.12 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.68 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.07 (s, 5H, FeCp); 4.18 (pt, 2H, J_{HH} = 1.8 Hz, FeCpR); 4.43 (pt, 2H, J_{HH} = 1.8 Hz, FeCpR); 5.04 (s, 2H, CH₂Ph); 6.30 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.54 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.99 - 7.31 (m, 5H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.88 (CH_3); 18.10 (CH_2); 50.23 (CH_2Ph); 66.74 (FeCpR); 67.24 (FeCpR); 69.12 (FeCp); 83.22 (CpR); 108.02 (=CH); 117.08 (C); 120.17 (=CH); 126.21 (CH_{Ph}); 127.28 (CH_{Ph}); 128.65 (CH_{Ph}); 130.97 (C); 138.75 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 369 (100) [M^+]; 354 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 278 (9) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$]; 263 (22) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{10}$]; 91 (22) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 367.12267; gefunden 367.12247, $\Delta = 0.20$ mmu.

***N*-Benzyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ba)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}$ (277,36 g/mol) *Ausbeute:* 117 mg (42,18%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.81 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.05 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.59 (AB-Spinsystem, 2H, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 30.9$ Hz, CH_2Ph); 5.62 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, =CH); 6.44 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, =CH); 7.22 - 7.50 (m, 10H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.28 (CH_3); 31.36 (CH_2); 45.69 (CH_2Ph); 58.36 (C); 113.55 (=CH); 126.73 (=CH); 127.76 - 130.96 (CH_{Ph}); 136.73 (C_{Ph}); 139.91 (C_{Ph}); 179.56 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 277 (100) [M^+]; 248 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 186 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$]; 158 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_4$]; 91 (66) [C_7H_7^+].

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963 w; 2920 m; 2851 w; 1686 s (C=O); 1605 w; 1447 m; 1393 m; 1357 m; 1258 m; 1076 m; 1030 m; 756 vs; 694 vs.

***N*-Benzyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5ba)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ (261,36 g/mol) *Ausbeute:* 131 mg (50,12%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 60:40)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.14 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.68 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 5.10 (s, 2H, CH_2Ph); 6.32 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 6.62 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 7.03 - 7.41 (m, 10H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 15.16 (CH_3); 17.91 (CH_2); 50.37 (CH_2Ph); 108.05 (=CH); 120.63 (=CH); 125.16 (C); 126.39 - 128.70 (CH_{Ph}); 131.26 (C); 137.57 (C_{Ph}); 138.48 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 261 (100) [M^+]; 246 (22) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 91 (23) [C_7H_7^+].

***N*-Benzyl-3-ethyl-3-methyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ca)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}$ (215,29 g/mol) *Ausbeute:* 47 mg (21,83%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 50:50)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.75 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.19 (s, 3H, CH_3); 1.63 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.60 (AB-Spinsystem, 2H, $J_{\text{HH}} = 15.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 20.1$ Hz, CH_2Ph); 5.24 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 6.29 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 7.18 - 7.32 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.09 (CH_3); 23.75 (CH_3); 38.75 (CH_2); 45.48 (CH_2Ph); 68.15 (C); 115.46 (=CH); 126.31 (=CH); 127.67 (CH_{Ph}); 128.71 (CH_{Ph}); 130.84 (CH_{Ph}); 137.02 (C_{Ph}); 177.47 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 215 (100) [M^+]; 186 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 149 (38) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_6$]; 91 (72) [C_7H_7^+]; 65 (8) [C_5H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 215.13101; gefunden 215.13078, $\Delta = 0.23$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 w; 2928 m; 2859 w; 1705 vs (C=O); 1454 s; 1396 m; 1273 s; 1072 m; 698 vs.

N-Benzyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5ca)

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₇N (199,29 g/mol) *Ausbeute:* 100 mg (50,18%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.01 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.10 (s, 3H, CH₃); 2.52 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 5.03 (s, 2H, CH₂Ph); 6.01 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.53 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.01 - 7.38 (m, 5H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.31 (CH₃); 14.55 (CH₃); 17.43 (CH₂); 50.37 (CH₂Ph); 108.71 (=CH); 114.63 (C); 119.32 (=CH); 126.32 (CH_{Ph}); 126.67 (C); 127.16 (CH_{Ph}); 128.56 (CH_{Ph}); 130.94 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 199 (52) [M⁺]; 184 (62) [M⁺ - CH₃]; 91 (100) [C₇H₇⁺]; 65 (13) [C₅H₅⁺].

HRMS (EI): berechnet 199.13610; gefunden 199.13673, Δ = 0.63 mmu.

N-Benzyl-3-ethyl-3-para-fluorphenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ea)

Summenformel (molare Masse): C₁₉H₁₈NFO (295,34 g/mol) *Ausbeute:* 193 mg (65,35%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.74 (t, 2.25H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.10 (t, 0.75H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 1.94 (q, 1.5H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 2.16 (q, 0.5H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.52 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 15.0 Hz, J_{HH} = 85.1 Hz, CH₂Ph); 5.54 (d, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.39 (d, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.91 - 7.39 (m, 9H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.27 (CH₃); 9.86 (CH₃); 29.71 (CH₂); 31.62 (CH₂); 43.62 (CH₂Ph); 45.77 (CH₂Ph); 57.78 (C); 113.28 (=CH); 115.31 (CH_{Ph}); 127.77 (CH_{Ph}); 128.80 (CH_{Ph}); 128.29 (CH_{Ph}); 131.27 (=CH); 135.63 (d, 1C, J_{CF} = 2.55 Hz, C_{Ph}); 136.65 (CH_{Ph}); 138.42 (C_{Ph}); 161.96 (d, 1C, J_{CF} = 244.20, C_F); 179.54 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 295 (100) [M⁺]; 280 (4) [M⁺ - CH₃]; 266 (49) [M⁺ - C₂H₅]; 204 (3) [M⁺ - C₇H₇]; 91 (62) [C₇H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 295.13724; gefunden 295.13726, $\Delta = 0.02$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2967 w; 2932 w; 1967 w; 1682 s (C=O); 1601 s; 1508 vs; 1393 m; 1358 s; 1227 vs; 1157 s; 1076 m; 833 vs; 729 vs; 698 vs.

***N*-Benzyl-2-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-pyrrol (5ea)**

Summenformel (molare Masse): C₁₉H₁₈NF (279,35 g/mol) *Ausbeute:* 78 mg (27,92%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.12 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.65 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 5.10 (s, 2H, CH₂Ph); 6.26 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.61 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.00 - 7.36 (m, 9H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.10 (CH₃); 16.82 (CH₂); 49.42 (CH₂Ph); 107.00 (=CH); 114.83 (CH_{Ph}); 119.64 (=CH); 125.40 (CH_{Ph}); 126.43 (CH_{Ph}); 127.72 (CH_{Ph}); 128.25 (C); 129.42 (C); 130.11 (C_{Ph}); 132.60 (CH_{Ph}); 137.39 (C_{Ph}); 159.25 (C_F).

MS (DEI): m/z (%) = 279 (100) [M⁺]; 264 (22) [M⁺ - CH₃]; 188 (6) [M⁺ - C₇H₇]; 91 (95) [C₇H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 279.14233; gefunden 279.14283, $\Delta = 0.50$ mmu.

***N*-Benzyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4fa)**

Summenformel (molare Masse): C₁₇H₁₇NO₂ (267,32 g/mol) *Ausbeute:* 151 mg (56,49%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.84 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.16 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 2.06 (q, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.23 (q, 1H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.52 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HH} = 36.6 Hz, CH₂Ph); 5.46 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.19 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.30 (dd, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 3.3 Hz, =CH); 6.41 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.21 - 7.32 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.35 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, =CH).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.46 (CH_3); 9.45 (CH_3); 28.18 (CH_2); 29.31 (CH_2); 43.20 (CH_2Ph); 45.35 (CH_2Ph); 55.17 (C); 57.99 (C); 105.61 ($=\text{CH}$); 109.83 ($=\text{CH}$); 111.30 ($=\text{CH}$); 125.95 ($=\text{CH}$); 127.09 (CH_{Ph}); 127.39 (CH_{Ph}); 128.36 (CH_{Ph}); 131.48 (C_{Ph}); 141.79 ($=\text{CH}$); 152.18 ($=\text{C}$); 177.19 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 267 (100) [M^+]; 238 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 200 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{O}$]; 176 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$]; 91 (52) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 267.12593; gefunden 267.12572, $\Delta = 0.21$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2970 w; 2932 w; 2878 w; 2361 w; 2021 m; 1952 m; 1667 s ($\text{C}=\text{O}$); 1605 m; 1497s; 1454 s; 1354 s; 1258 m; 1076 m; 1011 s; 729 vs; 689 vs.

***N*-Benzyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fa)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$ (251,32 g/mol) *Ausbeute:* 109 mg (43,37%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.11 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_3); 2.78 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2); 5.08 (s, 2H, CH_2Ph); 6.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.43 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 6.43 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.60 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 7.03 - 7.33 (m, 5H, CH_{Ph}); 7.38 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.02 (CH_3); 18.14 (CH_2); 49.94 (CH_2Ph); 102.03 ($=\text{CH}$); 105.79 ($=\text{CH}$); 110.58 (C); 120.58 ($=\text{CH}$); 125.97 (CH_{Ph}); 127.11 (CH_{Ph}); 128.40 (CH_{Ph}); 131.39 (C); 137.98 (C_{Ph}); 139.44 ($=\text{CH}$); 151.78 ($=\text{C}$).

MS (DEI): m/z (%) = 251 (100) [M^+]; 236 (38) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 160 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7$]; 91 (73) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 251.13101; gefunden 251.13106, $\Delta = 0.05$ mmu.

***N*-Phenyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ab)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₁NOFe (371,41 g/mol) *Ausbeute:* 166 mg (44,69%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.80 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.86 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 4.05 (s, 5H, FeCp); 4.11 - 4.55 (m, 4H, FeCpR); 5.66 (d, 1H, J_{HH} = 5.2 Hz, =CH); 6.99 (d, 1H, J_{HH} = 5.2 Hz, =CH); 7.10 - 7.58 (m, 5H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.26 (CH₃); 32.69 (CH₂); 54.13 (C); 65.37 (FeCpR); 67.30 (FeCpR); 67.54 (FeCp); 86.50 (CpR); 113.43 (=CH); 120.30 (=CH); 124.53 (CH_{Ph}); 128.23 (CH_{Ph}); 129.64 (CH_{Ph}); 135.99 (C_{Ph}); 176.80 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 371 (100) [M⁺]; 342 (58) [M⁺ - C₂H₅]; 314 (6) [M⁺ - C₂H₅ - CO]; 121 (6) [FeC₅H₅⁺]; 77 (7) [C₆H₅⁺].

HRMS (EI): berechnet 369.10194; gefunden 369.10251, Δ = 0.57 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2955 m; 2924 vs; 2855 m; 1717 s (C=O); 1701 s; 1597 m; 1501 s; 1458 m; 1385 m; 1273 s; 1211 m; 1072 m; 741 vs; 691 vs.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5ab)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₁NFe (355,41 g/mol) *Ausbeute:* 188 mg (52,90%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.98 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 2.74 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 4.13 (s, 5H, FeCp); 4.22 (pt, 2H, J_{HH} = 1.8 Hz, FeCpR); 4.46 (pt, 2H, J_{HH} = 1.8 Hz, FeCpR); 6.38 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.68 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.32 - 7.50 (m, 5H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.67 (CH₃); 18.18 (CH₂); 67.13 (FeCpR); 67.32 (FeCpR); 69.13 (FeCp); 83.01 (CpR); 109.06 (=CH); 117.75 (C); 121.05 (=CH); 126.41 (CH_{Ph}); 127.14 (CH_{Ph}); 129.00 (CH_{Ph}); 131.56 (C); 140.54 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 355 (100) [M^+]; 340 (14) [$M^+ - CH_3$]; 170 (10) [$M^+ - C_{10}H_9Fe$].

HRMS (EI): berechnet 353.10702; gefunden 353.10452, $\Delta = 2.50$ mmu.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bb)**

Summenformel (molare Masse): $C_{18}H_{17}N$ (247,33 g/mol) *Ausbeute:* 140 mg (56,60%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.92 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.78 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.39 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 6.76 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.35 - 7.50 (m, 10H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 14.28 (CH_3); 17.74 (CH_2); 108.49 (=CH); 121.29 (=CH); 122.31 (CH_{Ph}); 125.07 (CH_{Ph}); 126.25 (C); 127.07 (CH_{Ph}); 127.78 (C); 127.98 (CH_{Ph}); 128.75 (CH_{Ph}); 131.42 (CH_{Ph}); 137.05 (C_{Ph}); 140.23 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 247 (100) [M^+]; 232 (83) [$M^+ - CH_3$]; 141 (5) [$M^+ - C_8H_{10}$]; 91 (15) [$C_7H_7^+$]; 77 (22) [$C_6H_5^+$].

HRMS (EI): berechnet 247.13610; gefunden 247.13522, $\Delta = 0.88$ mmu.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5cb)**

Summenformel (molare Masse): $C_{13}H_{15}N$ (185,26 g/mol) *Ausbeute:* 106 mg (57,22%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.96 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.12 (s, 3H, CH_3); 2.56 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.08 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 6.64 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.26 - 7.47 (m, 5H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 11.31 (CH_3); 14.47 (CH_3); 17.61 (CH_2); 109.76 ($=\text{CH}$); 115.48 (C); 120.16 ($=\text{CH}$); 126.11 (CH_{Ph}); 126.81 (CH_{Ph}); 128.94 (CH_{Ph}); 131.49 (C); 140.84 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 185 (78) [M^+]; 170 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 77 (15) [C_6H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 185.12045; gefunden 185.11962, $\Delta = 0.83$ mmu.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-pyrrol (5eb)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NF}$ (265,32 g/mol) *Ausbeute:* 150 mg (56,54%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.72 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.32 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 6.74 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 7.01 - 7.43 (m, 9H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.57 (CH_3); 18.00 (CH_2); 108.77 ($=\text{CH}$); 115.10 (CH_{Ph}); 121.61 ($=\text{CH}$); 126.56 (CH_{Ph}); 127.48 (CH_{Ph}); 129.12 (C); 129.42 (C); 129.58 (C_{Ph}); 131.64 (CH_{Ph}); 133.36 (CH_{Ph}); 140.47 (C_{Ph}); 163.61 (C_{F}).

MS (DEI): m/z (%) = 265 (89) [M^+]; 250 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 235 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$]; 77 (8) [C_6H_5^+]; 28 (3) [C_2H_4].

HRMS (EI): berechnet 265.12668; gefunden 265.12490, $\Delta = 1.78$ mmu.

***N*-Phenyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fb)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}$ (237,29 g/mol) *Ausbeute:* 111 mg (46,78%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.06 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.80 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.29 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, =CH); 6.39 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, =CH); 6.49 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 6.70 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 7.35 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, =CH); 7.31 - 7.47 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.38 (CH_3); 18.57 (CH_2); 102.87 (=CH); 106.83 (=CH); 110.93 (C); 113.15 (=CH); 121.71 (=CH); 126.57 (CH_{Ph}); 127.54 (C); 129.09 (CH_{Ph}); 132.34 (C_{Ph}); 140.00 (=CH); 151.77 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 237 (100) [M^+]; 222 (70) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 208 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 91 (3) [C_7H_7^+]; 77 (5) [C_6H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 237.11536; gefunden 237.11537, $\Delta = 0.01$ mmu.

***N*-para-Tolyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ac)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NOFe}$ (385,43 g/mol) *Ausbeute:* 174 mg (45,14%)

Eluent: Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.80 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.85 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.34 (s, 3H, CH_3); 4.05 (s, 5H, FeCp); 4.11 - 4.56 (m, 4H, FeCpR); 5.66 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 6.95 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 7.22 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_{Ph}); 7.43 (dd, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.25 (CH_3); 20.91 (CH_3); 33.69 (CH_2); 55.00 (C); 65.99 (FeCpR); 66.96 (FeCpR); 68.00 (FeCpR); 68.51 (FeCp); 87.52 (CpR); 114.12 (=CH); 120.29 (=CH); 129.72 (CH_{Ph}); 130.85 (CH_{Ph}); 134.42 (C_{Ph}); 135.28 (C_{Ph}); 177.75 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 385 (100) [M^+]; 356 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 328 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}$]; 121 (4) [FeC_5H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 383.11759; gefunden 383.11799, $\Delta = 0.40$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963w; 2924 m; 2855 w; 1956 w; 1709 s (C=O); 1612 m; 1512 vs; 1454 m; 1385 s; 1204 s; 999 m; 814 vs; 702 m.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5ac)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NFe}$ (369,43 g/mol) *Ausbeute:* 192 mg (51,97%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.99 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.43 (s, 3H, CH_3); 2.72 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.13 (s, 5H, FeCp); 4.21 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, FeCpR); 4.46 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, FeCpR); 6.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 6.65 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 7.24 (s, 4H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.72 (CH_3); 18.18 (CH_2); 21.06 (CH_3); 67.09 (FeCpR); 67.28 (FeCpR); 69.12 (FeCp); 83.14 (CpR); 108.79 (=CH); 117.44 (C); 121.09 (=CH); 126.30 (CH_{Ph}); 129.57 (CH_{Ph}); 131.66 (C); 137.01 (C_{Ph}); 138.00 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 369 (100) [M^+]; 354 (9) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 339 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$]; 185 (4) [$\text{FeC}_{10}\text{H}_9^+$]; 121 (7) [FeC_5H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 367.12267; gefunden 367.12031, $\Delta = 2.36$ mmu.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bc)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}$ (261,36 g/mol) *Ausbeute:* 122 mg (46,68%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.93 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.43 (s, 3H, CH_3); 2.76 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 6.73 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 7.22 - 7.49 (m, 9H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.66 (CH_3); 18.06 (CH_2); 21.06 (CH_3); 108.54 (=CH); 121.64 (CH_{Ph}); 122.36 (=CH); 125.31 (C); 126.41 (CH_{Ph}); 128.05 (C); 128.27 (CH_{Ph}); 129.62 (CH_{Ph}); 131.82 (CH_{Ph}); 137.27 (C_{Ph}); 137.44 (C_{Ph}); 137.98 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 261 (100) [M^+]; 246 (82) [$M^+ - CH_3$]; 168 (4) [$M^+ - C_7H_9$]; 154 (4) [$M^+ - C_8H_{11}$]; 91 (7) [$C_7H_7^+$].

HRMS (EI): berechnet 261.15175; gefunden 261.15148, $\Delta = 0.27$ mmu.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5cc)**

Summenformel (molare Masse): $C_{14}H_{17}N$ (199,29 g/mol) *Ausbeute:* 94 mg (47,17%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.96 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.12 (s, 3H, CH_3); 2.40 (s, 3H, CH_3); 2.55 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.06 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 6.61 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.14 - 7.24 (m, 4H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 11.31 (CH_3); 14.51 (CH_3); 17.60 (CH_2); 20.96 (CH_3); 109.50 (=CH); 115.18 (C); 120.18 (=CH); 125.99 (CH_{Ph}); 129.51 (CH_{Ph}); 131.55 (C); 136.65 (C_{Ph}); 138.32 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 199 (100) [M^+]; 184 (80) [$M^+ - CH_3$]; 154 (18) [$M^+ - C_2H_6 - CH_3^+$]; 91 (17) [$C_7H_7^+$]; 77 (5) [$C_6H_5^+$].

HRMS (EI): berechnet 199.13610; gefunden 199.13607, $\Delta = 0.03$ mmu.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-para-fluorphenyl-pyrrol (5cc)**

Summenformel (molare Masse): $C_{19}H_{18}NF$ (279,35 g/mol) *Ausbeute:* 140 mg (50,12%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.41 (s, 3H, CH_3); 2.70 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.31 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 6.71 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.00 - 7.40 (m, 8H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.29 (CH_3); 17.65 (CH_2); 20.72 (CH_3); 108.18 ($=\text{CH}$); 114.73 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 21.0$ Hz, CH_{Ph}); 121.31 ($=\text{CH}$); 125.59 (C); 126.07 (CH_{Ph}); 129.18 (CH_{Ph}); 129.33 (CH_{Ph}); 131.38 (C); 133.14 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 3.1$ Hz, C_{Ph}); 137.04 (C_{Ph}); 137.58 (C_{Ph}); 160.81 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 242.3$ Hz, C_{F}).

MS (DEI): m/z (%) = 279 (100) [M^+]; 264 (82) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 91 (6) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 279.14233; gefunden 279.14268, $\Delta = 0.35$ mmu.

***N*-para-Tolyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4fc)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (267,32 g/mol) *Ausbeute:* 108 mg (40,40%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.11 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.32 (s, 3H, CH_3); 5.63 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.24 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, $=\text{CH}$); 6.30 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.93 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.15 - 7.36 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.50 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.6$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.76 (CH_3); 20.93 (CH_3); 30.37 (CH_2); 56.24 (C); 106.14 ($=\text{CH}$); 110.24 ($=\text{CH}$); 112.08 ($=\text{CH}$); 121.48 ($=\text{CH}$); 128.80 (CH_{Ph}); 129.64 (CH_{Ph}); 132.52 (C_{Ph}); 135.59 (C_{Ph}); 142.22 ($=\text{CH}$); 152.43 ($=\text{C}$); 176.00 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 267 (80) [M^+]; 252 (2) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 238 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 223 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_8$]; 210 (17) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$]; 91 (23) [C_7H_7^+].

HRMS (EI): berechnet 267.12593; gefunden 267.12564, $\Delta = 0.29$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963 w; 2928 m; 2859 w; 1717 vs ($\text{C}=\text{O}$); 1612 m; 1512 vs; 1458 m; 1385 vs; 1277 s; 1207 s; 1072 s; 1015 s; 864 s; 813 vs; 736 vs; 706 s.

***N*-para-Tolyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fc)**

Summenformel (molare Masse): C₁₇H₁₇NO (251,32 g/mol) *Ausbeute:* 139 mg (55,15%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 60:40)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.05 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 2.42 (s, 3H, CH₃); 2.77 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.27 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.43 (dd, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 3.4 Hz, =CH); 6.46 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.67 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.18 - 7.28 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.39 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.09 (CH₃); 18.25 (CH₂); 20.73 (CH₃); 102.42 (=CH); 106.27 (=CH); 110.60 (C); 112.43 (=CH); 121.43 (=CH); 121.43 (CH_{Ph}); 126.10 (C); 129.33 (CH_{Ph}); 132.03 (C_{Ph}); 137.15 (C_{Ph}); 139.60 (=CH); 151.55 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 251 (100) [M⁺]; 236 (98) [M⁺ - CH₃]; 222 (17) [M⁺ - C₂H₅]; 208 (17) [M⁺ - C₃H₇]; 91 (8) [C₇H₇⁺].

HRMS (EI): berechnet 251.13101; gefunden 251.13079, Δ = 0.22 mmu.

***N*-Cyclohexyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ad)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₇NOFe (377,45 g/mol) *Ausbeute:* 216 mg (57,23%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.69 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.12 - 1.70 (m, 10H, CH₂Cy); 1.80 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 3.96 (m, 1H, CH_{Cy}); 4.03 (s, 5H, FeCp); 4.05 - 4.47 (m, 4H, FeCpR); 5.43 (d, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.60 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.06 (CH₃); 25.43 (CH₂Cy); 31.96 (CH₂Cy); 32.32 (CH₂Cy); 33.45 (CH₂); 50.25 (C); 54.57 (CH_{Cy}); 65.84 (FeCpR); 66.52 (FeCpR); 67.06 (FeCpR); 67.76 (FeCpR); 68.48 (FeCp); 87.86 (CpR); 113.27 (=CH); 127.77 (=CH); 178.60 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 377 (100) $[M^+]$; 348 (54) $[M^+ - C_2H_5]$; 266 (16) $[M^+ - C_8H_{15}]$; 83 (30) $[C_6H_{11}^+]$.

HRMS (EI): berechnet 375.14889; gefunden 375.14465, $\Delta = 4.24$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3094 w; 2932 m; 2855 w; 1967 w; 1686 s (C=O); 1605 m; 1450m; 1377 s; 1254 m; 999 s; 818 vs; 752 vs; 691 s.

***N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5ad)**

Summenformel (molare Masse): $C_{22}H_{27}NFe$ (361,46 g/mol) *Ausbeute:* 153 mg (42,33%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.20 (t, 3H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH_3); 1.38 - 2.03 (m, 10H, CH_{2Cy}); 2.76 (q, 2H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH_2); 3.74 - 3.82 (m, 1H, CH_{Cy}); 4.09 (s, 5H, FeCp); 4.16 (pt, 2H, $J_{HH} = 1.6$ Hz, FeCpR); 4.38 (pt, 2H, $J_{HH} = 1.6$ Hz, FeCpR); 6.25 (d, 1H, $J_{HH} = 3.2$ Hz, =CH); 6.61 (d, 1H, $J_{HH} = 3.2$ Hz, =CH).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 15.35 (CH_3); 17.91 (CH_2); 25.52 (CH_{2Cy}); 26.12 (CH_{2Cy}); 34.88 (CH_{2Cy}); 54.71 (CH_{Cy}); 67.02 (FeCpR); 69.02 (FeCp); 83.82 (CpR); 107.86 (=CH); 115.14 (=CH); 115.45 (C); 130.11 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 361 (100) $[M^+]$; 331 (2) $[M^+ - C_2H_6]$; 279 (3) $[M^+ - C_6H_{10}]$; 264 (6) $[M^+ - C_7H_{13}]$; 83 (11) $[C_6H_{11}^+]$.

HRMS (EI): berechnet 359.15397; gefunden 359.15152, $\Delta = 2.45$ mmu.

***N*-Cyclohexyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4bd)**

Summenformel (molare Masse): $C_{18}H_{23}NO$ (269,38 g/mol) *Ausbeute:* 125 mg (46,40%)

Eluent: Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.78 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.11 - 1.78 (m, 10H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.99 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.90 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.57 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.18 - 7.45 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.01 (CH_3); 25.42 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 31.03 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 31.74 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 32.07 (CH_2); 50.35 (C); 58.75 (CH_{Cy}); 113.33 ($=\text{CH}$); 126.60 (CH_{Ph}); 126.78 ($=\text{CH}$); 128.33 (CH_{Ph}); 128.44 (CH_{Ph}); 140.15 (C_{Ph}); 179.08 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 269 (100) [M^+]; 240 (59) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 187 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$]; 172 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{13}$]; 158 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_8\text{H}_{15}$]; 77 (5) [C_6H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 269.17796; gefunden 269.17795, $\Delta = 0.01$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2924 s; 2855 m; 1967 w; 1700 m ($\text{C}=\text{O}$); 1601 w; 1447 m; 1377 m; 1253 m; 752 s; 698 vs.

***N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bd)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{23}\text{N}$ (253,38 g/mol) *Ausbeute:* 122 mg (48,15%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.24 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.34 - 2.07 (m, 10H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 2.74 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.77 - 3.92 (m, 1H, CH_{Cy}); 6.27 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.71 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.18 - 7.41 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 15.62 (CH_3); 17.78 (CH_2); 25.50 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 26.14 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 34.97 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 54.96 (CH_{Cy}); 107.68 ($=\text{CH}$); 115.80 ($=\text{CH}$); 120.80 (C); 124.95 (CH_{Ph}); 128.03 (CH_{Ph}); 128.16 (CH_{Ph}); 130.14 (C); 137.84 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 253 (100) [M^+]; 238 (18) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 224 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 170 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 156 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{13}$].

HRMS (EI): berechnet 253.18305; gefunden 253.18344, $\Delta = 0.39$ mmu.

N-Cyclohexyl-3-ethyl-3-methyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4cd)

Summenformel (molare Masse): C₁₃H₂₁NO (207,31 g/mol) *Ausbeute:* 96 mg (46,31%)

Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.66 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.09 (s, 3H, CH₃); 1.53 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.20 - 1.75 (m, 10H, CH_{2Cy}); 3.84 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.17 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.43 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.79 (CH₃); 21.93 (CH_{2Cy}); 25.29 (CH₃); 25.42 (CH_{2Cy}); 31.71 (CH_{2Cy}); 32.09 (CH₂); 50.01 (CH_{Cy}); 51.18 (C); 114.98 (=CH); 127.30 (=CH); 181.48 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 207 (68) [M⁺]; 192 (7) [M⁺ - C₂H₅]; 178 (100) [M⁺ - C₂H₅].

HRMS (EI): berechnet 207.16231; gefunden 207.16278, Δ = 0.47 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2928 vs; 2855 m; 1971 m; 1937 m; 1674 vs (C=O); 1450 s; 1377 s; 1258 s; 1188 s; 1138 s; 895 m; 691 m.

N-Cyclohexyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5cd)

Summenformel (molare Masse): C₁₃H₂₁N (191,31 g/mol) *Ausbeute:* 51 mg (26,66%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.11 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.25 - 1.94 (m, 10H, CH_{2Cy}); 2.05 (s, 3H, CH₃); 2.58 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 3.68 - 3.83 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.96 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.58 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.15 (CH₃); 15.04 (CH₃); 17.36 (CH₂); 25.54 (CH_{2Cy}); 26.14 (CH_{2Cy}); 34.96 (CH_{2Cy}); 54.87 (CH_{Cy}); 108.36 (=CH); 113.15 (C); 114.46 (=CH); 130.01 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 191 (88) [M⁺]; 176 (100) [M⁺ - CH₃]; 162 (29) [M⁺ - C₂H₅].

HRMS (EI): berechnet 191.16740; gefunden 191.16732, Δ = 0.08 mmu.

***N*-Cyclohexyl-3-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ed)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₂₂NOF (287,37 g/mol) *Ausbeute:* 148 mg (51,50%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.77 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.11 - 1.81 (m, 10H, CH₂Cy); 1.95 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 3.88 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.56 (d, 1H, J_{HH} = 5.4 Hz, =CH); 6.62 (d, 1H, J_{HH} = 5.2 Hz, =CH); 6.96 (t, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 7.40 (t, 2H, J_{HH} = 4.2 Hz, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.06 (CH₃); 25.35 (CH₂Cy); 25.49 (CH₂Cy); 31.62 (CH₂Cy); 32.14 (CH₂); 50.49 (C); 58.17 (CH_{Cy}); 112.98 (=CH); 115.13 (d, 2C, J_{CF} = 20.6 Hz, CH_{Ph}); 128.29 (=CH); 128.56 (CH_{Ph}); 135.95 (C_{Ph}); 161.85 (d, 1C, J_{CF} = 243.6 Hz, C_F); 179.03 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 287 (100) [M⁺]; 258 (50) [M⁺ - C₂H₅]; 204 (3) [M⁺ - C₆H₁₁]; 176 (9) [M⁺ - C₆H₁₁ - C₂H₄]; 109 (4) [M⁺ - C₆H₁₁ - C₆H₄F].

HRMS (EI): berechnet 287.16854; gefunden 287.16825, Δ = 0.29 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2963 m; 2932 m; 1967 w; 1686 m (C=O); 1601 m; 1508 s; 1381 m; 1261 vs; 1223 s; 1161 m; 1096 vs; 1015 vs; 802 vs; 690 s.

***N*-Cyclohexyl-2-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-pyrrol (5ed)**

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₂₂NF (271,37 g/mol) *Ausbeute:* 92 mg (33,90%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.21 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.40 - 2.04 (m, 10H, CH₂Cy); 2.70 (q, 2H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₂); 3.83 (m, 1H, CH_{Cy}); 6.22 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.69 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.03 (t, 2H, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}); 7.31 (dd, 2H, J_{HH} = 3.0 Hz, J_{HH} = 5.4 Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.57 (CH_3); 16.71 (CH_2); 24.48 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 25.12 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 33.96 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 54.01 (CH_{Cy}); 106.65 ($=\text{CH}$); 113.91 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 20.9$ Hz, CH_{Ph}); 114.82 ($=\text{CH}$); 118.86 (C); 128.37 (C_{Ph}); 129.01 (C); 132.82 (CH_{Ph}); 160.00 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 241.2$ Hz, C_{F}).

MS (DEI): m/z (%) = 271 (100) [M^+]; 256 (25) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 242 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 188 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 83 (3) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$].

HRMS (EI): berechnet 271.17363; gefunden 271.17367, $\Delta = 0.04$ mmu.

***N*-Cyclohexyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4fd)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}_2$ (259,34 g/mol) *Ausbeute:* 155 mg (59,77%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.79 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.12 - 1.80 (m, 10H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 2.00 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.90 (m, 1H, CH_{Cy}); 5.43 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.15 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.26 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.59 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.31 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.57 (CH_3); 25.37 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 28.53 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 31.75 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 32.07 (CH_2); 50.45 (C); 55.89 (CH_{Cy}); 105.65 ($=\text{CH}$); 110.10 ($=\text{CH}$); 111.20 ($=\text{CH}$); 129.36 ($=\text{CH}$); 141.95 ($=\text{CH}$); 152.90 ($=\text{C}$); 177.01 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 259 (100) [M^+]; 230 (44) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 177 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{10}$]; 148 (62) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_2\text{H}_4$]; 120 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{CO}$].

HRMS (EI): berechnet 259.15723; gefunden 259.15696, $\Delta = 0.27$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2932 m; 2855 w; 1967 w; 1694 s ($\text{C}=\text{O}$); 1605 m; 1450 m; 1381 m; 1254 m; 1011 s; 730 vs; 694 s.

N-Cyclohexyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fd)

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₂₁NO (243,34 g/mol) *Ausbeute:* 90 mg (36,99%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.20 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.39 - 2.02 (m, 10H, CH₂Cy); 2.84 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 3.82 (m, 1H, CH_{Cy}); 6.18 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 3.4 Hz, =CH); 6.35 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.39 (dd, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 3.4 Hz, =CH); 6.65 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.35 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.88 (CH₃); 18.26 (CH₂); 25.45 (CH₂Cy); 26.05 (CH₂Cy); 34.81 (CH₂Cy); 54.79 (CH_{Cy}); 102.22 (=CH); 105.87 (=CH); 110.77 (C); 111.21 (=CH); 116.06 (=CH); 130.77 (C); 139.63 (=CH); 152.32 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 243 (100) [M⁺]; 228 (35) [M⁺ - CH₃]; 214 (5) [M⁺ - C₂H₅]; 161 (9) [M⁺ - C₆H₁₀]; 146 (30) [M⁺ - C₆H₁₁ - CH₃].

HRMS (EI): berechnet 243.16231; gefunden 243.16212, Δ = 0.19 mmu.

N-Butyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4af)

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₅NOFe (351,42 g/mol) *Ausbeute:* 236 mg (67,16%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.72 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.93 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.35 (m, 2H, CH₂); 1.58 (m, 2H, CH₂); 1.77 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 3.28 - 3.64 (m, 2H, CH₂); 4.03 (s, 5H, FeCp); 4.05 - 4.43 (m, 4H, FeCpR); 5.44 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.50 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.18 (CH₃); 13.66 (CH₃); 20.02 (CH₂); 31.09 (CH₂); 32.97 (CH₂); 41.53 (CH₂); 54.25 (C); 65.86 (FeCpR); 66.61 (FeCpR); 67.09 (FeCpR); 67.79 (FeCpR); 68.48 (FeCp); 88.01 (CpR); 113.28 (=CH); 130.81 (=CH); 179.25 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 351 (100) [M^+]; 322 (63) [$M^+ - C_2H_5$]; 280 (9) [$M^+ - C_5H_{11}$]; 121 (5) [$FeC_5H_5^+$].

HRMS (EI): berechnet 349.13324; gefunden 349.13138, $\Delta = 1.86$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 w; 2932 w; 2874 vw; 1967 vw; 1694 vs (C=O); 1454 m; 1377 m; 1261 m; 1107 s; 999 s; 818 vs; 691 m.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5af)**

Summenformel (molare Masse): $C_{20}H_{25}NFe$ (335,42 g/mol) *Ausbeute:* 84 mg (25,04%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.97 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.22 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.41 (m, 2H, CH_2); 1.74 (m, 2H, CH_2); 2.74 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.79 (t, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.08 (s, 5H, FeCp); 4.17 (pt, 2H, $J_{HH} = 1.8$ Hz, FeCpR); 4.40 (pt, 2H, $J_{HH} = 1.8$ Hz, FeCpR); 6.24 (d, 1H, $J_{HH} = 3.0$ Hz, =CH); 6.53 (d, 1H, $J_{HH} = 3.0$ Hz, =CH).

^{13}C -NMR (50 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 13.79 (CH_3); 15.01 (CH_3); 17.91 (CH_2); 20.12 (CH_2); 33.74 (CH_2); 46.16 (CH_2); 66.86 (FeCpR); 67.08 (FeCpR); 69.06 (FeCp); 83.63 (CpR); 107.65 (=CH); 116.13 (C); 118.74 (=CH); 130.157 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 335 (100) [M^+]; 320 (9) [$M^+ - CH_3$]; 306 (4) [$M^+ - C_2H_5$]; 291 (2) [$M^+ - C_3H_8$]; 186 (3) [$FeC_{10}H_{10}$].

HRMS (EI): berechnet 333.13832; gefunden 333.13537, $\Delta = 2.95$ mmu.

***N*-Butyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4bf)**

Summenformel (molare Masse): $C_{16}H_{21}NO$ (243,34 g/mol) *Ausbeute:* 142 mg (58,35%)

Eluent: Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.80 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 0.90 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.30 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 1.53 (m, 2H, CH_2); 2.00 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 3.32 - 3.48 (m, 2H, CH_2); 5.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $=\text{CH}$); 6.52 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $=\text{CH}$); 7.20 - 7.44 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.23 (CH_3); 13.63 (CH_3); 20.00 (CH_2); 30.97 (CH_2); 31.33 (CH_2); 41.74 (CH_2); 58.47 (C); 113.17 ($=\text{CH}$); 126.73 (CH_{Ph}); 126.89 ($=\text{CH}$); 128.41 (CH_{Ph}); 131.47 (CH_{Ph}); 140.17 (C_{Ph}); 179.58 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 243 (100) [M^+]; 214 (76) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 200 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 186 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 172 (50) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CO}$].

HRMS (EI): berechnet 243.16231; gefunden 243.16213, $\Delta = 0.18$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 w; 2932 w; 2874 vw; 1686 s ($\text{C}=\text{O}$); 1447 w; 1373 w; 1261 m; 1076 m; 1015 m; 791 m; 698 vs.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bf)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}$ (227,34 g/mol) *Ausbeute:* 91 mg (40,03%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.24 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.42 (dt, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 1.76 - 1.81 (m, 2H, CH_2); 2.75 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 3.85 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 6.26 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.63 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.19 - 7.41 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 12.77 (CH_3); 14.21 (CH_3); 16.78 (CH_2); 19.16 (CH_2); 32.78 (CH_2); 45.31 (CH_2); 106.59 ($=\text{CH}$); 118.25 ($=\text{CH}$); 120.38 (C); 124.01 (CH_{Ph}); 126.89 (CH_{Ph}); 127.21 (CH_{Ph}); 129.69 (C); 136.79 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 227 (100) [M^+]; 212 (72) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 198 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 184 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 170 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS (EI): berechnet 227.16740; gefunden 227.16754, $\Delta = 0.14$ mmu.

***N*-Butyl-3-ethyl-3-methyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4cf)**

Summenformel (molare Masse): C₁₁H₁₉NO (181,27 g/mol) *Ausbeute:* 90 mg (49,65%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 50:50)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.68 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.87 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.10 (s, 3H, CH₃); 1.20 - 1.31 (m, 2H, CH₂); 1.41 - 1.66 (m, 4H, 2 CH₂); 3.35 (m, 2H, CH₂); 5.19 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.33 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.93 (CH₃); 13.55 (CH₃); 19.77 (CH₂); 22.04 (CH₃); 29.91 (CH₂); 30.93 (CH₂); 41.37 (CH₂); 50.92 (C); 114.93 (=CH); 130.33 (=CH); 181.97 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 181 (58) [M⁺]; 166 (11) [M⁺ - CH₃]; 152 (100) [M⁺ - C₂H₅]; 138 (22) [M⁺ - C₃H₇]; 110 (62) [M⁺ - C₅H₁₁]; 96 (17) [M⁺ - C₆H₁₃].

HRMS (EI): berechnet 181.14666; gefunden 181.14621, Δ = 0.45 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2963 m; 2928 m; 2874 w; 1694 vs (C=O); 1458 m; 1362 m; 1265 m; 1192 m; 1111 m; 741 m; 691 s.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5cf)**

Summenformel (molare Masse): C₁₁H₁₉N (165,27 g/mol) *Ausbeute:* 81 mg (49,01%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.94 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.11 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.30 - 1.41 (m, 2H, CH₂); 1.62 - 1.77 (m, 2H, CH₂); 2.04 (s, 3H, CH₃); 2.55 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 3.85 (t, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 5.91 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.47 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.23 (CH₃); 13.72 (CH₃); 14.69 (CH₃); 17.32 (CH₂); 20.08 (CH₂); 33.86 (CH₂); 46.29 (CH₂); 108.13 (=CH); 113.80 (C); 118.04 (=CH); 130.40 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 165 (66) [M^+]; 150 (100) [$M^+ - CH_3$]; 136 (30) [$M^+ - C_2H_5$]; 122 (20) [$M^+ - C_3H_7$]; 108 (31) [$M^+ - C_4H_9$]; 94 (22) [$M^+ - C_5H_{11}$]; 28 (24) [$C_2H_4^+$].

HRMS (EI): berechnet 165.15175; gefunden 165.15189, $\Delta = 0.14$ mmu.

***N*-Butyl-3-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ef)**

Summenformel (molare Masse): $C_{16}H_{20}NOF$ (261,33 g/mol) *Ausbeute:* 144 mg (55,10%)

Eluent: Ethanol

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.77 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_3); 0.78 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_3); 0.89 (t, 3H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.28 (q, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_2); 1.52 (m, 2H, CH_2); 1.95 (q, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_2); 3.69 (q, 2H, $J_{HH} = 7.2$ Hz, CH_2); 5.58 (d, 1H, $J_{HH} = 4.8$ Hz, =CH); 6.53 (d, 1H, $J_{HH} = 4.8$ Hz, =CH); 6.96 (t, 2H, $J_{HH} = 9.0$ Hz, CH_{Ph}); 7.42 (dd, 2H, $J_{HH} = 5.4$ Hz, $J_{HH} = 8.4$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 9.19 (CH_3); 13.61 (CH_3); 19.86 (CH_2); 30.94 (CH_2); 31.57 (CH_2); 41.77 (CH_2); 57.83 (C); 112.83 (=CH); 115.15 (d, 2C, $J_{CF} = 21.0$ Hz, CH_{Ph}); 128.36 (=CH); 131.72 (CH_{Ph}); 135.85 (C_{Ph}); 161.88 (d, 1C, $J_{CF} = 243.6$ Hz, C_F); 179.50 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 261 (100) [M^+]; 232 (49) [$M^+ - C_2H_5$]; 218 (6) [$M^+ - C_3H_7$]; 204 (4) [$M^+ - C_4H_9$]; 190 (16) [$M^+ - C_5H_{11}$].

HRMS (EI): berechnet 261.15289; gefunden 261.15165, $\Delta = 1.24$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963 w; 2932 w; 2874 vw; 1967 vw; 1686 s (C=O); 1601 m; 1508 vs; 1369 m; 1261 w; 1223 vs; 1161 m; 833 vs; 691 w.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-pyrrol (5ef)**

Summenformel (molare Masse): $C_{16}H_{20}NF$ (245,33 g/mol) *Ausbeute:* 82 mg (33,42%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.97 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.20 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.40 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 1.76 (m, 2H, CH_2); 2.70 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 3.83 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 6.19 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.61 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.03 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, CH_{Ph}); 7.31 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 12.75 (CH_3); 14.16 (CH_3); 16.69 (CH_2); 19.14 (CH_2); 32.76 (CH_2); 45.34 (CH_2); 106.54 ($=\text{CH}$); 113.95 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 20.9$ Hz, CH_{Ph}); 118.26 ($=\text{CH}$); 119.43 (C); 128.25 (C_{Ph}); 129.55 (C); 132.82 (CH_{Ph}); 159.99 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 241.8$ Hz, C_{F}).

MS (DEI): m/z (%) = 245 (100) [M^+]; 230 (74) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 216 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 202 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 188 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS (EI): berechnet 245.15798; gefunden 245.15760, $\Delta = 0.38$ mmu.

***N*-Butyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ff)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (233,30 g/mol) *Ausbeute:* 140 mg (60,01%)

Eluent: Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.85 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 0.89 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.28 (m, 2H, CH_2); 1.53 (m, 2H, CH_2); 2.02 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 3.40 (m, 2H, CH_2); 5.45 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.15 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.26 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $=\text{CH}$); 6.49 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.31 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $=\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.69 (CH_3); 13.58 (CH_3); 19.77 (CH_2); 28.50 (CH_2); 30.86 (CH_2); 41.74 (CH_2); 55.55 (C); 105.73 ($=\text{CH}$); 110.09 ($=\text{CH}$); 111.15 ($=\text{CH}$); 132.27 ($=\text{CH}$); 141.97 ($=\text{CH}$); 152.77 ($=\text{C}$); 177.47 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 233 (93) [M^+]; 204 (86) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 190 (11) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 162 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{CO}$]; 151 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_3\text{O} - \text{CH}_3$]; 148 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$].

HRMS (EI): berechnet 233.14158; gefunden 233.14188, $\Delta = 0.30$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 m; 2920 m; 2851 m; 1701 w (C=O); 1462 m; 1377 w; 1258 vs; 1080 s; 1015 vs; 864 m; 794 vs; 729 m.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5ff)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}$ (217,30 g/mol) *Ausbeute:* 79 mg (36,36%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 80:20)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.96 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.21 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.38 (m, 2H, CH_2); 1.73 (m, 2H, CH_2); 2.82 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.82 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.19 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, =CH); 6.33 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 6.40 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.4$ Hz, =CH); 6.55 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 7.36 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, =CH).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.72 (CH_3); 14.52 (CH_3); 18.29 (CH_2); 20.03 (CH_2); 33.71 (CH_2); 46.21 (CH_2); 102.10 (=CH); 105.63 (=CH); 110.81 (C); 111.78 (=CH); 119.64 (=CH); 131.23 (C); 139.60 (=CH); 152.29 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 217 (100) [M^+]; 202 (72) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 188 (16) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 174 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 160 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 146 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}$].

HRMS (EI): berechnet 217.14666; gefunden 217.14699, $\Delta = 0.33$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ag)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NOFe}$ (427,51 g/mol) *Ausbeute:* 230 mg (53,80%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.79 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.31 (s, 9H, CH_3); 1.85 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.05 (s, 5H, FeCp); 4.02 - 4.56 (m, 4H, FeCpR); 5.63 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, =CH); 6.96 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, =CH); 7.45 (d, 4H, $J_{\text{HH}} = 3.8$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.25 (CH_3); 30.31 (CH_3); 32.74 (CH_2); 33.48 (C); 54.04 (C); 64.92 (FeCpR); 65.82 (FeCpR); 66.11 (FeCpR); 67.02 (FeCpR); 68.54 (FeCp); 86.57 (CpR); 113.18 (=CH); 120.02 (=CH); 125.10 (CH_{Ph}); 129.83 (CH_{Ph}); 133.37 (C_{Ph}); 147.56 (C_{Ph}); 176.80 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 427 (100) [M^+]; 398 (55) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 370 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}$]; 313 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_4\text{H}_9$]; 121 (11) [FeC_5H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 425.16454; gefunden 425.16345, $\Delta = 1.09$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2962 m; 2365 s; 2330 m; 1697 vs (C=O); 1616 m; 1516 vs; 1454 s; 1389 s; 1204 s; 999 s; 818 vs; 706 s.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5ag)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{NFe}$ (411,51 g/mol) *Ausbeute:* 180 mg (43,74%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.00 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_3); 1.38 (s, 9H, CH_3); 2.72 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2); 4.13 (s, 5H, FeCp); 4.21 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, FeCpR); 4.46 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, FeCpR); 6.37 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 6.66 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 7.26 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}); 7.45 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.80 (CH_3); 18.20 (CH_2); 31.40 (CH_3); 34.61 (C); 67.10 (FeCpR); 67.27 (FeCpR); 69.12 (FeCp); 83.17 (CpR); 108.80 (=CH); 117.42 (C); 121.07 (=CH); 125.83 (CH_{Ph}); 125.96 (CH_{Ph}); 131.70 (C); 137.88 (C_{Ph}); 150.17 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 411 (100) [M^+]; 396 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 339 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}$]; 266 (10) [$\text{C}_{11}\text{H}_{13}^+$]; 121 (6) [FeC_5H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 409.16962; gefunden 409.16677, $\Delta = 2.85$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bg)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₅N (303,44 g/mol) *Ausbeute:* 158 mg (52,07%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.35 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.41 (s, 9H, CH₃); 2.80 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.40 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.77 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.29 - 7.53 (m, 9H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.41 (CH₃); 17.79 (CH₂); 31.07 (CH₃); 34.56 (C); 108.27 (=CH); 120.25 (CH_{Ph}); 120.77 (=CH); 121.33 (CH_{Ph}); 122.04 (C); 125.00 (CH_{Ph}); 125.71 (C); 127.74 (CH_{Ph}); 127.98 (CH_{Ph}); 131.54 (C_{Ph}); 137.37 (C_{Ph}); 150.14 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 303 (100) [M⁺]; 288 (40) [M⁺ - CH₃]; 244 (7) [M⁺ - C₄H₁₁]; 232 (22) [M⁺ - C₅H₁₁].

HRMS (EI): berechnet 303.19870; gefunden 303.19795, Δ = 0.75 mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5cg)**

Summenformel (molare Masse): C₁₇H₂₃N (241,37 g/mol) *Ausbeute:* 111 mg (45,99%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.98 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.36 (s, 9H, CH₃); 2.12 (s, 3H, CH₃); 2.56 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.06 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.63 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.21 (d, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ph}); 7.43 (d, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.34 (CH₃); 14.57 (CH₃); 17.63 (CH₂); 31.36 (CH₃); 34.55 (C); 109.50 (=CH); 115.20 (C); 120.17 (=CH); 125.65 (CH_{Ph}); 125.79 (CH_{Ph}); 131.57 (C); 138.17 (C_{Ph}); 149.82 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 241 (100) [M⁺]; 226 (72) [M⁺ - CH₃]; 196 (10) [M⁺ - C₃H₉]; 170 (31) [M⁺ - C₅H₁₁]; 57 (7) [C₄H₉⁺].

HRMS (EI): berechnet 241.18305; gefunden 241.18335, $\Delta = 0.30$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-para-fluorphenyl-pyrrol (5eg)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₄NF (321,43 g/mol) *Ausbeute:* 174 mg (54,13%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.26 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.37 (s, 9H, CH₃); 2.71 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 6.31 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.72 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.01 - 7.48 (m, 8H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 14.67 (CH₃); 18.02 (CH₂); 31.37 (CH₃); 34.65 (C); 108.52 (=CH); 115.07 (d, 2C, J_{CF} = 21.0 Hz, CH_{Ph}); 121.63 (CH_{Ph}); 125.95 (CH_{Ph}); 126.03 (=CH); 126.10 (C); 129.44 (C); 131.75 (C_{Ph}); 133.50 (CH_{Ph}); 137.78 (C_{Ph}); 150.56 (C_{Ph}); 163.57 (d, 1C, J_{CF} = 242.2 Hz, C_F).

MS (DEI): m/z (%) = 321 (100) [M⁺]; 306 (36) [M⁺ - CH₃]; 250 (12) [M⁺ - C₅H₁₁]; 132 (4) [C₁₀H₁₂⁺]; 57 (6) [C₄H₉⁺].

HRMS (EI): berechnet 321.18928; gefunden 321.18829, $\Delta = 0.99$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4fg)**

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₃NO₂ (309,40 g/mol) *Ausbeute:* 131 mg (42,34%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.90 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.30 (s, 9H, CH₃); 2.12 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 5.64 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.25 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.31 (dd, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.95 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.38 (s, 4H, CH_{Ph}); 7.36 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 2.0 Hz, =CH).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.73 (CH_3); 29.68 (CH_3); 31.28 (CH_2); 34.47 (C); 56.26 (C); 106.12 (=CH); 110.22 (=CH); 112.13 (=CH); 121.08 (=CH); 125.99 (CH_{Ph}); 132.43 (C_{Ph}); 142.20 (=CH); 148.80 (C_{Ph}); 152.42 (=C); 176.03 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 309 (100) [M^+]; 294 (12) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 280 (46) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 266 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 252 (17) [$\text{M}^+ - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$]; 133 (4) [$\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+$]; 57 (14) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 309.17288; gefunden 309.17227, $\Delta = 0.61$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 m; 2928 m; 2870 w; 1717 vs (C=O); 1609 m; 1516 s; 1462 m; 1385 s; 1269 m; 1211 s; 1072 m; 1015 m; 864 m; 833 s; 729 vs; 702 s.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fg)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{NO}$ (293,40 g/mol) *Ausbeute:* 121 mg (41,24%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.08 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.38 (s, 9H, CH_3); 2.79 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.28 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, =CH); 6.44 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, =CH); 6.48 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 6.69 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, =CH); 7.25 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}); 7.40 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, =CH); 7.47 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.49 (CH_3); 18.61 (CH_2); 31.36 (CH_3); 34.65 (C); 102.74 (=CH); 106.62 (=CH); 110.93 (C); 112.78 (=CH); 121.74 (=CH); 125.95 (CH_{Ph}); 126.08 (CH_{Ph}); 132.36 (C); 137.35 (C_{Ph}); 139.91 (=CH); 150.61 (C_{Ph}); 151.89 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 293 (100) [M^+]; 278 (71) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 222 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$].

HRMS (EI): berechnet 293.17796; gefunden 293.17873, $\Delta = 0.77$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-ferrocenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ah)**

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₅NOFe (351,42 g/mol) *Ausbeute:* 239 mg (68,01%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.69 (t, 3H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 0.84 (t, 3H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 1.13 (d, 1.8H, J_{HH} = 6.7 Hz, CH₃); 1.20 (d, 1.2H, J_{HH} = 6.9 Hz, CH₃); 1.52 - 1.57 (m, 2H, CH₂); 1.69 - 1.88 (m, 2H, CH₂); 3.98 - 4.02 (m, 1H, CH); 4.00 - 4.04 (m, 2H, FeCpR); 4.03 (s, 5H, FeCp); 4.23 - 4.27 (m, 2H, FeCpR); 5.40 (d, 0.6H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 5.43 (d, 0.4H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.49 (d, 0.6H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH); 6.50 (d, 0.4H, J_{HH} = 4.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.99 (CH₃); 8.35 (CH₃); 9.82 (CH₃); 9.99 (CH₃); 18.44 (CH₂); 18.58 (CH₂); 27.45 (CH₃); 27.80 (CH₃); 31.26 (CH₂); 32.20 (CH₂); 47.13 (CH); 47.61 (CH); 53.71 (C); 53.79 (C); 64.76 (FeCpR); 64.86 (FeCpR); 65.27 (FeCpR); 65.55 (FeCpR); 66.14 (FeCpR); 66.36 (FeCpR); 66.65 (FeCpR); 66.80 (FeCpR); 67.50 (FeCp); 87.15 (CpR); 87.82 (CpR); 112.68 (=CH); 112.96 (=CH); 126.23 (=CH); 126.61 (=CH); 178.06 (C=O); 178.16 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 351 (100) [M⁺]; 323 (18) [M⁺ - CO]; 322 (73) [M⁺ - C₂H₅]; 266 (18) [M⁺ - C₆H₁₃]; 121 (12) [FeC₅H₅⁺].

HRMS (EI): berechnet 349.13324; gefunden 349.13179, Δ = 1.45 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3094 vw; 2967 w; 2932 vw; 2874 vw; 1967 w; 1686 vs (C=O); 1605 m; 1454 m; 1381 s; 1258 s; 999 s; 818 vs; 752 s.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-ferrocenyl-pyrrol (5ah)**

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₅NFe (335,42 g/mol) *Ausbeute:* 94 mg (28,02%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.76 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.12 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.32 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.67 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 2.69 (m, 2H, CH_2); 3.88 (sext, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH); 3.99 (s, 5H, FeCp); 4.09 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, FeCpR); 4.33 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, FeCpR); 6.17 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.47 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 10.02 (CH_3); 14.29 (CH_3); 16.88 (CH_2); 21.20 (CH_3); 30.18 (CH_2); 51.16 (CH); 65.85 (FeCpR); 66.09 (FeCpR); 68.10 (FeCp); 82.90 (CpR); 107.03 ($=\text{CH}$); 113.43 ($=\text{CH}$); 114.27 (C); 129.65 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 335 (100) [M^+]; 320 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 306 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 278 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS (EI): berechnet 333.13832; gefunden 333.13618, $\Delta = 2.14$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4bh)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{NO}$ (243,34 g/mol) *Ausbeute:* 124 mg (50,96%)

Eluent: Ethanol

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.70- 0.83 (m, 6H, CH_3); 1.09 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3); 1.13 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3); 1.45 - 1.52 (m, 2H, CH_2); 1.94 - 1.98 (m, 2H, CH_2); 4.00 (sext, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH); 5.54 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $=\text{CH}$); 5.56 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $=\text{CH}$); 6.51 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, $=\text{CH}$); 7.15 (m, 1H, CH_{Ph}); 7.22 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.39 (m, 2H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.07 (CH_3); 9.34 (CH_3); 10.72 (CH_3); 10.80 (CH_3); 19.47 (CH_3); 19.64 (CH_3); 28.49 (CH_2); 29.66 (CH_2); 31.00 (CH_2); 31.20 (CH_2); 48.36 (CH); 58.94 (C); 113.53 ($=\text{CH}$); 113.70 ($=\text{CH}$); 126.63 (CH_{Ph}); 126.68 ($=\text{CH}$); 126.81 ($=\text{CH}$); 127.90 (CH_{Ph}); 127.99 (CH_{Ph}); 128.39 (CH_{Ph}); 128.76 (CH_{Ph}); 140.24 (C_{Ph}); 179.38 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 243 (100) [M^+]; 214 (93) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 186 (17) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 158 (43) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}$]; 77 (8) [C_6H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 243.16231; gefunden 243.16212, $\Delta = 0.19$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2967 m; 2916 m; 2851 w; 2361 w; 1971 w; 1686 s (C=O); 1601 m; 1454 m; 1377 s; 1253 m; 907 m; 752 vs; 698 vs.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (5bh)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{N}$ (227,34 g/mol) *Ausbeute:* 95 mg (41,79%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.89 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, CH_3); 1.26 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH_3); 1.43 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, CH_3); 1.78 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.73 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2); 4.03 (sext, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH); 6.29 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.66 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.18 - 7.38 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 11.06 (CH_3); 15.57 (CH_3); 17.73 (CH_2); 22.28 (CH_3); 31.17 (CH_2); 52.48 (CH); 107.99 ($=\text{CH}$); 115.04 ($=\text{CH}$); 120.64 (C); 124.91 (CH_{Ph}); 127.98 (CH_{Ph}); 128.18 (CH_{Ph}); 130.72 (C); 137.87 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 227 (100) [M^+]; 212 (97) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 198 (28) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 156 (48) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$].

HRMS (EI): berechnet 227.16740; gefunden 227.16730, $\Delta = 0.10$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-methyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4ch)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}$ (181,27 g/mol) *Ausbeute:* 93 mg (51,30%)

Eluent: Dichlormethan

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.63 - 0.83 (m, 6H, 2 CH_3); 1.10 (s, 1.8H, CH_3); 1.10 (m, 1.8H, CH_3); 1.13 (s, 1.2H, CH_3); 1.13 (m, 1.2H, CH_3); 1.41 - 1.71 (m, 4H, 2 CH_2); 4.02 (sext, 1H, $J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, CH); 5.21 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.38 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.85 (CH_3); 9.12 (CH_3); 10.64 (CH_3); 10.71 (CH_3); 19.46 (CH_3); 19.65 (CH_3); 22.20 (CH_2); 22.24 (CH_2); 28.37 (CH_3); 28.47 (CH_3); 29.89 (CH_2); 47.93 (CH); 48.05 (CH); 51.33 (C); 51.44 (C); 115.34 ($=\text{CH}$); 126.68 ($=\text{CH}$); 126.77 ($=\text{CH}$); 181.86 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 181 (50) [M^+]; 152 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 124 (30) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 110 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 96 (42) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$]; 57 (11) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 181.14666; gefunden 181.14699, $\Delta = 0.33$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2967 m; 2928 w; 1694 vs ($\text{C}=\text{O}$); 1454 m; 1381 m; 1258 s; 1069 m; 745 m; 691 s.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-methyl-pyrrol (5ch)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{N}$ (165,27 g/mol) *Ausbeute:* 45 mg (27,23%)

Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.84 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.10 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_3); 1.37 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3); 1.66 - 1.81 (m, 2H, CH_2); 2.05 (s, 3H, CH_3); 2.57 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, CH_2); 3.93 (sext, 1H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH); 5.98 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.53 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 11.04 (CH_3); 11.20 (CH_3); 14.99 (CH_3); 17.31 (CH_2); 22.23 (CH_3); 31.05 (CH_2); 52.42 (CH); 108.59 ($=\text{CH}$); 112.93 (C); 113.78 ($=\text{CH}$); 130.54 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 165 (85) [M^+]; 150 (100) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 136 (40) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 122 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 108 (18) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 94 (64) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 57 (25) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 165.15175; gefunden 165.15098, $\Delta = 0.77$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4eh)**

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₂₀NOF (261,33 g/mol) *Ausbeute:* 108 mg (41,33%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.70 - 0.89 (m, 6H, 2 CH₃); 1.12 (d, 1.5H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH₃); 1.17 (d, 1.5H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH₃); 1.41 - 1.61 (m, 2H, CH₂); 1.95 (q, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.96 (q, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 4.03 (m, 1H, CH); 5.57 (d, 0.5H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 5.59 (d, 0.5H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.57 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.95 (t, 2H, J_{HH} = 8.8 Hz, CH_{Ph}); 7.37 - 7.45 (m, 2H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.99 (CH₃); 9.24 (CH₃); 10.62 (CH₃); 10.72 (CH₃); 19.36 (CH₃); 19.55 (CH₃); 28.40 (CH₂); 31.25 (CH₂); 31.44 (CH₂); 48.38 (CH); 58.22 (C); 113.10 (=CH); 113.25 (=CH); 115.05 (d, 2C, J_{CF} = 21 Hz, CH_{Ph}); 128.14 (CH_{Ph}); 128.19 (CH_{Ph}); 128.30 (=CH); 135.92 (C_{Ph}); 161.75 (d, 1C, J_{CF} = 243.7 Hz, C_F); 179.24 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 261 (100) [M⁺]; 246 (3) [M⁺ - CH₃]; 232 (96) [M⁺ - C₂H₅]; 204 (20) [M⁺ - C₄H₉]; 190 (4) [M⁺ - C₅H₁₁]; 176 (52) [M⁺ - C₆H₁₃]; 57 (9) [C₄H₉⁺]; 29 (18) [C₂H₅⁺].

HRMS (EI): berechnet 261.15289; gefunden 261.15237, Δ = 0.52 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2967 m; 2932 w; 1694 s (C=O); 1508 s; 1381 m; 1258 vs; 1161 m; 1015 vs; 791 vs; 694 m.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-*para*-fluorphenyl-pyrrol (5eh)**

Summenformel (molare Masse): C₁₆H₂₀NF (245,33 g/mol) *Ausbeute:* 128 mg (52,17%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.84 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.19 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.41 (d, 3H, J_{HH} = 6.6 Hz, CH₃); 1.77 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 2.67 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 3.99 (sext, 1H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH); 6.21 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.63 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.96 - 7.05 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.23 - 7.32 (m, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 11.04 (CH_3); 15.53 (CH_3); 17.64 (CH_2); 22.27 (CH_3); 31.13 (CH_2); 52.55 (CH); 107.94 ($=\text{CH}$); 114.91 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 20.8$ Hz, CH_{Ph}); 119.68 (C); 129.25 (CH_{Ph}); 129.40 ($=\text{CH}$); 130.57 (C_{Ph}); 133.90 (C); 160.93 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 241.7$ Hz, C_{F}).

MS (DEI): m/z (%) = 245 (100) [M^+]; 230 (32) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 216 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 188 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 174 (20) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 95 (3) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$].

HRMS (EI): berechnet 245.15798; gefunden 245.15786, $\Delta = 0.12$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-furyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4fh)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (233,30 g/mol) *Ausbeute:* 134 mg (57,44%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.77 - 0.86 (m, 6H, CH_3); 1.15 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CH_3); 1.19 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, CH_3); 1.53 (m, 2H, CH_2); 2.02 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.07 (m, 1H, CH); 5.45 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 5.47 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 6.14 (m, 1H); 6.26 (m, 1H, $=\text{CH}$); 6.54 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, $=\text{CH}$); 7.13 (t, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.58 (CH_3); 8.87 (CH_3); 10.63 (CH_3); 10.77 (CH_3); 19.44 (CH_3); 19.66 (CH_3); 28.25 (CH_2); 28.41 (CH_2); 28.57 (CH_2); 48.43 (CH); 48.57 (CH); 56.01 (C); 56.12 (C); 105.65 ($=\text{CH}$); 110.11 ($=\text{CH}$); 111.50 ($=\text{CH}$); 111.66 ($=\text{CH}$); 128.71 ($=\text{CH}$); 128.91 ($=\text{CH}$); 141.98 ($=\text{CH}$); 152.99 ($=\text{C}$); 177.38 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 233 (100) [M^+]; 204 (75) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 190 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 176 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 148 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9 - \text{CO}$]; 57 (3) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 233.14158; gefunden 233.14174, $\Delta = 0.16$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2967 w; 2936 w; 2878 vw; 2045 w; 1971 w; 1695 vs ($\text{C}=\text{O}$); 1609 m; 1462 m; 1377 s; 1254 s; 1219 s; 1011 s; 802 m; 735 vs.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-furyl-pyrrol (5fh)**

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₉NO (217,30 g/mol) *Ausbeute:* 82 mg (37,74%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.84 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.19 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.40 (d, 2H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH₂); 1.76 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 2.83 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 4.01 (sext, 1H, J_{HH} = 7.0 Hz, CH); 6.18 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 3.4 Hz, =CH); 6.37 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.39 (dd, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 3.4 Hz, =CH); 6.60 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.35 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 1.8 Hz, =CH).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 10.94 (CH₃); 14.78 (CH₃); 18.21 (CH₂); 22.29 (CH₃); 30.91 (CH₂); 52.36 (CH); 102.13 (=CH); 106.18 (=CH); 110.79 (=CH); 111.06 (C); 115.32 (=CH); 131.32 (C); 139.59 (=CH); 152.39 (=C).

MS (DEI): m/z (%) = 217 (100) [M⁺]; 202 (50) [M⁺ - CH₃]; 188 (10) [M⁺ - C₂H₅]; 146 (31) [M⁺ - C₅H₁₁]; 57 (6) [C₄H₉⁺].

HRMS (EI): berechnet 217.14666; gefunden 217.14709, Δ = 0.43 mmu.

***N*-Butyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gf)**

Summenformel (molare Masse): C₁₅H₂₀N₂O (244,32 g/mol) *Ausbeute:* 133 mg (54,38%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.79 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.88 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 0.89 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.2 Hz, CH₃); 1.12 (t, 1.5H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₃); 1.24 - 1.31 (m, 2H, CH₂); 1.44 - 1.50 (m, 2H, CH₂); 1.98 (q, 1H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.16 (q, 1H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 3.18 - 3.24 (m, 1H, CH₂); 3.34 - 3.42 (m, 1H, CH₂); 5.63 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.57 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.22 (q, 1H, J_{HH} = 4.8 Hz, CH_{Py}); 7.89 (dt, 1H, J_{HH} = 2.0 Hz, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Py}); 8.43 (m, 1H, CH_{Py}); 8.56 (m, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.11 (CH_3); 9.91 (CH_3); 13.57 (CH_3); 13.71 (CH_3); 19.83 (CH_2); 20.03 (CH_2); 29.76 (CH_2); 30.89 (CH_2); 31.41 (CH_2); 31.73 (CH_2); 39.20 (CH_2); 41.86 (CH_2); 56.75 (C); 111.60 ($=\text{CH}$); 123.47 (CH_{Py}); 132.36 ($=\text{CH}$); 134.58 (CH_{Py}); 136.46 (C_{Py}); 148.22 (CH_{Py}); 178.86 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 245 (100) [$\text{M} + 1$]; 244 (68) [M^+]; 215 (41) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 201 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 173 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 27 (60) [C_2H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 244.15756; gefunden 244.15759, $\Delta = 0.03$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 m; 2932 m; 2874 w; 1694 vs (C=O); 1670 vs; 1655 vs; 1547 m; 1416 m; 1373 m; 1261 m; 1026 m; 806 s; 714 vs.

***N*-Butyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gf)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$ (228,32 g/mol) *Ausbeute:* 72 mg (31,53%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.95 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_3); 1.20 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.40 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 1.73 (m, 2H, CH_2); 2.69 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.83 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, CH_2); 6.22 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 6.63 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, $=\text{CH}$); 7.50 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 3.2$ Hz, $J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, CH_{Py}); 7.64 (dt, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, CH_{Py}); 8.37 (m, 1H, CH_{Py}); 8.60 (m, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 13.75 (CH_3); 15.18 (CH_3); 17.76 (CH_2); 20.13 (CH_2); 33.73 (CH_2); 46.41 (CH_2); 107.42 ($=\text{CH}$); 119.92 (C); 123.13 ($=\text{CH}$); 123.62 (CH_{Py}); 128.83 (C); 130.88 (C_{Py}); 134.83 (CH_{Py}); 146.03 (CH_{Py}); 148.76 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 228 (100) [M^+]; 213 (19) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 185 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 157 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 149 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$]; 57 (6) [C_4H_9^+]; 29 (20) [C_2H_5^+].

HRMS (EI): berechnet 228.16265; gefunden 228.16302, $\Delta = 0.37$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gg)**

Summenformel (molare Masse): C₂₁H₂₄N₂O (320,42 g/mol) *Ausbeute:* 204 mg (63,67%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.88 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.29 (s, 9H, CH₃); 2.10 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 5.81 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.01 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.37 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.38 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.50 (dd, 1H, J_{HH} = 3.4 Hz, J_{HH} = 5.8 Hz, CH_{Py}); 7.96 (dt, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Py}); 8.50 (m, 1H, CH_{Py}); 8.62 (m, 1H, CH_{Py}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.12 (CH₃); 31.27 (CH₃); 31.80 (CH₂); 34.50 (C); 57.42 (C); 112.57 (=CH); 121.23 (CH_{Ph}); 123.25 (CH_{Py}); 126.06 (CH_{Ph}); 130.91 (C_{Ph}); 132.50 (=CH); 134.06 (C_{Py}); 134.58 (CH_{Py}); 148.32 (C_{Ph}); 148.53 (CH_{Py}); 149.08 (CH_{Py}); 177.67 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 320 (100) [M⁺]; 305 (42) [M⁺ - CH₃]; 291 (61) [M⁺ - C₂H₅]; 277 (22) [M⁺ - C₃H₇]; 134 (95) [C₁₀H₁₄⁺]; 57 (14) [C₄H₉⁺].

HRMS (EI): berechnet 320.18886; gefunden 320.18865, Δ = 0.21 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2920 vs; 2851 s; 1709 w (C=O); 1462 m; 1261 w; 1022 w; 802 m; 718 w.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gg)**

Summenformel (molare Masse): C₂₁H₂₄N₂ (304,42 g/mol) *Ausbeute:* 93 mg (30,55%)

Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.94 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.36 (s, 9H, CH₃); 2.72 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 5.35 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.75 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.99 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.35 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.40 (m, 1H, CH_{Py}); 8.35 (m, 1H, CH_{Py}); 8.59 (m, 1H, CH_{Py}); 8.64 (m, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.10 (CH_3); 19.19 (CH_2); 31.32 (CH_3); 34.43 (C); 108.32 (=CH); 114.93 (C); 119.39 (CH_{Ph}); 122.25 (=CH); 126.30 (CH_{Ph}); 128.85 (CH_{Py}); 132.39 (C); 130.90 (CH_{Py}); 134.13 (C_{Py}); 134.94 (C_{Ph}); 146.52 (C_{Ph}); 147.95 (CH_{Py}); 148.67 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 304 (100) [M^+]; 289 (68) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 233 (21) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 57 (14) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 304.19395; gefunden 304.19406, $\Delta = 0.11$ mmu.

***N*-sec.-Butyl-3-ethyl-3-(3-pyridyl)-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (4gh)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ (244,32 g/mol) *Ausbeute:* 98 mg (40,11%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.66 - 0.86 (m, 6H, 2 CH_3); 1.10 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3); 1.15 (d, 1.5H, $J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, CH_3); 1.49 (m, 2H, CH_2); 1.96 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.96 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.00 (m, 1H, CH); 5.59 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 5.62 (d, 0.5H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 6.59 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, =CH); 7.19 (q, 1H, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, CH_{Py}); 7.84 (m, 1H, CH_{Py}); 8.41 (dd, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, CH_{Py}); 8.54 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.90 (CH_3); 9.16 (CH_3); 10.61 (CH_3); 10.70 (CH_3); 19.36 (CH_3); 19.53 (CH_3); 28.33 (CH_2); 28.37 (CH_2); 31.07 (CH_2); 31.23 (CH_2); 48.55 (CH); 48.59 (CH); 57.12 (C); 57.17 (C); 111.92 (=CH); 112.04 (=CH); 123.35 (CH_{Py}); 128.80 (=CH); 128.88 (=CH); 134.34 (CH_{Py}); 134.39 (CH_{Py}); 135.92 (C_{Py}); 135.98 (C_{Py}); 148.18 (CH_{Py}); 178.61 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 244 (100) [M^+]; 229 (3) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 215 (89) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 201 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$]; 187 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$]; 173 (6) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}$]; 159 (76) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{13}$]; 57 (8) [C_4H_9^+].

HRMS (EI): berechnet 244.15756; gefunden 244.15763, $\Delta = 0.07$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2967 w; 2932 vw; 2878 vw; 1694 vs (C=O); 1609 m; 1458 m; 1381 s; 1258 s; 1219 s; 1026 m; 910 m; 806 m; 714 vs.

***N*-sec.-Butyl-2-ethyl-3-(3-pyridyl)-pyrrol (5gh)**

Summenformel (molare Masse): C₁₅H₂₀N₂ (228,32 g/mol) *Ausbeute:* 97 mg (42,48%)

Eluent: Dichlormethan

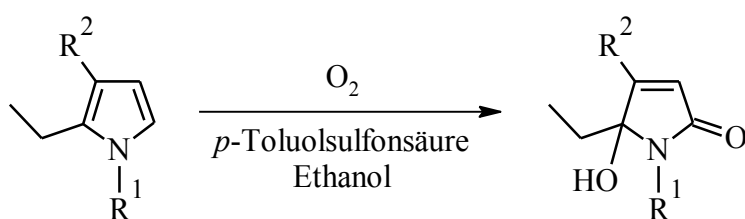
¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.84 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.22 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.42 (d, 3H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH₃); 1.77 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.69 (q, 2H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 4.02 (sext, 1H, J_{HH} = 6.8 Hz, CH); 6.27 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.67 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.24 (qd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, CH_{Py}); 7.64 (dt, 1H, J_{HH} = 2.0 Hz, J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{Py}); 8.39 (dd, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, J_{HH} = 4.8 Hz, CH_{Py}); 8.63 (dd, 1H, J_{HH} = 0.8 Hz, J_{HH} = 2.2 Hz, CH_{Py}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 11.01 (CH₃); 15.52 (CH₃); 17.70 (CH₂); 22.29 (CH₃); 31.07 (CH₂); 52.67 (CH); 107.84 (=CH); 115.71 (=CH); 116.93 (C); 123.17 (CH_{Py}); 131.42 (C); 133.53 (C_{Py}); 134.86 (CH_{Py}); 146.05 (CH_{Py}); 148.96 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 228 (100) [M⁺]; 213 (78) [M⁺ - CH₃]; 199 (24) [M⁺ - C₂H₅]; 157 (41) [M⁺ - C₅H₁₁].

HRMS (EI): berechnet 228.16265; gefunden 228.16293, Δ = 0.28 mmu.

6.4.2 Oxidative Umsetzung der Pyrrol-Derivate der 4-Komponenten-Katalyse (6aa-gh)



- Katalyseschema 2 -

Die aus den 4-Komponenten-Katalysen erhaltenen Pyrrole wurden jeweils zusammen mit 5 mol% *p*-Toluolsulfonsäure in einem Milliliter Ethanol gelöst. Die 41 Lösungen wurden dann im Abzug für einen Monat offen stehengelassen um so mit dem in der Luft befindlichen Sauerstoff reagieren zu können. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die einzelnen roten Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt und für eine erste orientierende Untersuchung zur $^1\text{H-NMR}$ Analyse abgegeben, nachdem das Lösungsmittel mittels Kälte-destillation entfernt wurde.

Anschließend wurden mittels Säulenchromatographie die Produktgemische von der noch vorhandenen *p*-Toluolsulfonsäure getrennt. Hierzu wurden diese auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei zum einen ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz. Das jeweilige Lösungsmittel, welches das entsprechende Produkt ergab, wird in der folgenden Auswertung genannt.

Es konnte nicht in allen Fällen eine ausreichende Menge isoliert werden, um die spektroskopischen Untersuchungen durchführen zu können. Im Folgenden erfolgt daher nur von 17 der erhaltenen 5-Hydroxy-1*H*-pyrrolo-2-on-Derivaten eine vollständige Auswertung der erhaltenen spektroskopischen Daten.

***N*-Benzyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6aa)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Fe}$ (401,29 g/mol) *Ausbeute:* 102 mg (85,33%)

Eluent: Dichlormethan

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.37 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.98 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 4.11 (s, 5H, FeCp); 4.39 - 4.44 (m, 2H, FeCpR); 4.39 - 4.44 (m, 2H, CH_2Ph); 4.65 - 4.67 (m, 2H, FeCpR); 6.16 (s, 1H, =CH); 7.28 - 7.44 (m, 5H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.49 (CH_3); 28.47 (CH_2); 41.88 (CH_2Ph); 67.79 (FeCpR); 68.87 (FeCpR); 69.96 (FeCp); 73.17 (CpR); 94.35 (C); 118.17 (=CH); 127.25 (CH_{Ph}); 128.40 (CH_{Ph}); 128.45 (CH_{Ph}); 138.73 (C_{Ph}); 161.08 (C); 169.79 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 401 (89) [M^+]; 400 (100) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 384 (10) [$\text{M}^+ - \text{OH}$]; 370 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - 2 \text{H}$]; 250 (2) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{H}$].

HRMS (EI): berechnet 399.11250; gefunden 399.09175, $\Delta = 20.75$ mmu.

***N*-Benzyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-phenyl-1*H*-pyrrol-2-on (6ba)**

Summenformel (molare Masse): C₁₉H₁₉NO₂ (293,37 g/mol) *Ausbeute:* 117 mg (94,55%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.30 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.96 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 4.56 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 15.2 Hz, J_{HH} = 73.2 Hz, CH₂Ph); 6.36 (s, 1H, =CH); 7.26 - 7.44 (m, 10H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.20 (CH₃); 29.69 (CH₂); 41.84 (CH₂Ph); 95.01 (C); 121.46 (=CH); 127.36 (CH_{Ph}); 127.47 (CH_{Ph}); 128.51 (CH_{Ph}); 128.55 (CH_{Ph}); 128.73 (CH_{Ph}); 128.84 (CH_{Ph}); 130.16 (C_{Ph}); 138.96 (C_{Ph}); 153.80 (C); 171.30 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 293 (100) [M⁺]; 277 (34) [M⁺ - O]; 264 (50) [M⁺ - C₂H₅]; 186 (88) [M⁺ - C₇H₇ - O].

HRMS (EI): berechnet 293.14158; gefunden 293.14029, $\Delta = 1.29$ mmu.

***N*-Phenyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6ab)**

Summenformel (molare Masse): C₂₂H₂₁NO₂Fe (387,26 g/mol) *Ausbeute:* 172 mg (83,97%)

Eluent: Ethanol

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.52 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.97 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.85 (s, 1H, OH); 4.18 (s, 5H, FeCp); 4.47 (m, 1H, FeCpR); 4.52 (m, 1H, FeCpR); 4.74 (m, 2H, FeCpR); 6.25 (s, 1H, =CH); 7.40 (t, 3H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ph}); 7.63 (d, 2H, J_{HH} = 8.0 Hz, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.72 (CH₃); 29.36 (CH₂); 68.04 (FeCpR); 68.92 (FeCpR); 70.07 (FeCp); 72.80 (CpR); 95.70 (C); 118.39 (=CH); 125.60 (CH_{Ph}); 126.27 (CH_{Ph}); 128.93 (CH_{Ph}); 135.96 (C_{Ph}); 160.90 (C); 169.03 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 387 (51) [M^+]; 369 (100) [$M^+ - H_2O$]; 355 (20) [$M^+ - O_2$]; 340 (14) [$M^+ - C_2H_5 - H_2O$]; 322 (9) [$M^+ - C_5H_5$]; 304 (34) [$M^+ - C_5H_5 - H_2O$]; 249 (25) [$M^+ - C_5H_5Fe - OH$].

HRMS (EI): berechnet 385.09685; gefunden 385.08539, $\Delta = 11.46$ mmu.

***N*-Phenyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-phenyl-1*H*-pyrrol-2-on (6bb)**

Summenformel (molare Masse): $C_{18}H_{17}NO_2$ (279,34 g/mol) *Ausbeute:* 139 mg (87,92%)

Eluent: Ethanol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.51 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.97 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 2.26 (s, 1H, OH); 6.44 (s, 1H, =CH); 7.36 - 7.44 (m, 6H, CH_{Ph}); 7.58 - 7.60 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.81 - 7.83 (m, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 7.46 (CH_3); 27.62 (CH_2); 96.29 (C); 121.77 (=CH); 125.98 (CH_{Ph}); 126.66 (CH_{Ph}); 127.59 (CH_{Ph}); 128.37 (CH_{Ph}); 128.93 (CH_{Ph}); 129.00 (CH_{Ph}); 130.35 (C_{Ph}); 130.92 (C_{Ph}); 157.91 (C); 168.81 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 279 (69) [M^+]; 261 (24) [$M^+ - H_2O$]; 250 (100) [$M^+ - C_2H_5$]; 246 (15) [$M^+ - OH - O$]; 29 (15) [$C_2H_5^+$].

HRMS (EI): berechnet 279.12593; gefunden 279.12650, $\Delta = 0.57$ mmu.

***N*-Phenyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-methyl-1*H*-pyrrol-2-on (6cb)**

Summenformel (molare Masse): $C_{13}H_{15}NO_2$ (217,27 g/mol) *Ausbeute:* 113 mg (90,89%)

Eluent: Ethanol

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.55 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.79 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.97 (d, 3H, $J_{HH} = 1.6$ Hz, CH_3); 3.00 (s, 1H, OH); 5.87 (d, 1H, $J_{HH} = 1.6$ Hz, =CH); 7.33 - 7.37 (m, 3H, CH_{Ph}); 7.53 - 7.56 (m, 2H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.20 (CH_3); 12.12 (CH_3); 25.95 (CH_2); 95.63 (C); 122.92 ($=\text{CH}$); 125.36 (CH_{Ph}); 126.23 (CH_{Ph}); 128.86 (CH_{Ph}); 135.87 (C_{Ph}); 159.26 (C); 169.45 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 217 (53) [M^+]; 202 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 188 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 172 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}$]; 160 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}$].

HRMS (EI): berechnet 217.11028; gefunden 217.11005, $\Delta = 0.23$ mmu.

***N*-Phenyl-5-ethyl-4-*para*-fluorphenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6eb)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NO}_2\text{F}$ (297,33 g/mol) *Ausbeute:* 151 mg (89,82%)

Eluent: Dichlormethan

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.44 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.32 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.42 (s, 1H, $=\text{CH}$); 7.13 - 7.17 (m, 3H, CH_{Ph}); 7.40 - 7.55 (m, 6H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.52 (CH_3); 26.66 (CH_2); 99.32 (C); 114.09 (CH_{Ph}); 124.02 ($=\text{CH}$); 127.78 (CH_{Ph}); 128.98 (CH_{Ph}); 129.19 (CH_{Ph}); 130.46 (CH_{Ph}); 134.60 (C_{Ph}); 141.60 (C_{Ph}); 153.36 (C); 160.56 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 249.2$ Hz, C_F); 168.98 ($\text{C}=\text{O}$).

MS (DEI): m/z (%) = 297 (2) [M^+]; 268 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 252 (3) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}$]; 223 (5) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH} - \text{CO}$]; 170 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{F} - \text{O}_2$]; 141 (74) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_4\text{F} - \text{O}_2 - \text{C}_2\text{H}_5$]; 77 (65) [C_6H_5^+].

***N*-Phenyl-5-ethyl-4-furyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6fb)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (269,30 g/mol) *Ausbeute:* 113 mg (89,70%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.44 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_3); 2.32 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.42 (s, 1H, $=\text{CH}$); 6.94 - 6.98 (m, 1H, $=\text{CH}$); 7.13 - 7.17 (m, 3H, $=\text{CH}$ und CH_{Ph}); 7.40 - 7.55 (m, 4H, CH_{Ph}); 7.84 - 7.86 (m, 1H, $=\text{CH}$).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.32 (CH_3); 27.44 (CH_2); 96.87 (C); 112.09 (=CH); 117.30 (=CH); 124.04 (=CH); 125.03 (CH_{Ph}); 128.95 (CH_{Ph}); 129.12 (CH_{Ph}); 137.12 (C_{Ph}); 144.50 (=CH); 147.79 (=C); 152.94 (C); 168.33 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 268 (10) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 254 (33) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 240 (4) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 224 (27) [$\text{M}^+ - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$].

***N*-para-Tolyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6ac)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Fe}$ (401,29 g/mol) *Ausbeute:* 195 mg (93,50%)

Eluent: Dichlormethan

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.48 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_3); 1.89 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, CH_2); 2.32 (s, 3H, CH_3); 4.15 (s, 5H, FeCp); 4.42 - 4.44 (m, 2H, FeCpR); 4.65 (pt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, FeCpR); 4.69 (pt, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, FeCpR); 6.32 (s, 1H, =CH); 7.17 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{Ph}); 7.45 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.22 (CH_3); 20.94 (CH_3); 29.66 (CH_2); 69.92 (FeCp); 70.14 (FeCpR); 70.48 (FeCpR); 74.24 (CpR); 99.83 (C); 121.14 (=CH); 123.53 (CH_{Ph}); 129.40 (CH_{Ph}); 135.09 (C_{Ph}); 137.53 (C_{Ph}); 158.07 (C); 165.96 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 383 (47) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$]; 369 (6) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3 - \text{OH}$]; 355 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{OH}$]; 318 (44) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5 - \text{H}_2\text{O}$]; 263 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \text{OH}$]; 248 (15) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \text{OH} - \text{CH}_3$]; 234 (10) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \text{OH} - \text{C}_2\text{H}_5$]; 121 (7) [$\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}^+$].

***N*-para-Tolyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-phenyl-1*H*-pyrrol-2-on (6bc)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ (293,37 g/mol) *Ausbeute:* 110 mg (80,29%)

Eluent: Dichlormethan

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.43 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_3); 1.73 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH_2); 2.34 (s, 3H, CH_3); 6.46 (s, 1H, =CH); 7.40 - 7.50 (m, 9H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.91 (CH_3); 20.97 (CH_3); 29.66 (CH_2); 95.18 (C); 117.76 (=CH); 122.56 (CH_{Ph}); 122.84 (CH_{Ph}); 126.83 (CH_{Ph}); 129.07 (CH_{Ph}); 129.70 (CH_{Ph}); 130.05 (C_{Ph}); 134.18 (C_{Ph}); 136.93 (C_{Ph}); 156.26 (C); 169.35 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 293 (26) [M^+]; 277 (55) [$\text{M}^+ - \text{O}$]; 264 (24) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 248 (58) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}$]; 167 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}$]; 141 (36) [$\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_7 - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}_2$].

HRMS (EI): berechnet 293.14158; gefunden 293.14124, $\Delta = 0.34$ mmu.

***N*-para-Tolyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-methyl-1*H*-pyrrol-2-on (6cc)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ (231,29 g/mol) *Ausbeute:* 96 mg (87,99%)

Eluent: Ethanol

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.56 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.74 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.97 (d, 3H, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, CH_3); 2.33 (s, 3H, CH_3); 5.89 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, =CH); 7.16 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, CH_{Ph}); 7.39 (d, 2H, $J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.27 (CH_3); 12.15 (CH_3); 21.04 (CH_3); 26.02 (CH_2); 95.44 (C); 123.01 (=CH); 125.59 (CH_{Ph}); 129.53 (CH_{Ph}); 133.03 (C_{Ph}); 136.17 (C_{Ph}); 159.03 (C); 169.48 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 231 (100) [M^+]; 215 (7) [$\text{M}^+ - \text{O}$]; 202 (59) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 201 (76) [$\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$]; 107 (11) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3 - \text{C}_7\text{H}_7$].

HRMS (EI): berechnet 231.12593; gefunden 231.12629, $\Delta = 0.36$ mmu.

***N*-Cyclohexyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6ad)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Fe}$ (393,30 g/mol) *Ausbeute:* 143 mg (85,89%)

Eluent: Dichlormethan

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.57 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.10 - 1.35 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.58 - 1.68 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.93 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.90 - 1.99 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 3.20 - 3.30 (m, 1H, CH_{Cy}); 4.11 (s, 5H, FeCp); 4.41 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, FeCpR); 4.65 (pt, 2H, $J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, FeCpR); 6.03 (s, 1H, =CH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.32 (CH_3); 25.24 (CH_2); 26.44 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 26.49 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 31.16 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 51.92 (CH_{Cy}); 67.77 (FeCpR); 68.57 (FeCpR); 69.88 (FeCp); 73.41 (CpR); 94.73 (C); 119.57 (=CH); 159.40 (C); 169.53 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 393 (100) [M^+]; 377 (45) [$\text{M}^+ - \text{O}$]; 361 (17) [$\text{M}^+ - \text{O}_2$]; 348 (19) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O}$]; 328 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5$]; 310 (14) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 255 (23) [$\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe} - \text{OH}$].

***N*-Cyclohexyl-5-ethyl-4-*para*-fluorophenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6ed)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{NO}_2\text{F}$ (303,38 g/mol) *Ausbeute:* 95 mg (92,40%)

Eluent: Dichlormethan

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.51 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.13 - 1.29 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.63 - 1.65 (m, 2H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 1.88 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 1.97 - 2.02 (m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 2.43 (s, 1H, OH); 3.30 - 3.38 (m, 1H, CH_{Cy}); 6.31 (s, 1H, =CH); 7.07 - 7.11 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.66 - 7.70 (m, 2H, CH_{Ph}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.71 (CH_3); 25.29 (CH_2); 26.38 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 26.58 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 29.82 ($\text{CH}_{2\text{Cy}}$); 51.59 (CH_{Cy}); 98.86 (C); 116.10 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 21.4$ Hz, CH_{Ph}); 123.44 (=CH); 128.78 (d, 2C, $J_{\text{CF}} = 8.3$ Hz, CH_{Ph}); 133.35 (C_{Ph}); 152.73 (C); 163.65 (d, 1C, $J_{\text{CF}} = 249.9$ Hz, C_{F}); 169.12 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 302 (16) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 287 (11) [$\text{M}^+ - \text{O}$]; 274 (8) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 220 (26) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11}$]; 205 (33) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CH}_3$]; 192 (42) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{CO}$]; 123 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{12} - \text{C}_6\text{H}_5\text{F}$]; 109 (27) [$\text{M}^+ - \text{C}_6\text{H}_{11} - \text{C}_6\text{H}_4\text{F} - \text{O}$]; 95 (37) [$\text{C}_6\text{H}_4\text{F}^+$].

HRMS (EI): berechnet 303.16346; gefunden 303.16002, $\Delta = 3.44$ mmu.

***N*-Butyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6af)**

Summenformel (molare Masse): C₂₀H₂₅NO₂Fe (367,27 g/mol) *Ausbeute:* 87 mg (94,60%)

Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.52 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.94 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.36 (sext, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 1.56 - 1.73 (m, 2H, CH₂); 2.02 (q, 2H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₂); 2.42 (s, 1H, OH); 3.70 (q, 2H, J_{HH} = 7.0 Hz, CH₂); 4.12 (s, 5H, FeCp); 4.42 (pt, 2H, J_{HH} = 1.1 Hz, FeCpR); 4.67 (pt, 2H, J_{HH} = 1.1 Hz, FeCpR); 6.09 (s, 1H, =CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.71 (CH₃); 13.83 (CH₃); 20.65 (CH₂); 28.17 (CH₂); 31.49 (CH₂); 38.51 (CH₂); 67.76 (FeCpR); 68.74 (FeCpR); 69.90 (FeCp); 73.32 (CpR); 94.14 (C); 118.48 (=CH); 160.26 (C); 169.70 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 367 (100) [M⁺]; 350 (33) [M⁺ - OH]; 294 (8) [M⁺ - C₄H₉ - O]; 229 (20) [M⁺ - C₅H₅Fe - OH].

***N*-*para*-*tert*-Butylphenyl-5-ethyl-4-ferrocenyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6ag)**

Summenformel (molare Masse): C₂₆H₂₉NO₂Fe (443,37 g/mol) *Ausbeute:* 183 mg (94,36%)

Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.55 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.31 (s, 9H, CH₃); 1.92 (q, 2H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂); 2.84 (s, 1H, OH); 4.17 (s, 5H, FeCp); 4.44 - 4.50 (m, 2H, FeCpR); 4.72 - 4.73 (m, 2H, FeCpR); 6.24 (s, 1H, =CH); 7.37 - 7.43 (m, 2H, CH_{Ph}); 7.48 - 7.52 (m, 2H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 7.80 (CH₃); 26.37 (CH₂); 31.32 (CH₃); 34.50 (C); 68.03 (FeCpR); 68.85 (FeCpR); 70.03 (FeCp); 72.96 (CpR); 95.55 (C); 118.48 (=CH); 125.44 (CH_{Ph}); 125.86 (CH_{Ph}); 135.19 (C_{Ph}); 149.21 (C_{Ph}); 160.63 (C); 169.10 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 443 (96) $[M^+]$; 427 (76) $[M^+ - O]$; 426 (40) $[M^+ - OH]$; 425 (75) $[M^+ - H_2O]$; 398 (22) $[M^+ - 3 CH_3]$; 360 (98) $[M^+ - C_5H_5 - H_2O]$; 322 (48) $[M^+ - C_5H_5Fe]$; 305 (58) $[M^+ - C_5H_5Fe - OH]$; 294 (64) $[M^+ - C_5H_5Fe - CO]$.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-methyl-1*H*-pyrrol-2-on (6cg)**

Summenformel (molare Masse): $C_{17}H_{23}NO_2$ (273,38 g/mol) *Ausbeute:* 115 mg (91,47%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.52 (t, 3H, $J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3); 1.30 (s, 9H, CH_3); 1.72 (q, 2H, $J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_2); 1.92 (d, 3H, $J_{HH} = 1.5$ Hz, CH_3); 6.04 (d, 1H, $J_{HH} = 1.5$ Hz, =CH); 7.37 (d, 2H, $J_{HH} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}); 7.43 (d, 2H, $J_{HH} = 8.8$ Hz, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 6.86 (CH_3); 12.30 (CH_3); 25.97 (CH_2); 31.32 (CH_3); 34.42 (C); 99.41 (C); 123.26 (CH_{Ph}); 124.93 (=CH); 125.74 (CH_{Ph}); 133.55 (C_{Ph}); 148.25 (C_{Ph}); 156.65 (C); 169.52 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 273 (10) $[M^+]$; 272 (41) $[M^+ - H]$; 256 (17) $[M^+ - OH]$; 228 (22) $[M^+ - 3 CH_3]$; 216 (6) $[M^+ - C(CH_3)_3]$.

HRMS (EI): berechnet 272.16494 $[M^+ - H]$; gefunden 272.16400 $[M^+ - H]$, $\Delta = 0.94$ mmu.

***N*-para-tert.-Butylphenyl-5-ethyl-4-furyl-5-hydroxy-1*H*-pyrrol-2-on (6fg)**

Summenformel (molare Masse): $C_{20}H_{23}NO_3$ (325,40 g/mol) *Ausbeute:* 125 mg (93,15%)

Eluent: Dichlormethan

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 0.52 (t, 3H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.35 (s, 9H, CH_3); 1.95 (q, 2H, $J_{HH} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.41 (s, 1H, =CH); 6.51 (dd, 1H, $J_{HH} = 1.8$ Hz, $J_{HH} = 3.4$ Hz, =CH); 6.60 (d, 1H, $J_{HH} = 3.1$ Hz, =CH); 7.20 (d, 2H, $J_{HH} = 8.4$ Hz, CH_{Ph}); 7.46 (d, 2H, $J_{HH} = 8.4$ Hz, CH_{Ph}); 7.53 (d, 1H, $J_{HH} = 1.2$ Hz, =CH).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 5.41 (CH_3); 22.91 (CH_2); 31.27 (CH_3); 34.68 (C); 100.48 (C); 111.24 (=CH); 111.99 (=CH); 122.40 (=CH); 125.93 (CH_{Ph}); 126.08 (CH_{Ph}); 133.95 (C_{Ph}); 144.34 (=CH); 147.06 (=C); 147.72 (C_{Ph}); 154.54 (C); 168.56 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 325 (7) [M^+]; 310 (16) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 309 (58) [$\text{M}^+ - \text{O}$]; 294 (100) [$\text{M}^+ - \text{O}_2$]; 280 (31) [$\text{M}^+ - 3 \text{CH}_3$].

HRMS (EI): berechnet 325.16779; gefunden 325.16674, $\Delta = 1.05$ mmu.

***N*-Butyl-5-ethyl-5-hydroxy-4-(3-pyridyl)-1*H*-pyrrol-2-on (6gf)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260,34 g/mol) *Ausbeute:* 76 mg (92,59%)

Eluent: Ethanol

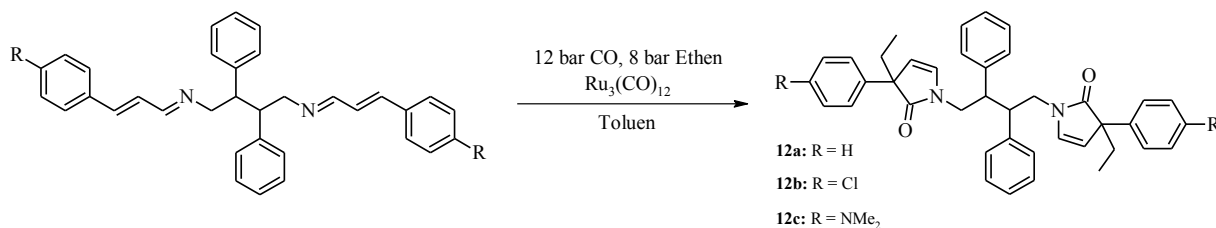
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.51 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.94 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.33 - 1.40 (m, 2H, CH_2); 1.60 - 1.66 (m, 2H, CH_2); 1.94 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.59 (t, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 6.39 (s, 1H, =CH); 7.33 - 7.37 (m, 1H, CH_{Py}); 8.09 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, CH_{Py}); 8.57 - 8.62 (m, 1H, CH_{Py}); 8.98 (s, 1H, CH_{Py}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 7.39 (CH_3); 13.84 (CH_3); 20.71 (CH_2); 27.51 (CH_2); 31.29 (CH_2); 38.59 (CH_2); 94.55 (C); 123.26 (CH_{Py}); 123.77 (=CH); 134.60 (CH_{Py}); 136.51 (C_{Py}); 148.35 (CH_{Py}); 150.76 (CH_{Py}); 156.09 (C); 68.81 (C=O).

MS (DEI): m/z (%) = 260 (12) [M^+]; 259 (23) [$\text{M}^+ - \text{H}$]; 245 (42) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$]; 231 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$]; 201 (7) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_2\text{H}_6$]; 188 (25) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5 - \text{C}_3\text{H}_7$]; 175 (39) [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_4\text{H}_9$].

HRMS (EI): berechnet 259.14454 [$\text{M}^+ - \text{H}$]; gefunden 259.14403 [$\text{M}^+ - \text{H}$], $\Delta = 0.51$ mmu.

6.4.3 Katalytische Umsetzung der Imine des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins zu den Bis-dihydropyrrolonen (12a-12c)



- Katalyseschema 3 -

Es wurden 1 mmol des jeweiligen Zimtaldimins (A: 469 mg, B: 538 mg, C: 555 mg) zusammen mit 38,36 mg (0,06 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl in 4 ml getrocknetem Toluol in einen Standard-Autoklaven gegeben. Anschließend wurde dieser sekuriert und mit 12 bar Kohlenmonoxid und 8 bar Ethen befüllt. Die Katalyse erfolgte für 16 Stunden unter Rühren bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Nach Beendigung der Reaktionen wurden die rotorangen Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt und das Lösungsmittel mittels Kälte-destillation entfernt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Trennung der Rohprodukte. Hierzu wurde das Produktgemisch auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei zum einen ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz.

Das jeweilige Lösungsmittel, welches das entsprechende Produkt ergab, wird in der folgenden Auswertung genannt. Es konnten so die gewünschten Produkte als rotorange Feststoffe erhalten werden.

Das Katalysprodukt **A** konnte darüber hinaus auch direkt durch Umsetzung des *N,N*-Bis-(3-phenylallyliden)-2,3-diphenylbutan-1,4-diamins (240 mg, 1 mmol) und Zimtaldehyd (264 mg, 2 mmol) in einer 4-Komponenten-Reaktion bereitgestellt werden. Hierzu wurden die beiden Ausgangsstoffe zusammen mit 19,18 mg (0,03 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl in 4 ml getrocknetem Toluol in einen Standard-Autoklaven gegeben. Die Reaktion und anschließende Aufarbeitung erfolgte unter denselben Bedingungen wie bereits oben beschrieben. ^[68]

1,1'-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)bis(3-ethyl-3-phenyl-1H-pyrrol-2(3H)-on) (12a)

Summenformel (molare Masse): C₄₀H₄₀N₂O₂ (580,76 g/mol) *Ausbeute:* 533 mg (91,78%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.45 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.67 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.52 - 1.95 (m, 4H, CH₂); 3.18 - 3.46 (m, 6H, CH₂ und CH); 5.18 - 5.30 (m, 2H, =CH); 5.77 - 5.96 (m, 2H, =CH); 7.02 - 7.38 (m, 20H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 8.9 (CH₃); 30.4 (CH₂); 46.6 (CH); 48.3 (CH₂); 58.1 (C); 112.2 (=CH); 126.6 (C_{Ph}); 126.9 (CH_{Ph}); 127.4 (CH_{Ph}); 128.3 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 128.8 (CH_{Ph}); 131.7 (=CH); 139.5 (C_{Ph}); 139.8 (CH_{Ph}); 179.4 (CO).

MS (EI): m/z (%) = 580 (18) [M⁺]; 551 (4) [M⁺ - C₂H₅]; 466 (12) [C₃₄H₃₀N₂⁺]; 437 (3) [C₃₂H₂₅N₂⁺]; 381 (11) [C₂₈H₁₇N₂⁺]; 365 (15) [C₂₇H₁₃N₂⁺]; 291 (18) [M/2 + H⁺]; 262 (12) [M/2 - CO]; 234 (16) [M/2 - CO - C₂H₄]; 200 (98) [C₁₅H₂₀⁺]; 172 (100) [C₁₃H₁₆⁺]; 158 (27) [C₁₂H₁₄⁺]; 143 (20) [C₁₁H₁₁⁺]; 129 (18) [C₁₀H₉⁺]; 115 (30) [C₉H₇⁺]; 91 (67) [C₈H₉⁺]; 77 (20) [C₆H₅⁺]; 57 (47) [C₄H₉⁺]; 44 (64) [C₃H₇⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 3060 m; 3028 m; 2966 m; 2929 m; 1697 s (C=O); 1609 m; 1495 m; 1453 m; 1262 m; 1156 m.

1,1'-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)bis[3-ethyl-3-(4'-chlorphenyl)-1H-pyrrol-2(3H)-on] (12b)

Summenformel (molare Masse): C₄₀H₃₈N₂O₂Cl₂ (649,65 g/mol) *Ausbeute:* 512 mg (78,81%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.45 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 0.85 (t, 3H, J_{HH} = 7.4 Hz, CH₃); 1.50 - 1.85 (m, 4H, CH₂); 3.03 - 3.48 (m, 6H, CH₂ und CH); 5.15 - 5.29 (m, 2H, =CH); 5.76 - 5.94 (m, 2H, =CH); 6.95 - 7.61 (m, 18H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.8 (CH_3); 11.4 (CH_3); 29.0 (CH_2); 30.5 (CH_2); 41.3 (CH_2); 46.7 (CH); 48.2 (CH_2); 57.5 (C); 111.6 ($=\text{CH}$); 127.5 (CH_{Ph}); 128.0 (CH_{Ph}); 128.3 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 128.9 (CH_{Ph}); 129.4 ($=\text{CH}$); 132.2 (C_{Cl}); 138.2 (C_{Ph}); 139.4 (C_{Ph}); 179.1 (CO).

MS (DEI): m/z (%) = 648 (3) [M^+]; 620 (1) [$\text{M}^+ - \text{CO}$]; 501 (1) [$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{Cl}_2^+$]; 429 (2) [$\text{C}_{32}\text{H}_{17}\text{N}_2^+$]; 415 (2) [$\text{C}_{31}\text{H}_{15}\text{N}_2^+$]; 279 (49) [$\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{N}_2^+$]; 234 (17) [$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}^+$]; 221 (11) [$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{N}^+$]; 208 (18) [$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{N}^+$]; 194 (29) [$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}^+$]; 182 (21) [$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}^+$]; 167 (76) [$\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{N}^+$]; 149 (100) [$\text{C}_{11}\text{H}_{17}^+$]; 141 (98) [$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}^+$]; 119 (83) [$\text{C}_9\text{H}_{11}^+$]; 105 (75) [C_8H_9^+]; 91 (60) [C_7H_7^+]; 83 (56) [$\text{C}_6\text{H}_{11}^+$]; 71 (39) [$\text{C}_5\text{H}_{11}^+$]; 57 (88) [C_4H_9^+]; 43 (54) [C_3H_7^+].

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3061 m; 3028 m; 2968 m; 2934 m; 2878 m; 1700 s (C=O); 1490 m; 1453 m; 1262 m; 1157 m; 1093 m.

1,1'-(2,3-Diphenylbutan-1,4-diyl)bis[3-ethyl-3-(4'-dimethylaminophenyl)-1H-pyrrol-2(3H)on] (12c)

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$ (666,89 g/mol) *Ausbeute:* 480 mg (71,98%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 50:50)

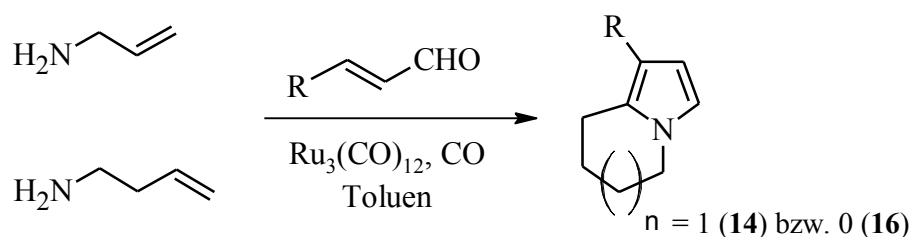
^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.43 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.67 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 0.73 - 0.98 (m, 3H, CH_3); 1.58 - 1.92 (m, 4H, CH_2); 2.83 (s, 3H, NCH_3); 2.89 (s, 9H, NCH_3); 3.20 - 3.43 (m, 6H, CH und CH_2); 5.18 - 5.25 (m, 2H, $=\text{CH}$); 5.70 - 5.87 (m, 2H, $=\text{CH}$); 6.50 - 6.66 (m, 4H, CH_{Ph}); 6.90 - 7.34 (m, 14H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 8.9 (CH_3); 9.3 (CH_3); 9.4 (CH_3); 29.4 (CH_2); 29.5 (CH_2); 30.0 (CH_2); 30.1 (CH_2); 40.7 (NCH_3); 46.3 (CH); 46.5 (CH); 48.3 (CH_2); 48.6 (CH_2); 57.2 (C); 57.3 (C); 112.6 ($=\text{CH}$); 112.7 ($=\text{CH}$); 127.1 (CH_{Ph}); 127.3 (CH_{Ph}); 127.4 (CH_{Ph}); 127.5 (CH_{Ph}); 127.6 (CH_{Ph}); 128.1 (CH_{Ph}); 128.2 (CH_{Ph}); 128.4 (CH_{Ph}); 128.5 (CH_{Ph}); 128.7 (CH_{Ph}); 128.8 (CH_{Ph}); 129.0 (CH_{Ph}); 131.2 ($=\text{CH}$); 131.3 ($=\text{CH}$); 139.6 (C_{Ph}); 139.8 (C_{Ph}); 149.5 (C_{Ph}); 149.6 (C_{Ph}); 180.0 (CO); 180.1 (CO).

MS (DEI): m/z (%) = 667 (5) $[M + H]$; 652 (1) $[MH^+ - CH_3]$; 638 (2) $[M^+ - CO]$; 545 (2) $[M^+ - C_6H_5NMe_2]$; 509 (3) $[C_{34}H_{41}N_2O_2^+]$; 494 (1) $[C_{33}H_{38}N_2O_2^+]$; 480 (2) $[C_{32}H_{36}N_2O_2^+]$; 466 (1) $[C_{31}H_{34}N_2O_2^+]$; 452 (1) $[C_{30}H_{32}N_2O_2^+]$; 438 (1) $[C_{29}H_{30}N_2O_2^+]$; 424 (1) $[C_{28}H_{28}N_2O_2^+]$; 304 (22) $[C_{20}H_{36}N_2^+]$; 243 (31) $[C_{16}H_{37}N^+]$; 229 (10) $[C_{15}H_{35}N^+]$; 215 (44) $[C_{14}H_{33}N^+]$; 201 (100) $[C_{13}H_{31}N^+]$; 186 (29) $[C_{12}H_{28}N^+]$; 170 (19) $[C_{11}H_{24}N^+]$; 148 (29) $[C_{11}H_{16}^+]$; 134 (33) $[C_{10}H_{14}^+]$; 120 (18) $[C_9H_{12}^+]$.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 3028 m; 2964 m; 2933 m; 1700 s (C=O); 1610 m; 1497 m; 1452 m; 1355 m; 1262 m; 1094.

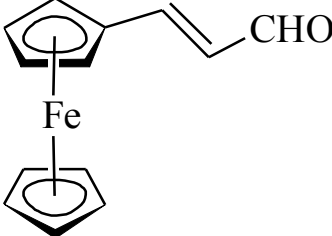
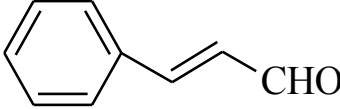
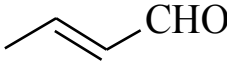
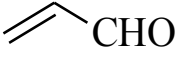
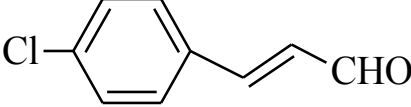
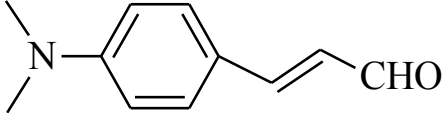
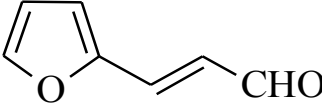
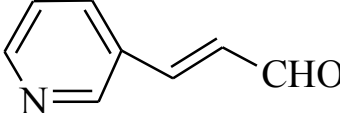
6.4.4 Kombinatorische 3-Komponenten-Katalyse α,β -ungesättigter Aldehyde mit But-3-en-1-amin und Allylamin (14a-14h und 16a-16h)



- Katalyseschema 4 -

Es wurden jeweils 1 mmol (71 mg) But-3-en-1-amin bzw. 1 mmol (57 mg) Allylamin mit 1 mmol eines α,β -ungesättigten Aldehyds sowie 19,18 mg (0,03 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl zusammen mit 4 ml getrockneten Toluol in den Automaten gegeben, nachdem dieser sekuriert wurde. Anschließend wurden 20 bar CO in die Multireaktorstation eingeleitet und es erfolgte die Reaktion bei 140 °C für 16 Stunden unter Schütteln. Nach Beendigung der Katalysen wurden die einzelnen rotorangen Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt und für eine erste orientierende Untersuchung zur 1H -NMR Analyse abgegeben, nachdem das Lösungsmittel mittels Kälte-destillation entfernt wurde. Durch die Auswertung der so erhaltenen Spektren konnte eine erste Einschätzung erfolgen, welche Katalysen erfolgreich abliefen und damit für die nun anschließende säulenchromatographische Trennung relevant waren. Hierzu wurde das Produktgemisch auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam nacheinander ein Gemisch aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz. ^[69]

Übersicht der eingesetzten α,β -ungesättigten Aldehyde:

<u>Aldehyd 1</u> 3-Ferrocenylpropenal		M = 240,08 g/mol m = 240 mg
<u>Aldehyd 2</u> <i>trans</i> -Zimtaldehyd		M = 132,16 g/mol m = 132 mg
<u>Aldehyd 3</u> Crotonaldehyd		M = 70,09 g/mol m = 70 mg
<u>Aldehyd 4</u> Acrolein		M = 56,06 g/mol m = 56 mg
<u>Aldehyd 4</u> <i>trans</i> -4-Chlorzimtaldehyd		M = 166,60 g/mol m = 167 mg
<u>Aldehyd 5</u> <i>trans</i> -4-Dimethylaminozimtaldehyd		M = 175,23 g/mol m = 175 mg
<u>Aldehyd 6</u> 3-(2-Furyl)-acrolein		M = 122,12 g/mol m = 122 mg
<u>Aldehyd 7</u> <i>trans</i> -3-(3-Pyridyl)-acrolein		M = 133,15 g/mol m = 133 mg

1-Ferrocenyl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin (14a)

Summenformel (molare Masse): C₁₈H₁₉NFe (305,20 g/mol) *Ausbeute:* 164 mg (53,74%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.84 - 1.95 (m, 4H, CH₂); 2.85 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 3.92 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 4.07 (s, 5H, FeCp); 4.15 (pt, 2H, J_{HH} = 1.6 Hz, FeCpR); 4.38 (pt, 2H, J_{HH} = 1.6 Hz, FeCpR); 6.25 (d, 1H, J_{HH} = 2.6 Hz, =CH); 6.47 (d, 1H, J_{HH} = 2.6 Hz, =CH).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.38 (CH₂); 23.26 (CH₂); 23.55 (CH₂); 45.57 (CH₂); 66.51 (FeCpR); 66.99 (FeCpR); 68.96 (FeCp); 83.35 (CpR); 107.67 (=CH); 115.11 (C); 118.37 (=CH); 125.42 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 305 (100) [M⁺]; 212 (99) [M⁺ - C₂H₄-C₅H₅]; 184 (38) [M⁺ - C₅H₅Fe]; 121 (64) [FeC₅H₅⁺]; 56 (18) [C₄H₈⁺].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2956 w (CH₂); 2922 w (CH₂); 2852 w (CH₂); 1659 m (C=C); 1411 w (CH₂); 1260 m (CH₂); 1103 s (CH₂); 1011 vs (CH₂); 801 vs (CH₂).

1-Phenyl-5,6,7,8-tetrahydroindolizin (14b)

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₅N (197,28 g/mol) *Ausbeute:* 97 mg (49,17%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.78 - 2.04 (m, 4H, CH₂); 2.95 (t, 2H, J_{HH} = 6.2 Hz, CH₂); 3.99 (t, 2H, J_{HH} = 6.2 Hz, CH₂); 6.37 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.59 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 7.12 - 7.45 (m, 5H, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.40 (CH₂); 23.39 (CH₂); 23.70 (CH₂); 45.70 (CH₂); 107.39 (=CH); 119.14 (=CH); 119.55 (C); 124.66 (CH_{Ph}); 126.00 (C); 127.08 (CH_{Ph}); 128.26 (CH_{Ph}); 137.06 (C_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 197 (100) [M^+]; 169 (18) [$M^+ - C_2H_4$]; 141 (3) [$M^+ - C_4H_8$]; 77 (3) [$C_6H_5^+$].

HRMS (EI): berechnet 197.12045; gefunden 197.11954, $\Delta = 0.91$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2959 w (CH_2); 2926 w (CH_2); 2856 w (CH_2); 1672 m (C=C); 1600 m (CH_{Ph}); 1503 m (CH_{Ph}); 1447 m (CH_2); 1259 m (CH_2); 1074 m (CH_2); 1015 m (CH_2); 799 m (CH_2); 762 s (CH_{Ph}); 695 vs (CH_{Ph}).

1-(*para*-Chlorphenyl)-5,6,7,8-tetrahydroindolizin (14e)

Summenformel (molare Masse): $C_{14}H_{14}NCl$ (231,72 g/mol) *Ausbeute:* 142 mg (61,28%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.80 - 1.86 (m, 2H, CH_2); 1.93 - 1.99 (m, 2H, CH_2); 2.89 (t, 2H, $J_{HH} = 6.4$ Hz, CH_2); 3.97 (t, 2H, $J_{HH} = 6.4$ Hz, CH_2); 6.31 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 6.57 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.26 - 7.33 (m, 4H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 21.31 (CH_2); 23.31 (CH_2); 23.69 (CH_2); 45.73 (CH_2); 107.24 (=CH); 118.42 (C); 119.39 (=CH); 128.01 (C); 128.16 (CH_{Ph}); 128.38 (CH_{Ph}); 130.24 (C_{Ph}); 135.53 (C_{Cl}).

MS (DEI): m/z (%) = 231 (100) [M^+]; 203 (12) [$M^+ - C_2H_4$]; 120 (10) [$M^+ - C_6H_4Cl$]; 111 (7) [$C_6H_4Cl^+$].

HRMS (EI): berechnet 231.08148; gefunden 231.08076, $\Delta = 0.72$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2963 w (CH_2); 2922 w (CH_2); 2852 w (CH_2); 1674 w (C=C); 1489 w (CH_2); 1259 m (CH_2); 1088 s (CH_2); 1011 vs (CH_2); 793 vs (CCl).

1-(Furan-2-yl)-5,6,7,8-tetrahydroindolizin (14g)

Summenformel (molare Masse): C₁₂H₁₃NO (187,24 g/mol) *Ausbeute:* 80 mg (42,73%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.86 - 1.96 (m, 4H, CH₂); 2.93 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 3.94 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 6.11 (d, 1H, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.40 (d, 1H, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.40 (dd, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.51 (d, 1H, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 7.34 (d, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, =CH).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 20.96 (CH₂); 23.25 (CH₂); 23.36 (CH₂); 45.54 (CH₂); 101.71 (=CH); 105.46 (=CH); 110.83 (C); 110.83 (=CH); 119.08 (=CH); 126.03 (C); 139.36 (=CH); 152.23 (C).

MS (DEI): m/z (%) = 187 (100) [M⁺]; 159 (12) [M⁺ - C₂H₄]; 130 (23) [M⁺ - C₄H₉].

HRMS (EI): berechnet 187.09971; gefunden 187.09962, Δ = 0.09 mmu.

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2922 m (CH₂); 2856 w (CH₂); 1644 m (C=C); 1504 m (CH₂); 1322 s (CH₂); 1259 s (CH₂); 1092 s (CH₂); 1015 vs (CH₂); 796 vs (CH₂); 722 vs (C=C).

1-(Pyridin-3-yl)-5,6,7,8-tetrahydroindolizin (14h)

Summenformel (molare Masse): C₁₃H₁₄N₂ (198,26 g/mol) *Ausbeute:* 92 mg (46,40%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 50:50)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.85 - 2.01 (m, 4H, CH₂); 2.90 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 3.96 (t, 2H, J_{HH} = 6.0 Hz, CH₂); 6.34 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 6.58 (d, 1H, J_{HH} = 3.0 Hz, =CH); 7.18 - 7.24 (m, 1H, CH_{Py}); 7.65 (dt, 1H, J_{HH} = 1.8 Hz, J_{HH} = 7.8 Hz, CH_{Py}); 8.34 (m, 1H, CH_{Py}); 8.66 (m, 1H, CH_{Py}).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 21.17 (CH₂); 23.18 (CH₂); 23.55 (CH₂); 45.67 (CH₂); 107.10 (=CH); 115.91 (C); 119.69 (=CH); 123.19 (C); 126.68 (CH_{Py}); 132.78 (C_{Py}); 133.68 (CH_{Py}); 145.66 (CH_{Py}); 148.13 (CH_{Py}).

MS (DEI): m/z (%) = 198 (82) [M^+]; 170 (14) [$M^+ - C_2H_4$]; 157 (6) [$M^+ - C_3H_5$]; 120 (6) [$M^+ - C_5H_4N$]; 41 (100) [$C_3H_5^+$]; 28 (58) [$C_2H_4^+$].

HRMS (EI): berechnet 198.11570; gefunden 198.11515, $\Delta = 0.55$ mmu.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2926 m (CH_2); 2856 w (CH_2); 1693 s ($C=C$); 1592 w (CH_{Ph}); 1411 m (CH_2); 1326 m (CH_2); 1159 m (CH_2); 1026 m (CH_2); 807 s (CH_{Ph}); 711 vs (CH_{Ph}).

7-Ferrocenyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin (16a)

Summenformel (molare Masse): $C_{17}H_{17}NFe$ (291,17 g/mol) *Ausbeute:* 133 mg (45,68%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.07 (t, 4H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH_2); 2.12 - 2.26 (m, 2H, CH_2); 4.12 (s, 5H, FeCp); 4.19 - 4.53 (m, 4H, FeCpR); 5.01 (d, 1H, $J_{HH} = 3.0$ Hz, =CH); 6.19 (d, 1H, $J_{HH} = 3.0$ Hz, =CH).

MS (DEI): m/z (%) = 291 (10) [M^+]; 227 (84) [$M^+ - C_5H_4$]; 199 (22) [$M^+ - C_5H_4 - C_2H_4$]; 186 (99) [$M^+ - C_5H_4 - C_3H_5$]; 121 (100) [$C_5H_5Fe^+$].

7-Phenyl-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin (16b)

Summenformel (molare Masse): $C_{13}H_{13}N$ (183,25 g/mol) *Ausbeute:* 106 mg (57,84%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$, 298 K): δ (ppm) = 1.07 (t, 4H, $J_{HH} = 7.6$ Hz, CH_2); 2.12 - 2.26 (m, 2H, CH_2); 4.98 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 5.95 (d, 1H, $J_{HH} = 2.8$ Hz, =CH); 7.20 - 7.49 (m, 5H, CH_{Ph}).

MS (DEI): m/z (%) = 183 (100) [M^+]; 155 (14) [$M^+ - C_2H_4$]; 141 (16) [$M^+ - C_3H_6$]; 129 (58) [$M^+ - C_4H_6$]; 115 (81) [$M^+ - C_4H_6N$].

HRMS (EI): berechnet 183.10480; gefunden 183.10410, $\Delta = 0.70$ mmu.

7-(Furan-2-yl)-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin (16g)

Summenformel (molare Masse): C₁₁H₁₁NO (173,21 g/mol) *Ausbeute:* 82 mg (47,34%)

Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 1.04 (t, 4H, J_{HH} = 7.6 Hz, CH₂); 2.09 - 2.34 (m, 2H, CH₂); 5.01 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.24 (d, 1H, J_{HH} = 2.8 Hz, =CH); 6.34 (dd, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 6.44 (d, 1H, J_{HH} = 3.2 Hz, =CH); 7.36 (d, 1H, J_{HH} = 1.6 Hz, =CH).

MS (DEI): m/z (%) = 173 (100) [M⁺]; 144 (10) [M⁺ - C₂H₅]; 130 (3) [M⁺ - C₃H₇]; 104 (3) [M⁺ - C₄H₇N].

HRMS (EI): berechnet 173.08406; gefunden 173.08331, Δ = 0.75 mmu.

7-(Pyridin-3-yl)-2,3-dihydro-1H-pyrrolizin (16h)

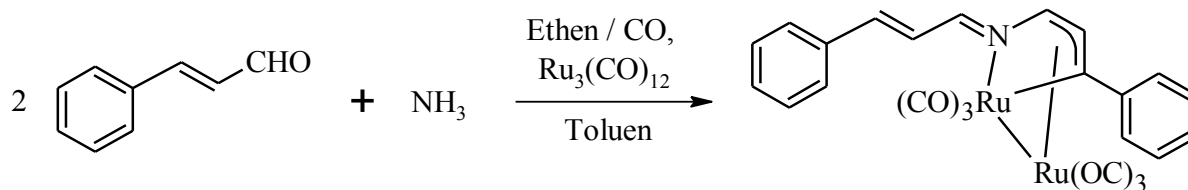
Summenformel (molare Masse): C₁₂H₁₂N₂ (184,24 g/mol) *Ausbeute:* 92 mg (49,93%)

Eluent: Dichlormethan

MS (DEI): m/z (%) = 184 (100) [M⁺]; 156 (8) [M⁺ - C₂H₄]; 106 (10) [M⁺ - C₅H₄N].

HRMS (EI): berechnet 184.10005; gefunden 184.09888, Δ = 1.17 mmu.

6.4.5 Katalytische Umsetzung von NH_3 mit Zimtaldehyd (**20**)



- Katalyseschema 5 -

Eine Suspension bestehend aus 1 mmol Zimtaldehyd (132 mg), Ammoniak in verschiedenen Lösungen und Konzentrationen und 0,03 mmol (19,18 mg) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ wurden in 4 ml getrocknetem Toluol gelöst und in einen Standard-Autoklaven überführt. Anschließend wurde dieser sekuriert und mit 12 bar Kohlenmonoxid und 8 bar Ethen befüllt. Die Katalyse erfolgte für 16 Stunden unter Rühren bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Nach Beendigung der Katalysen wurden die einzelnen rotorangen Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt und für eine erste orientierende Untersuchung zur ^1H -NMR Analyse abgegeben, nachdem das Lösungsmittel mittels Kälte-destillation entfernt wurde. Durch die Auswertung der so erhaltenen Spektren konnte eine erste Einschätzung erfolgen, welche Katalysen erfolgreich abliefen und damit für die nun anschließende säulenchromatographische Trennung relevant waren.

Hierzu wurde das Produktgemisch auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam hierbei zum einen ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz. Bei allen Katalysen konnte das erhaltene Produkt mit Hilfe eines Gemisches aus Petrolether und Methylenchlorid im Verhältnis 70 zu 30 isoliert werden.

Eine kurze Übersicht der erfolgten Versuche und die jeweilige Art des eingesetzten Ammoniaks kann der folgenden Tabelle entnommen werden. Die meisten der durchgeführten Versuche lieferten dabei den gefundenen Komplex **20**.^[91]

NH ₃ -Einsatzart	Verhältnis Zimtaldehyd	Reaktionsparameter	Ergebnis
NH ₃ in H ₂ O	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 20 bar CO	20
NH ₃ in THF	2 : 1 (1 mmol Aldehyd)	72 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in THF	10 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	20
NH ₃ in Isopropanol	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/
NH ₃ in Isopropanol	1 : 1 (1 mmol Aldehyd)	72 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/
NH ₃ in Ethanol	5 : 1 (1 mmol Aldehyd)	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	Acetal
NH ₃ (2,5 bar)	1 mmol Aldehyd	16 h, 8 bar Ethen, 12 bar CO	/

{Ru₂(CO)_{6-μ₂-η³-[(Ph)C-C(H)-C(H)-N=C(H)-C(H)=C(H)(Ph)]}} (**20**)

Summenformel (molare Masse): C₂₄H₁₅NO₆Ru₂ (615,52 g/mol) *Ausbeute:* 22 mg (81%)

Eluent: Petrolether / Dichlormethan (Verhältnis 70:30)

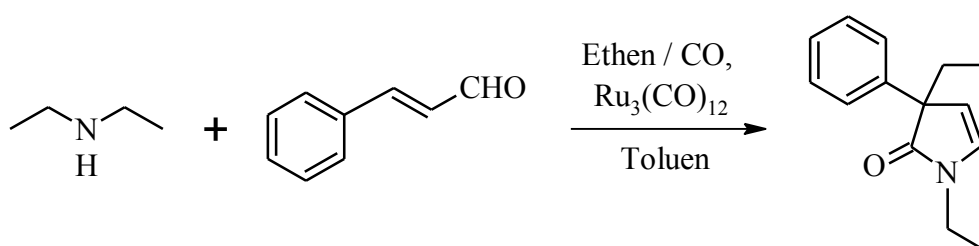
¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 5.15 (d, 1H, J_{HH} = 2.7 Hz, =CH); 6.04 (d, 1H, J_{HH} = 2.7 Hz, CH=); 6.75 (dd, 1H, J_{HH} = 9.5 Hz, J_{HH} = 15.8 Hz, CH=); 6.94 (d, 1H, J_{HH} = 15.8 Hz, CH=); 7.18 - 7.52 (m, 10H, CH_{Ph}), 7.68 (d, 1H, J_{HH} = 9.5 Hz, CH=).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 72.7 (CH=); 91.1 (CH=); 125.1 (CH=); 127.0 (CH_{Ph}); 127.6 (CH_{Ph}); 128.1 (CH_{Ph}); 128.9 (CH_{Ph}); 129.1 (CH_{Ph}); 130.2 (CH_{Ph}); 135.2 (C_{Ph}); 143.1 (C_{Ph}); 148.8 (CH=); 155.4 (CH=); 199.6 (CH=).

MS (EI): m/z (%) = 504 (2) $[\text{MH}^+ - 4 \text{ CO}]$; 476 (20) $[\text{MH}^+ - 5 \text{ CO}]$; 448 (66) $[\text{MH}^+ - 6 \text{ CO}]$; 416 (16) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_3(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+]$; 388 (20) $[\text{Ru}_2(\text{CO})_2(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})^+]$; 361 (10) $[\text{Ru}_2(\text{CO})(\text{C}_9\text{H}_9\text{N})^+]$; 285 (100) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{N})^+]$; 256 (48) $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_9\text{H}_5\text{N})^+]$; 231 (18) $[\text{Ru}(\text{CO})(\text{C}_8\text{H}_6)^+]$; 128 (9) $[\text{C}_9\text{H}_6\text{N}^+]$; 115 (19) $[\text{C}_9\text{H}_7^+]$; 91 (13) $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$; 77 (10) $[\text{C}_6\text{H}_5^+]$.

IR (298 K): ν (cm^{-1}) = 2066 s; 2027 s; 2008 s; 1982 s; 1971 s; 1956 vs.

6.4.6 Katalytische Umsetzung von Diethylamin mit Zimtaldehyd (22)



- Katalyseschema 6 -

Eine Suspension bestehend aus 1 mmol (132 mg) Zimtaldehyd, 1 mmol (74 mg) Diethylamin und 19,18 mg (0,03 mmol) $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in 4 ml getrocknetem Toluol wurde in einen Standard-Autoklaven gegeben. Anschließend wurde dieser sekuriert und mit 20 bar Kohlenmonoxid befüllt. Die Katalyse erfolgte für 16 Stunden unter Rühren bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C.

Nach Beendigung der Reaktion wurde die rotorange Lösung in einen vorher sekurierten Schlenk überführt und das Lösungsmittel mittels Kälteedestillation entfernt. Anschließend erfolgte eine säulenchromatographische Trennung des Rohproduktes. Hierzu wurde das Produktgemisch auf eine kleine mit Kieselgel 60 befüllte Säule gegeben. Als Lösungsmittel kam zum einen ein Gemisch bestehend aus Petrolether und Methylenchlorid, Methylenchlorid und Ethanol zum Einsatz. Das Produkt konnte mit Methylenchlorid als mobile Phase als oranges Öl aus der Säule erhalten werden.

1,3-Diethyl-3-phenyl-pyrrol-2-on

Summenformel (molare Masse): C₁₄H₁₇NO (215,29 g/mol) Ausbeute: 146 mg (67,82%)

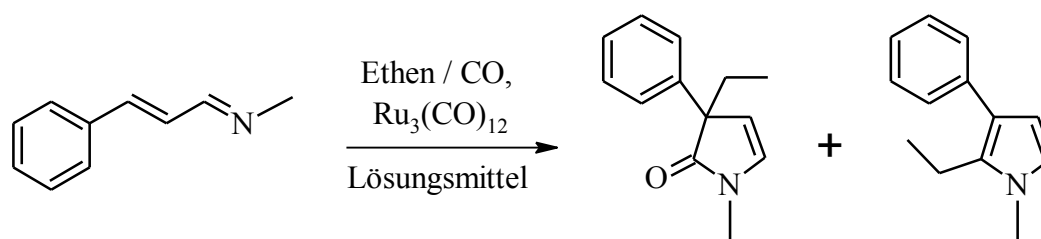
Eluent: Dichlormethan

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 0.80 (t, 3H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₃); 1.16 (t, 3H, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₃); 2.00 (dq, 2H, J_{HH} = 3.0 Hz, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₂); 3.46 (AB-Spinsystem, 2H, J_{HH} = 7.3 Hz, J_{HH} = 18.5 Hz, CH₂); 5.62 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 6.55 (d, 1H, J_{HH} = 5.0 Hz, =CH); 7.19 - 7.31 (m, 3H, CH_{Ph}); 7.46 (dd, 2H, J_{HH} = 1.3 Hz, J_{HH} = 8.4 Hz, CH_{Ph}).

¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃, 298 K): δ (ppm) = 9.15 (CH₃); 14.10 (CH₃); 31.26 (CH₂); 36.76 (CH₂); 58.45 (C); 113.38 (=CH); 126.71 (CH_{Ph}); 126.91 (=CH); 128.41 (CH_{Ph}); 130.93 (CH_{Ph}); 140.08 (C_{Ph}); 179.50 (C=O).

MS (EI): m/z (%) = 216 (73) [M + H]; 215 (100) [M⁺]; 200 (12) [M⁺ - CH₃]; 187 (31) [M⁺ - CO]; 186 (97) [M⁺ - C₂H₅]; 158 (27) [M⁺ - CO - C₂H₅]; 143 (13) [M⁺ - CO - C₂H₅ - CH₃]; 129 (15) [M⁺ - CO - 2C₂H₅].

IR (298 K): ν (cm⁻¹) = 2967 w (CH₂); 2928 w (CH₂); 1692 m (CO); 1447 m (CH₂); 752 s (CH_{Ph}); 698 vs (CH_{Ph}).

6.4.7 Katalytische Umsetzung in alternativen Lösungsmitteln

- Katalyseschema 7 -

Eine Suspension bestehend aus 145 mg (1 mmol) Methyl-(3-phenyl-allylidene)-amin und 19,18 mg (0,03 mmol) Trirutheniumdodecacarbonyl wurden zusammen mit 4 ml des jeweils verwendeten alternativen Lösungsmittels in den Autoklaven gegeben. Anschließend wurde dieser sekuriert und mit 12 bar Kohlenmonoxid und 8 bar Ethen befüllt.

Die Katalysen erfolgten jeweils für 16 Stunden unter Rühren bei einer Reaktionstemperatur von 140 °C. Nach Beendigung der Katalysen wurden die einzelnen rotorangen Lösungen in vorher sekurierte Schlenks überführt. In den meisten Fällen war es anschließend erforderlich, die Produktphase aus dem eingesetzten Lösungsmittel zu extrahieren, da diese einen zu hohen Siedepunkt aufweisen, um sie mittels Kälte-destillation abtrennen zu können. Hierzu wurden die Reaktionslösungen über Nacht für etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abtrennung des Extraktionsmittels wurden die Rohprodukte für eine erste orientierende Untersuchung zur ^1H -NMR Analyse abgegeben. Die folgenden spektroskopischen Daten stammen aus Untersuchungen des Gemisches aus Pyrrolon und Pyrrol und stimmen mit den bereits früher publizierten überein. ^[6] Eine Übersicht über die Ergebnisse der einzelnen durchgeführten Katalysen sowie die Art, wie das Produktgemisch aus dem jeweiligen alternativen Lösungsmittel isoliert werden konnten, kann der folgenden Tabelle entnommen werden.

***N*-Methyl-3-ethyl-3-phenyl-1,3-dihydro-pyrrol-2-on (23)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}$ (201,27 g/mol)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 0.79 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 1.99 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.01 (s, 3H, NCH_3); 5.63 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 6,48 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz, =CH); 7.20 - 7.49 (m, 5H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 9.24 (CH_3); 28.94 (CH_2); 31.38 (NCH_3); 58.14 (C); 113.16 (=CH); 126.76 (CH_{Ph}); 126.95 (=CH); 128.39 (CH_{Ph}); 132.55 (CH_{Ph}); 139.98 (C_{Ph}); 179.89 (C=O).

***N*-Methyl-2-ethyl-3-phenyl-pyrrol (24)**

Summenformel (molare Masse): $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{N}$ (185,27 g/mol)

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 1.22 (t, 3H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_3); 2.71 (q, 2H, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, CH_2); 3.60 (s, 3H, NCH_3); 6.21 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH); 6.56 (d, 1H, $J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, =CH), 7.20 - 7.49 (m, 5H, CH_{Ph}).

^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , 298 K): δ (ppm) = 14.46 (CH_3); 17.52 (CH_2); 33.37 (NCH_3); 107.00 ($=\text{CH}$); 120.46 ($=\text{CH}$); 121.43 (C); 124.76 (CH_{Ph}); 127.52 (CH_{Ph}); 127.90 (CH_{Ph}); 129.84 (C); 137.27 (C_{Ph}).

Lösungsmittel	Verhältnis 23 : 24 (%)	Abtrennung vom Lösungsmittel
[C ₄ mim] [MnCl ₄]	40 : 60	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [FeCl ₄]	50 : 50	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [CoCl ₄]	Imin	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [NiCl ₄]	Imin	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [CuCl ₄]	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
[C ₄ mim] [ZnCl ₄]	60 : 40	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (A)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (B)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (C)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (D)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (B1)	nur Pyrrolon	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
TAAIL (E1)	Oligomere	Extraktion mit PE und CH ₂ Cl ₂ 70:30
Ethylencarbonat	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Propylencarbonat	80 : 20	Extraktion der Produkte mit Pentan
Methylglycol	60 : 40	Destillation des Lösungsmittels
Nitromethan	Oligomere	Destillation des Lösungsmittels
Sulfolan	75 : 25	Extraktion der Produkte mit Pentan
Glycerin	Imin	Extraktion der Produkte mit Pentan

7 Literaturverzeichnis

- [1] P. Anastas und N. Eghbali, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 301.
- [2] a) H. C. Kolb, M. G. Finn und K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004; b) J. E. Moses und A. D. Moorhouse, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1249; c) D. Kunz, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 224; d) C. R. Becer, R. Hoogenboom und U. S. Schubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4900; e) C. O. Kappe und E. Van der Eycken, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1280.
- [3] a) M. J. Earle und K. R. Seddon, *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 1391; b) M. Freemantle, *Chemical and Engineering News* **2000**, *78*, 37; c) R. A. Sheldon, *Green Chem.* **2005**, *7*, 267; d) C. Wang, L. Guo, H. Li, Y. Wang, J. Weng und L. Wu, *Green Chem.* **2006**, *8*, 603; e) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon und J. A. Widegreen, *Nature* **2006**, *439*, 831; f) J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Aming und B. Jastorff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2183.
- [4] G. Imperato, B. König und C. Chiappe, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, *7*, 1049.
- [5] S. T. Handy, M. Okello und G. Dickenson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2513.
- [6] a) D. Berger und W. Imhof, *Chem. Commun.* **1999**, 1457; b) D. Berger und W. Imhof, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2015; c) D. Berger, A. Göbel und W. Imhof, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *165*, 37; d) W. Imhof, D. Berger, M. Kötteritzsch, M. Rost und B. Schönecker, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, *343*, 795; e) D. Dönnecke und W. Imhof, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8499; f) W. Imhof und A. Göbel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1092; g) G. Gillies, D. Dönnecke und W. Imhof, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 683.
- [7] a) D. F. Horrobin, *Eur. Pat. Appl.* **1981**; b) S. R. Norrby, *Drug Safety* **1996**, *15*, 87; c) L. A. Thompson, *US Pat. Appl. Publ.* **2002**; d) M. Armat, M. Canto, N. Llor, C. Escolano, E. Molins, E. Espinosa und J. Bosch, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5343; e) K. J. Herzog, R. Jacobs, J. Kang, T. R. Simpson und J. M. Woods, PCT Int. Appl. WO 2004080983 **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *141*, 296296]; f) T. R. Elworthy, E. R. Brill, S.-S. Chiou, F. Chu und J. R. Harris, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 6124; g) X. Xu, X. Che,

- S. Gao, J. Wu und X. Bai, *Synlett* **2005**, 1865; h) C. Peifer, R. Selig, K. Kinkel, D. Ott, F. Totzke, C. Schachtele, R. Heidenreich, M. Rocken, D. Schollmeyer und S. Laufer, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 3814; i) J. Spencer, A. P. Mendham, A. K. Kotha, S. C. W. Richardson, E. A. Hillard, G. Jaouen, L. Male und M. B. Hursthouse, *Dalton Trans.* **2009**, *6*, 918.
- [8] J. Frackenhohl, P. I. Arvidsson, J. V. Schreiber und D. Seebach, *ChemBioChem* **2001**, *2*, 445.
- [9] T. Biletzki, A. Stark und W. Imhof, *Monatshefte für Chemie* **2010**, *141*, 413-418.
- [10] a) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471; b) B. M. Trost, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.1.
- [11] a) R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2437; b) R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083; c) A. R. Dick und M. S. Sanford, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 2439.
- [12] a) H. M. L. Davies und R. E. J. Beckwith, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2861; b) P. Müller und C. Fruit, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 2905; c) H. M. L. Davies und Ø. Loe, *Synthesis* **2004**, 2595; d) *Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions* (Ed.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**; e) H. M. L. Davies und J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417.
- [13] a) J. A. Labinger und J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507; b) Y. Boutadla, D. L. Davies, S. A. Macgregor und A. I. Poblador-Bahamonde, *Dalton Trans.* **2009**, 5820.
- [14] S. Murai, F. Kakiuchi, S. Sekine, Y. Tanaka, A. Kamatani, M. Sonoda und N. Chatani, *Nature* **1993**, *366*, 529.
- [15] a) G. Dyker, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 1699; b) Y. Guari, S. Sabo-Etienne und B. Chaudret, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1047; c) K. Kakiuchi und S. Murai, *Top. Organomet. Chem.* **1999**, *3*, 47; d) B. M. Trost, D. Toste und A. B. Pinkerton, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2067; e) V. Ritleng, C. Sirlin und M. Pfeffer, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1731; f) F. Kakiuchi, *Top. Organomet. Chem.* **2007**, *1*; g) N. Chatani, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 201; h) F. Kakiuchi und T. Kochi, *Synthesis* **2008**, 3013; i) L. Ackermann, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4866; j) D. A. Colby, R. G. Bergmann und J. A. Ellmann,

- J. A. Chem. Rev.* **2010**, *110*, 624; k) P. Sehnal, R. J. K. Taylor und I. J. S. Fairlamb, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 824; l) T. W. Lyons und M. S. Sanford, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1147; m) L.-M. Xu, B.-J. Li, Z. Yang und Z.-J. Shi, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 712.
- [16] N. Chatani, *Chem. Rec.* **2008**, *8*, 201.
- [17] a) R. Jazzar, J. Hitce, A. Renaudat, J. Sofack-Kreutzer und O. Baudoin, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 2654; b) N. Hasegawa, V. Charra, S. Inoue, Y. Fukumoto und N. Chatani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8070.
- [18] a) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403; b) C.-H. Jun, C. W. Moon und D.-Y. Lee, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2423; c) J.-Q. Yu, R. Giri und X. Chen, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 4041; d) L. Ackermann, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, *24*, 35; e) D. Kalyani und M. S. Sanford, *Top. Organomet. Chem.* **2008**, *24*, 85.
- [19] a) B. D. Dangel, K. Godula, S. W. Youn, B. Sezen und D. Sames, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11856; b) L. V. Desai, K. L. Hull und M. S. Sanford, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9542; c) R. Giri, X. Chen und J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2112; d) V. G. Zaitsev, D. Shabashov und O. Daugulis, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13154; e) D.-H. Wang, M. Wasa, R. Giri und J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7190; f) B.-F. Shi, N. Mangel, Y.-H. Zhang und J.-Q. Yu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4882; g) J. J. Neumann, S. Rakshit, T. Dröge und F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6892; h) M. Chaumontet, P. Retailleau und O. Baudoin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1774; i) R. Giri, B.-F. Shi, K. M. Engle, N. Mangel und J.-Q. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 3242; j) E. J. Yoo, M. Wasa und J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 17378; k) I. Ryu, A. Tani, T. Fukuyama, D. Ravelli, M. Fagnoni und A. Albin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1869.
- [20] a) B.-X. Tang, R.-J. Song, C.-Y. Wu, Y. Liu, M.-B. Zhou, W.-T. Wei, G.-B. Deng, D.-L. Yin und J.-H. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 8900; b) T. Kawano, K. Hirano, T. Satoh und M.-J. Miura, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6900.
- [21] a) J. Wu, X. Cui, L. Chen, G. Jiang und Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13888; b) Y. Tan und J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3676; c) K.-H. Ng, A. S. C. Chan und W.-Y. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12862; d) N. Guimond, C. Gouli-

- ras und K. Fagnou, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6908; F. W. Patureau und F. Glorius, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 2021.
- [22] a) T. Morimoto, N. Chatani und S. Murai, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1758; b) N. Chatani, A. Kamitani und S. Murai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 7014.
- [23] a) G. Gillies, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2006**; b) B. Hiller, *Diplomarbeit*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, **2008**; c) „Ruthenium Catalyzed Synthesis of γ -Lactams and Pyrroles from Multi-Component Reactions of α,β -Unsaturated Aldehydes, Amines, CO and Alkenes”, International Conference “Catalysis in Organic Synthesis” (ICCOS-2012) Moskau, **15.09. - 20.09. 2012**, *Poster*.
- [24] a) P. von Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* **1914**, *8*, 405; b) J. D. Holbrey und K. R. Seddon, *Clean Prod. Proc.* **1999**, *1*, 223; c) A. Stark und K. R. Seddon, “Ionic Liquids”, *Kirk-Othmer Encyclopaedia of Chemical Technology*, 5th Edit., Ed. A. Seidel (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2007**) *26*, 836.
- [25] a) J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072; b) S. Lee, *Chem. Commun.* **2006**, 1049; c) M. D. Soutullo, C. I. Odom, B. F. Wicker, C. N. Henderson, A. C. Stenson und J. H. Davis, Jr., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3581; d) K. E. Gutowski und E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14690; e) K. Bica und P. Gärtner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 3235; f) A. Winkel, P. V. G. Reddy und R. Wilhelm, *Synthesis* **2008**, 999.
- [26] a) J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73; b) J. S. Wilkes, R. D. Rogers und K. R. Seddon, eds., *Ionic Liquids - Industrial Applications for Green Chemistry*, ACS Symp. Ser. **2002**, American Chemical Society, Washington D.C., *818*, 214.
- [27] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071; b) P. Wasserscheid und W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772; c) K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792; d) S. T. Handy, M. Okello und G. Dickenson, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 2513; e) V. I. Pârvulescu und C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615; f) M. Schmitkamp, D. Chen, W. Leitner, J. Klaukermayer und G. Franciò, *Chem. Commun.* **2007**, *39*, 4012; g) P. S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann und P. Wasserscheid, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1293; h) M. Haumann und A. Riisager, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1474; i) M. A. P. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta und H. G. Bonacorso, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2015.

- [28] a) S. B. Park und H. Alper, *Chem. Commun.* **2005**, 1315; b) V. Lecocq, C. C. Santini, Y. Chauvin, J.-M. Basset und J.-C. Galland, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 246, 242; c) P. Wasserscheid, T. Weiss, F. Agel, C. Werth, A. Jess und R. Forster, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 7281; d) J. Oxgaard, Y. Tang, Z. Xu, W. A. Goddard, Z. Li, J. Cheng und W. Chen, *Conference Proceedings*, AIChE Spring National Meeting, Houston, TX, USA, **April 22-27 2007**, abstract p80644/1; e) U. Hintermair, T. Gutel, A. M. Z. Slawin D. J. Cole-Hamilton, C. C. Santini und Y. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 2407; f) C. S. Consorti und J. Dupont, *Catalytic Carbonylations in Ionic Liquids, Modern Carbonylation Methods* (ed L. Kollár) **2008**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 135.
- [29] T. Biletzki, A. Stark und W. Imhof, *Monatsh. Chem.* **2010**, 141, 413.
- [30] B. Schäffner, S. P. Verevkin und A. Börner, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, 43, 12.
- [31] a) R. Jasinski, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, 15, 89; b) R. F. Nelson und R. N. Adam, *J. Electroanal. Chem.* **1967**, 15, 184; c) A. L. Kohl und P. A. Buckingham, *Oil Gas J.* **1960**, 58, 146; d) Cosmetic Ingredient Review, *J. Amer. Coll. Toxicol.* **1987**, 6, 23.
- [32] a) A. Behr und H.-P. Handwerk, *Fat Sci. Technol.* **1992**, 94, 443; b) A. Behr, N. Döring, S. Durowicz-Heil, B. Ellenberg, C. Kozik, C. Lohr und H. Schmidke, *Fat Sci. Technol.* **1993**, 95, 2; c) A. Gamez, J. Köhler und J. Bradley, *Catal. Lett.* **1998**, 55, 73.
- [33] M. Ramin, J.-D. Grunwaldt, F. Jutz und A. Baiker, *Chemie Ingenieur Technik* **2007**, 79, 1302.
- [34] M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham und R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 2877.
- [35] a) D. K. Pyun, B. J. Kim, H. J. Jung, J. H. Kim, J. S. Lee, W. K. Lee und C. H. Lee, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, 50, 415; b) N. Fukuda, K. Sasaki, T. V. R. S. Sastry, M. Kanai und M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 1220; c) L. Chabaud, Y. Landais, P. Renaud, F. Robert, F. Castet, M. Lucarini und K. Schenk, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 2744; d) J. Nöth, K. J. Frankowski, B. Neuenswander, J. Aubé und O. Reiser, *J. Comb. Chem.* **2008**, 10, 456; e) S. Cren, P. Schär, P. Renaud und K. Schenk, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 2942; f) T. G. Elford, A. Ulaczyk-Lesanko, G. De Pascale, G. D.

- Wright und D. G. Hall, *J. Comb. Chem.* **2009**, *11*, 155; g) J.-D. Yu, W. Ding, G.-Y. Lian, K.-S. Song, D.-W. Zhang, X. Gao und D. Yang, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3232.
- [36] a) P. Q. Huang, S. L. Wang, J. L. Ye, Y. P. Ruan, Y. Q. Huang, H. Zhang und J. X. Gao, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12547; b) P.-Q. Huang und X. Zheng, *Arkivoc* **2003**, *ii*, 7; c) J. V. Ameijde, G. Horne, M. R. Wormald, R. A. Dweck, R. J. Nash, P. W. Jones, E. L. Evinson und G. W. J. Fleet, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2702; d) F. Lenda, F. Guenoun, J. Martinez und F. Lamaty, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 805; e) Z.-B. Ye, J. Chen, W.-H. Meng und P.-Q. Huang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 895.
- [37] a) C. Gennari, D. Moresca, A. Vulpetti und G. Pain, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 5593; b) S. G. Davies, A. C. Garner, E. C. Goddard, D. Kruchinin, P. M. Roberts, H. Rodriguez-Solla und A. D. Smith, *Chem. Commun.* **2006**, 2664; c) K. Y. Lee, H. S. Lee und J. N. Kim, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 2007; d) J. Wei und J. T. Shaw, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 4077; e) C. T. Hoang, V. Alezra, R. Guillot und C. Kouklovsky, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2521; f) S. Comesse, M. Sanselme und A. Daïch, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5566; g) C. T. Hoang, F. Bouillère, S. Johannesen, A. Zulauf, C. Panel, A. Pouilhès, D. Gori, V. Alezra und C. Kouklovsky, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4177.
- [38] a) P. Castejón, A. Moyano, M. A. Pericàs und A. Riera, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 7063; b) D. Gunn, C. Akuche, J. Baryza, M.-L. Blue, C. Brennan, A.-M. Campbell, S. Choi, J. Cook, P. Conrad, B. Dixon, J. Dumas, P. Ehrlich, T. Gane, T. Joe, J. Johnson, J. Jordan, R. Kramss, P. Liu, J. Levy, D. Loewe, I. McAlexander, R. Natero, A. M. Redman, W. Scott, T. Seng, R. Sibley, M. Wang, Y. Wang, J. Wood und Z. Zhang, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2005**, *15*, 3053.
- [39] a) N. Galeotti, J. Poncet, L. Chiche und P. Jouin, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5370; b) D. Ma, J. Ma, W. Ding und L. Dai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2365; c) J. Courcambeck, F. Bihel, C. De Michelis, G. Quéléver und J. L. Kraus, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 1421; d) S. Pinheiro, R. C. da Silva Júnior, A. S. de Souza, J. W. M. Carneiro, E. M. F. Muri und O. A. C. Antunes, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 2402.
- [40] B.-Y. He, T.-J. Wu, X.-Y. Yu und P.-Q. Huang, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2101.

- [41] a) M. Nishikawa, Eur. Pat. Appl. EP 0844242A1 **1998**; b) Y.-S. Hon, Y.-W. Liu und C.-H. Hsieh, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4837; c) M. Kawasaki, T. Shinada, M. Hamada und Y. Ohfuné, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4165; d) K. Y. Lee, Y. J. Lee und J. N. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2007**, *28*, 143; e) H. Krawczyk, L. Albrecht, J. Wojciechowski, W. M. Wolf, U. Krajewska und M. Różalski, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 6307; f) A. P. J. Pal und Y. D. Vankar, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 2519.
- [42] T. B. Bisol, A. J. Bortoluzzi und M. M. Sá, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 948.
- [43] C. Teixeira, F. Barbault, J. Rebehmed, K. Liu, L. Xie, H. Lu, S. Jiang, B. Fan und F. Maurel, *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 3039.
- [44] a) M. Biava, G. C. Porretta, D. Deidda, R. Pompei, A. Tafic und F. Manettic, *Bioorg. Med. Chem.* **2004**, *12*, 1453; b) M. Protopopova, E. Bogatcheva, B. Nikonenko, S. Hundert, L. Einck und C. A. Nacy, *Med. Chem.* **2007**, *3*, 301.
- [45] a) A. Kros, S. W. F. M. van Hövel, R. J. M. Nolte und N. A. J. M. Sommerdijk, *Sens. Actuators, B.* **2001**, *80*, 229; b) S. Hamilton, M. J. Hephher und J. Sommerville, *Sens. Actuators, B.* **2005**, *107*, 424; c) K. I. Lazerges S. Chane-Ching, S. Aeiyaeh, B. Chelli, M. Peppin-Donnat, L. Bilion, F. Lombard, F. Maurel und M. Jouini, *J. Solid, State Electrochem.* **2009**, *13*, 231; d) B. M. Rambo und J. L. Sessler, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4946.
- [46] A. Hantzsch, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, *23*, 1474.
- [47] L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 1635.
- [48] C. Paal, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 367.
- [49] a) B. M. Trost und G. A. Doherty, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3801; b) F. Palacios, D. Aparico, J. M. D. Santos und J. Vicario, *Tetrahedron* **2001**, *57*, 1961.
- [50] a) E. Jimenez-Nunez und A. M. Echavarren, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3326; b) Y. Lu, X. Fu, H. Chen, X. Du, X. Jia und Y. Liu, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 129; c) D. J. St.-Cyr, M. S. T. Morin, F. Belanger-Gariepy, B. A. Arndtsen, E. H. Krenske und K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4261; d) V. Estevez, M. Villacampa und J. C. Menendez, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4402; e) Y. Wang, X. Bi, D. Li, P. Liao, Y. Wang, J. Yang, Q. Zhang und Q. Liu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 809; f) H. Wang, D. S. Mül-

- ler, R. S. Sachwani, R. Kapadia, H. N. Londino und L. L. Anderson, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 3203; g) B. M. Trost, J. P. Lumb und J. M. Azzarelli, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 740; h) O. A. Attanasi, G. Favi, F. Mantellini, G. Moscatelli und S. Santusano, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2860.
- [51] a) R. V. A. Orru und M. de Greef, *Synthesis* **2003**, 1471; b) D. J. Ramón und M. Yus, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1628; c) D. Tejedor, D. González-Cruz, A. Santos-Expósito, J. J. Marrero-Tellado, P. de Armas und F. Garcia-Tellado, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3502; d) A. Dömling, *Chem. Rev.* 2006, *106*, 17; e) D. Enders, M. R. M. Hüttl, C. Grondal und G. Raabe, *Nature* **2006**, *441*, 861; f) G. Guillena, D. J. Ramón und M. Yus, *Tetrahedron: Asymmetry* **2007**, *18*, 693; g) B. B. Toure und D. G. Hall, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4439; h) B. Ganem, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 463.
- [52] a) D. R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3867; b) M. D. Burke und S. L. Schreiber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 46; c) R. J. Spandl, A. Bender und D. R. Spring, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 1149.
- [53] a) L. Weber, *Curr. Med. Chem.* **2002**, *9*, 2085; b) C. Hulme und V. Gore, *Curr. Med. Chem.* **2003**, *10*, 51.
- [54] a) J. Sapi und J.-Y. Laronze, *Arkivoc* **2004**, *vii*, 208; b) D. M. D'Souza und T. J. J. Müller, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1095; c) N. Isambert und R. Lavilla, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 8444; d) J. D. Sunderhaus und S. F. Martin, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1300.
- [55] ACT LabTech Manual, Ares Edition, *Version 1.0* **2000**.
- [56] P. Dudnik, J. M. Tancrede und M. Rosenblum, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *18*, 365.
- [57] a) J. L. Anthony, J. J. Anderson, E. J. Maginn und J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366; b) C. A. Ohlin, P. J. Dyson und G. Laurenczy, *Chem. Commun.* **2004**, 1070.
- [58] T. Biletzki und W. Imhof, *Synthesis* **2011**, *24*, 3979.
- [59] a) M. Machida, H. Takechi und Y. Kanaoka, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 4981; b) G. Dannhardt und L. Steindl, *Arch. Pharm.* **1985**, *318*, 661; c) G. Dannhardt und L. Steindl, *Arch. Pharm.* **1986**, *319*, 500; d) H. Takechi, M. Machida und Y. Kanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1988**, *36*, 2853; e) D. L. Boger und C. M. Baldino, *J. Org. Chem.*

- 1991, 56, 6942; f) P. A. Procopiou und R. M. Highcock, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1994**, 245; g) F. Gonzalez, J. F. Sanz-Cervera und R. M. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4519; h) M. Nandakumar, R. Sivasakthikumar und A. K. Mohanakrishnan, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 19, 3647.
- [60] R. B. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80 (7), 1752.
- [61] H. Zondler, R. Moser und T. Audykowski, DE Patent 2754509 **1978**.
- [62] G. Aizencang, R. B. Frydman, S. Giorgieri, L. Sambrotta, L. Guerra und B. Frydman, *J. Med. Chem.* **1995**, 38, 4337.
- [63] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [64] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) C. Lee, W. W. Yang und R. G. Parr, *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- [65] G. R. Desiraju und T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology* Oxford Science Publications **2001**.
- [66] a) J. A. Faust und M. Sahyun, US Patent 3094561; *Chem. Abstr.* **1963**, 59, 11330 b) D. K. Olsen, B. E. Torian, C. D. Morgan und L. L. Braun, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4049.

- [67] a) F. - W. Ullrich und E. Breitmaier, *Synthesis* **1983**, 8, 641; b) D. Nauduri und G. B. S. Reddy, *Chem. Pharm. Bull.* **1998**, 46 (8), 1254.
- [68] T. Biletzki, T. Elschner, T. Neuwirth, H. Görls und W. Imhof, *Arkivoc* **2012**, 3, 457.
- [69] T. Biletzki und W. Imhof, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 6513.
- [70] a) A. Gossauer, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **2003**, 86, 1; b) A. Dinsmore, K. Mandy und J. P. Michael, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, 4, 1032.
- [71] a) I. W. Southon und J. Buckingham, *Dictionary of Alkaloids*, Chapman & Hall, London, **1989**; b) J. P. Michael, *Nat. Prod. Rep.* **2005**, 22, 603 und die darin zitierten Referenzen.
- [72] a) Q. Zhang, G. Tu, Y. Zhao und T. Cheng, *Tetrahedron* **2002**, 58, 6798; b) J. Szawalko, A. Zawadzka, K. Wojtasiewicz, A. Leniewski, J. Drabowicz und Z. Czaronocki, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, 16, 3619; c) D. Pla, A. Marchal, C. A. Olsen, F. Albericio und M. Alvarez, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 8231; d) A. M. Magerramov, I. A. Aliev, S. F. Farzaliev, N. D. Sadykhova und I. M. Akhmedov, *Russ. J. Org. Chem.* **2010**, 46, 1101.
- [73] a) F. Schröder, S. Franke, W. Francke, H. Baumann, M. Kaib, J. M. Pasteels und D. Dalozé, *Tetrahedron* **1996**, 52, 13539; b) O. Baudoin, D. Guénard und F. Guéritte, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2004**, 1, 333.
- [74] L.-R. Sun, S.-X. Wang und X. Li, *Chin. J. Med. Chem.* **1997**, 7, 129 [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 2168].
- [75] a) F. J. Sardina und H. Rapoport, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1825; b) C. W. Jefford, *Curr. Org. Chem.* **2000**, 4, 205; c) R. I. J. Amos, B. S. Gourlay, P. P. Molesworth, J. A. Smith und O. R. Sprod, *Tetrahedron* **2005**, 61, 8226; d) Y. R. Jorapur und D. Y. Chi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 3130.
- [76] R. Snoeck, G. Andrei, B. Bodaghi, L. Lagneaux, D. Daelemans, E. de Clercq, J. Neyts, D. Schols, L. Naesens, S. Michelson, D. Bron, M. J. Otto, A. Bousseau, C. Nemecek und C. Roy, *Antiviral Research* **2002**, 55, 413.

- [77] a) M. Bellassoued und M. Salemkour, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 4607; b) F. Binns, R. Hayes, K. J. Hodgetts, S. T. Seaengchantara, T. W. Wallace und C. J. Wallis, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 3631; c) G. Pohnert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4352; d) M. Sun, Y. Deng, E. Batyрева, W. Sha und R. G. Salomon, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3575; e) S. Adolph, S. A. Poulet und G. Pohnert, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 3003.
- [78] a) H. Gilman und F. K. Cartledge, *J. Organometal. Chem.* **1964**, *2*, 447; b) G. R. Knox, P. L. Pauson und D. Willison, *Organometallics* **1990**, *9*, 301; c) K. Kavalieratos, S. Hwang und R. H. Crabtree, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5184.
- [79] a) K. Brink, *Bachelorarbeit*, Universität Koblenz-Landau, **2013**; b) M. Hesse, H. Meier und B. Zeeh, „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“, **2005**, *7. Ausgabe*, Georg Thieme Verlag.
- [80] „Ammonia“: M. Appl in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. Aufl. (online), Wiley, New York.
- [81] a) C. Gunanathan und D. Milstein, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8789; b) K. M. Driller, H. Klein, R. Jackstell und M. Beller, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6157; c) S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann und M. Beller, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8303; d) D. Pingen, C. Müller und D. Vogt, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8307.
- [82] J. L. Klinkenberg und J. F. Hartwig, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 88.
- [83] B. Zimmermann, J. Herwig und M. Beller, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2515.
- [84] S. Ogo, K. Uehara, T. Abura und S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3020.
- [85] S. A. Lawrence, *Amines: Synthesis, Properties and Application*, Cambridge University Press, Cambridge, **2004**.
- [86] M. J. Pouy, A. Leitner, D. J. Weix, S. Ueno und J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 3949.
- [87] V. Lavello, G. D. Frey, B. Donnadiou, M. Soleilhavoup und G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5302.
- [88] D. S. Surry und S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10354.

- [89] F. R. Lang, D. Zewge, I. N. Houphis und R. P. Volante, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 3251.
- [90] a) A. Kiselyov, K. V. Balakin und S. E. Tkachenko, *Expert Opin. Invest. Drugs* **2007**, *16*, 83; b) S. Schenone, F. Bondavalli und M. Botta, *Curr. Med. Chem.* **2007**, *14*, 2495; c) C. Peifer, R. Selig, K. Kinkel, D. Ott, F. Totzke, C. Schächtele, R. Heidenreich, M. Röcken, D. Schollmeyer und S. Laufer, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 3814.
- [91] T. Biletzki, H. Görls und W. Imhof, *Inorg. Chem. Comm.* **2013**, *30*, 62.
- [92] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen und R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.2* **1987**, *S1*.
- [93] W. Imhof, *Organometallics* **1999**, *18*, 4845.
- [94] R. Siebenlist, M. de Beurs, N. Feiken, H.-F. Frühauf, K. Vrieze, H. Kooijman, N. Veldman, M. T. Lakin und A. L. Spek, *Organometallics* **2000**, *19*, 3032.
- [95] a) F. S. Arimoto und A. C. Haven Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 6295; b) E. A. Zimakova und E. A. Chernyshev, *Z. Obshchei Khim.* **1975**, *45*, 1132; c) W.-Y. Liu, Q.-H. Xu, Y.-X. Ma, Y.-M. Liang, N.-L. Dong und D.-P. Guan, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *625*, 128; d) K. M. Joly, R. M. Gleixner, S. M. E. Simpkins, D. M. Coe und L. R. Cox, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 761; e) C. J. McAdam, B. H. Robinson und J. Simpson, *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361*, 2172.
- [96] H. T. Böhme, GB Patent 436345 **1935**.
- [97] a) H. Hecht, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1947**, *254*, 37; b) B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, „*Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*“, Springer Verlag **1986**.
- [98] a) P. Kovacic und N. O. Brace, *Inorg. Synth.* **1960**, *6*, 172; b) B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, „*Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*“, Springer Verlag **1986**.
- [99] a) M. Aresta, C. F. Nobile und D. Petruzzelli, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 1817; b) B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer und D. Walther, „*Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*“, Springer Verlag **1986**.

- [100] C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada und Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80* (12), 2365.
- [101] a) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada und Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2506; b) C. Zhong, T. Sasaki, M. Tada und Y. Iwasawa, *J. Catal.* **2006**, *242*, 357.
- [102] a) S. Ahrens, A. Peritz und T. Strassner, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 8048; b) D. Meyer und T. Strassner, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 305.
- [103] M. Vorona, G. Veinberg, L. Zveiniece und M. Dambrova, „Preparation and Catalytic Hydrogenation of 3-Pyrroline-2-ones”, International Conference “Catalysis in Organic Synthesis (ICCOS), Moscow, **15.09. - 20.09.2012**, *Poster*.
- [104] a) B. E. Mann, *Top. Organomet. Chem.* **2010**, *32*, 247; b) A. Hermann, G. F. Sitdikova und T. M. Weiger, *Biol. Unserer Zeit* **2010**, *40*, 185; c) W. J. Wilkinson und P. J. Kemp, *J. Physiol.* **2011**, *589*, 3055.
- [105] a) R. Foresti, M. G. Bani-Hani und R. Motterlini, *Intensive Care Med.* **2008**, *34*, 649; b) R. Motterlini und L. E. Otterbein, *Nat. Rev. Drug Discov.* **2010**, *9*, 728; c) C. C. Romão, W. A. Blättler, J. D. Seixas und G. J. L. Bernardes, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3571.
- [106] a) T. R. Johnson, B. E. Mann, I. P. Teasdale, H. Adams, R. Foresti, C. J. Green und R. Motterlini, *Dalton Trans.* **2007**, 1500; b) R. Alberto und R. Motterlini, *Dalton Trans.* **2007**, 1651; c) D. J. Kaczorowski und B. S. Zuckerbaum, *Curr. Med. Chem.* **2007**, *14*, 2720; d) T. M. A. Jazzazi, H. Görls, G. Gessner, S. H. Heinemann und M. Westerhausen, *J. of Organometal. Chem.* **2013**, *733*, 63.
- [107] a) L. J. Malone und R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 817; b) R. Alberto, K. Ortner, N. Wheatley, R. Schibli und A. P. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3135.
- [108] R. Motterlini, P. Sawle, S. Bains, J. Hammad, R. Alberto und R. Foresti, *Green C. J.* **2005**, *19*, 284.
- [109] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego und D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals* **1980**, Pergamon Press, New York.

- [110] a) COLLECT, Data Collection Software, B. V. Nonius, Netherlands, **1998**; b) Z. Otwinowski, W. Minor, C. W. Carter und R. M. Sweet, (eds.): *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A* Academic Press **1997**, Vol. 276, 307.
- [111] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, 112.
- [112] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.

8 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1 - Klassifizierung von Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen.....	5
Abbildung 2 - Heteroatomgesteuerte C-H-Aktivierung mit DG = dirigierende Gruppe.....	7
Abbildung 3 - Durch ungesättigte Verbindungen gesteuerte C-H-Aktivierung	8
Abbildung 4 - C-H-Aktivierungsreaktion mittels oxidierender dirigierender Gruppe (DG^{ox}) ..	8
Abbildung 5 - Mögliche Katalyseprodukte ausgehend von α,β -ungesättigten Iminen	9
Abbildung 6 - Mechanismus der zu der Verbindung A führenden Ruthenium-Katalyse	10
Abbildung 7 - Übersicht über mögliche Kationen und Anionen von ILs	12
Abbildung 8 - Mögliche Einsatzgebiete von Ionischen Flüssigkeiten	14
Abbildung 9 - Typische Vertreter organischer Carbonate	15
Abbildung 10 - Übliche Synthesestrategien für Propylencarbonat	16
Abbildung 11 - Polaritäten und Basizitäten verschiedener Lösungsmittel im Vergleich	17
Abbildung 12 - Manual Synthesizer-Ares Block ohne Abdeckplatte	22
Abbildung 13 - 4-Komponentenreaktion zur Bildung der heterocyclischen Produkte	24
Abbildung 14 - ¹ H-NMR-Spektrum der unaufbereiteten Reaktionsmischung	26
Abbildung 15 - ¹ H-NMR-Spektrum von 4aa	28
Abbildung 16 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 4aa	29
Abbildung 17 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung 4aa	30
Abbildung 18 - ¹ H-NMR-Spektrum von 5ad	31
Abbildung 19 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 5ad	32
Abbildung 20 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung 5ad	33
Abbildung 21 - Postulierter Reaktionsablauf der Oxidation der 2,3-disubstituierten Pyrrole .	34
Abbildung 22 - ¹ H-NMR-Spektrum von 6af	36
Abbildung 23 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 6af	37
Abbildung 24 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung 6ag	38
Abbildung 25 - Synthetische Darstellung des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins 9	40
Abbildung 26 - ¹ H-NMR-Spektren von 7b bei 233 K (unten) bis 313 K in CDCl ₃	41
Abbildung 27 - Berechnete Minimum-Strukturen von 9	44
Abbildung 28 - Synthetische Darstellung der Aldimine 10 und 11a-c aus 9	45
Abbildung 29 - ¹ H-NMR-Spektrum von 10	46
Abbildung 30 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 10	46

Abbildung 31 - ¹ H-NMR-Spektrum von 11a	47
Abbildung 32 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 11a	47
Abbildung 33 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung 10	48
Abbildung 34 - Röntgenkristallstruktur der Verbindung 11a	49
Abbildung 35 - Synthetische Darstellung der Produkte 12a-c	50
Abbildung 36 - ¹ H-NMR-Spektrum des Gemisches vom Katalyseprodukt 12a	51
Abbildung 37 - Berechnete Minimum-Struktur von 12a in Form des RS-Diastereomer	52
Abbildung 38 - Potentielle Produkte der katalytischen Umsetzung von But-3-en-1-amin.....	54
Abbildung 39 - Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung von But-3-en-1-amin 13 ..	56
Abbildung 40 - ¹ H-NMR-Spektrum von 14a	58
Abbildung 41 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 14a	59
Abbildung 42 - Vorkommen von 5,6,7,8-Tetrahydroindolizinen in der Natur	60
Abbildung 43 - Struktur des Tetrahydroindolizin-Derivats CMV 423	61
Abbildung 44 - Übersicht der möglichen Katalyseprodukte ausgehend von 15 und 17	62
Abbildung 45 - Kondensationsreaktion von 2,4-Octadienal mit primären Aminen	65
Abbildung 46 - IR-Spektren der Umsetzung von 2,4-Octadienal	66
Abbildung 47 - ¹ H-NMR-Spektrum der reinen Verbindung 19h	67
Abbildung 48 - ¹³ C-NMR-Spektrum der reinen Verbindung 19h	69
Abbildung 49 - Mögliche Produkte der katalytischen C-H-Aktivierung von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Iminen 19	70
Abbildung 50 - Berechnete Minimum-Strukturen von I	72
Abbildung 51 - Berechnete Minimum-Struktur von III	73
Abbildung 52 - Gewünschte Produkte der katalytischen Umsetzung mit Ammoniak	78
Abbildung 53 - Röntgenkristallstruktur des Katalyseproduktes 20	81
Abbildung 54 - Hypothetischer Mechanismus zur Bildung des Ruthenium-Komplexes 20 ...	82
Abbildung 55 - Reaktionsverlauf der katalytischen Umsetzung von Diethylamin.....	85
Abbildung 56 - ¹ H-NMR-Spektrum von 22	86
Abbildung 57 - ¹³ C-NMR-Spektrum von 22	87
Abbildung 58 - Katalyse von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin zu 23 und 24	90
Abbildung 59 - Lösungsmittelabhängigkeit der katalytischen Reaktion	91
Abbildung 60 - Syntheseroute zur Darstellung der MILs	95
Abbildung 61 - Signale der für die beiden Heterocyclen typischen Dubletts	97
Abbildung 62 - Synthetischer Zugang zu TAAILs	98

Abbildung 63 - ^1H -NMR-Spektrum der TAAIL D	102
Abbildung 64 - ^{13}C -NMR-Spektrum der TAAIL D	102
Abbildung 65 - ^{19}F -NMR-Spektrum der TAAIL D	103
Abbildung 66 - Lösungsmittelabhängigkeit der katalytischen Reaktion	108
Abbildung 67 - 4-Komponentenreaktion zur Bildung der Produkte 4 und 5	110
Abbildung 68 - Oxidative Umsetzung der Pyrrole 5 mit Sauerstoff	111
Abbildung 69 - Umsetzung der erhaltenen Hydroxypyrralone 6	111
Abbildung 70 - Synthetische Darstellung des 2,3-Diphenylbutan-1,4-diamins 9	112
Abbildung 71 - Synthetische Darstellung der Aldimine 10 und 11a-c aus 9	112
Abbildung 72 - Synthetische Darstellung der Produkte 12a-c	113
Abbildung 73 - Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung von 13	114
Abbildung 74 - Übersicht der möglichen Katalyseprodukte ausgehend von 15 und 17	114
Abbildung 75 - Kondensationsreaktion von 2,4-Octadienal	115
Abbildung 76 - Mögliche Produkte der katalytischen C-H-Aktivierung von $\alpha,\beta,\gamma,\delta$ -ungesättigten Iminen 19	116
Abbildung 77 - Katalytische Umsetzung von Zimtaldehyd mit NH_3 zu 20	117
Abbildung 78 - Möglicher Zugang zu Pyrrol-2-on mit einer NH-Funktion im Heterocyclus	118
Abbildung 79 - Katalyse von Methyl-(3-phenyl-allyliden)-amin zu 23 und 24	119
Abbildung 80 - Syntheseroute zur Darstellung der MILs	120
Abbildung 81 - Synthetischer Zugang zu TAAILs	120

9 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 - Eingesetzte Aldehyde und Amine und isolierte Ausbeuten von 4 und 5	25
Tabelle 2 - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 4aa	30
Tabelle 3 - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 5ad	33
Tabelle 4 - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 6ag	38
Tabelle 5 - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 10 und 11a	49
Tabelle 6 - Eingesetzte ungesättigte Aldehyde und isolierte Ausbeuten der Produkte 14	56
Tabelle 7 - Eingesetzte primäre Amine und isolierte Ausbeuten der Produkte 19	65
Tabelle 8 - Übersicht der eingesetzten Ammoniak-Lösungen, dem Verhältnis der Stoffmenge an NH ₃ bezogen auf Zimtaldehyd sowie der gewählten Reaktionsbedingungen..	79
Tabelle 9 - Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von 20	81
Tabelle 10 - Übersicht der eingesetzten ILs, dem Verhältnis von 23 zu 24 und Umsetzung des Imins.....	93
Tabelle 11 - Übersicht der isolierten Ausbeuten, Farben sowie Schmelzpunkte der MILs.....	96
Tabelle 12 - Übersicht der synthetisierten TAAILs	101
Tabelle 13 - Übersicht der eingesetzten Lösungsmittel, deren relativer Dielektrizitätskonstan- ten, dem Produktverhältnis von 23 : 24 und der Isolierung	106
Tabelle 14 - Übersicht der eingesetzten alternativen Lösungsmittel, dem Verhältnis von 23:24 und der Isolierung.....	109

10 Kristallographische Daten

Verbindung	4aa	5ad	6ag
Summenformel	C ₂₃ H ₂₃ FeNO	C ₂₂ H ₂₇ FeN	C ₂₆ H ₂₉ FeNO ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	385.27	361.46	443.35
<i>T</i> [K]	133 (2)	133 (2)	133 (2)
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Kristallfarbe	rotorange	rotorange	farblos
Raumgruppe	P $\bar{1}$	Pbcn	P2 ₁ /n
<i>a</i> [Å]	10.3250 (3)	7.9627 (4)	15.7256 (5)
<i>b</i> [Å]	11.5795 (3)	13.5591 (6)	7.0155 (2)
<i>c</i> [Å]	15.5553 (4)	33.3447 (15)	20.0725 (6)
α [°]	98.197 (1)	90	90
β [°]	96.096 (1)	90	101.242 (2)
γ [°]	90.221 (1)	90	90
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1830.02 (9)	3600.13	2171.97 (11)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.398	/	1.356
μ [mm ⁻¹]	0.835	/	0.717
Anzahl der gemessenen Reflexe	12681	/	12993
Anzahl unabhängiger Reflexe	8240	/	4945
<i>R</i> _{int}	0.0270	/	0.0833
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0674	/	0.0769
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.1715	/	0.1522
Goodness-of-fit <i>S</i> ^{b)}	1.027	/	1.110
Differenzelektronendichte [e Å ³]	0.941/-0.930	/	0.649/-0.437
CCDC	/	/	/
RKSA-Nummer	FO4350	FO4135	FO4349

Verbindung	10	11a	20
Summenformel	C ₃₀ H ₂₈ N ₂	C ₃₄ H ₃₂ N ₂	C ₂₄ H ₁₅ NO ₆ Ru ₂
Molekulargewicht [g mol ⁻¹]	416.54	468.62	615.51
<i>T</i> [K]	140 (2)	140 (2)	133 (2)
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Kristallfarbe	weiß	hellgelb	rotorange
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P-1
<i>a</i> [Å]	10.7489 (8)	11.5824 (9)	9.3141 (4)
<i>b</i> [Å]	6.0524 (4)	5.4881 (4)	11.33047 (4)
<i>c</i> [Å]	18.3725 (15)	21.5178 (19)	12.5580 (4)
<i>α</i> [°]	90	90	105.201 (2)
<i>β</i> [°]	99.295 (3)	99.555 (4)	103.188 (2)
<i>γ</i> [°]	90	90	106.229 (2)
Zellvolumen <i>V</i> [Å ³]	1179.56 (15)	1348.81 (19)	1161.18 (7)
Anzahl der Formeleinheiten <i>Z</i>	2	2	2
ρ_{ber} [g cm ⁻³]	1.173	1.154	1.760
μ [mm ⁻¹]	0.68	0.67	1.34
Anzahl der gemessenen Reflexe	7612	7852	7521
Anzahl unabhängiger Reflexe	2676	3011	5268
<i>R</i> _{int}	0.0948	0.0857	0.0169
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^{a)}	0.0509	0.0564	0.0253
<i>wR</i> ₂ (<i>F</i> ²) ^{a)}	0.1127	0.1274	0.0606
Goodness-of-fit <i>S</i> ^{b)}	0.931	0.964	1.004
Differenzelektronendichte [e Å ⁻³]	0.183/-0.233	0.193/-0.225	0.541/-0.600
CCDC	842334	842335	904849
RKSA-Nummer	FO3952	FO3962	FO4234

a) Definition der *R* Indizes: $R_1 = (\sum ||F_O| - |F_C||) / \sum |F_O|$, $wR_2 = \{\sum [w(F_O^2 - F_C^2)^2] / \sum [w(F_O^2)^2]\}^{1/2}$ mit $w^{-1} = \sigma^2 (F_O^2) + (aP)^2$.

b) $GOF = \{\sum [w(F_O^2 - F_C^2)^2] / (N_O - N_P)\}^{1/2}$.

11 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen meinen Dank zukommen lassen, die mich im Laufe der Dissertation unterstützt haben.

In erster Linie gilt mein Dank Professor Dr. Wolfgang Imhof für die Möglichkeit der Anfertigung meiner Dissertation in seiner Arbeitsgruppe, für die interessante und fordernde Aufgabenstellung sowie die zahlreichen Hinweise und Anregungen im Laufe der Promotion. Durch seine uneingeschränkte Unterstützung bezüglich fachlicher Fragen, aber auch durch die Hilfsbereitschaft bei formellen Dingen, war es mir erst möglich diese Arbeit erfolgreich durchführen zu können. Vielen Dank dafür!

Desweiteren bedanke ich mich bei meinen ehemaligen und aktuellen Arbeitsgruppenkollegen Christoph Müller, Birgit Schamber, Dipl. Chem. Thomas Hoffeld und Dipl. Chem. Markus Schwierz für ihre Hilfsbereitschaft und die anregende Arbeitsatmosphäre im Labor sowie im Büro. Ihre Ratschläge und Hinweise sowie die Hilfe bei graphischen Auswertungen trugen einen entscheidenden Teil zum Gelingen dieser Arbeit bei. Insbesondere das äußerst angenehme Arbeitsklima im neuen Büro der Universität Koblenz-Landau mit Markus Schwierz soll hierbei hervorgehoben werden.

Desweiteren danke ich allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie (IAAC) der Friedrich-Schiller-Universität Jena, insbesondere Veronika Lenzner, für die Bereitstellung spezieller Chemikalien und die Möglichkeit, neue Ideen für fachliche Probleme zu erhalten.

Dr. Manfred Friedrich und Dipl. Ing. Bärbel Rambach danke ich für die Anfertigung der Kernresonanzspektren und der stetigen Hilfsbereitschaft bei analytischen Problemen.

Ferner gilt mein Dank Dr. Wolfgang Poppitz, Monika Heineck und Dipl. Ing. Sigrid Schönau für die Durchführung der Massenspektrometrie.

Dr. Helmar Görls danke ich für die röntgenstrukturanalytischen Messungen und seiner Hilfestellung bei Problemen und Fragen zu den erhaltenen Strukturen.

Nicht zuletzt danke ich den Mitarbeitern der Werkstatt des IAAC für die schnelle Hilfe bei technischen Problemen.

Ferner möchte ich mich bei allen Forschungspraktikanten und Studenten der Friedrich-Schiller-Universität Jena sowie der Universität Koblenz-Landau bedanken, die mich im Laufe der Promotion mit ihrer Arbeit und den im Rahmen ihres Praktikums erhaltenen Ergebnissen unterstützt haben: Christopher Johne, Thomas Elschner, Toni Neuwirth, Christoph Englert und Kristina Brink.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei allen Freunden und Bekannten bedanken, die Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben und zu einem angenehmen Ausgleich in der Freizeit beigetragen haben. Besonders hervorzuheben ist hierbei meine Freundin Ariane für ihre andauernde Unterstützung und der Toleranz des Umzuges nach Koblenz. Ohne dich hätte ich es nicht soweit geschafft. Danke!

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern für die fortwährende persönliche und vor allem finanzielle Unterstützung, ohne die mir das Studium und diese Arbeit sicherlich nicht gelungen wären.

Abschließend möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung bei der Deutschen Bundesstiftung Umwelt bedanken, insbesondere meinem dortigen Betreuer Dr. Maximilian Hempel und seiner Sekretärin Heike Stock.

12 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Tobias Biletzki
E-Mail: tobias.biletzki@freenet.de
Geburtsdatum und -ort: 15.01.1984 in Erfurt
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulische Ausbildung

1990 bis 1996 11. Grundschule Berlin-Pankow
1996 bis 2003 Carl-von-Ossietzky Gymnasium Berlin-Pankow;
Abschluss: Abitur; Note: 2,2

Zivildienst (als Anderer Dienst im Ausland)

September 2003 bis August 2004 Camphill Rudolf Steiner Schools, Aberdeen, Schottland

Studium

2004 bis 2009 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität Jena;
Abschluss: Chemie-Diplom; Note: 1,6
2008 bis 2009 Diplomarbeit am Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena;
Thema: „Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen in Ionischen Flüssigkeiten“

Praktika und HIWI-Stellen

2006 bis 2007	Bearbeitung und Betreuung des Internetauftritts der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Kreisel (ITUC, Jena); Anfertigung der Vorlesungsmaterialien für das Fach Umweltchemie für Dr. Kralisch
2008	HIWI-Stelle am Institut Anorganische und Analytische Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Promotion

seit 11/2009	Promotion am Institut für Anorganische und Analytische Chemie an der Friedrich-Schiller-Universität Jena; Thema: „Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen zum Aufbau stickstoffhaltiger Heterocyclen in konventionellen und alternativen Medien“
2009 bis 2012	Stipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt
seit 11/2012	Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Koblenz-Landau

Sprachkenntnisse

Englisch	Schulkenntnisse 9 Jahre; Englisch für Chemiker; Auslandsaufenthalt für ein Jahr in Schottland
Französisch	Schulkenntnisse 5 Jahre

EDV-Kenntnisse

Betriebssysteme	Win95, 98, 2000, XP
Programme	Microsoft Word / Excel / PowerPoint, Origin, ChemBioOffice, ChemSketch, Bruker TOPSPIN, IRsolution,

13 Publikationsliste, Vorträge und Poster

Publikationen

- [1] T. Biletzki, A. Stark und W. Imhof, *Monatshefte für Chemie* **2010**, *141*, 413-418; „Ionic liquids as solvents for a ruthenium-catalyzed C-H activation reaction: synthesis of heterocyclic compounds from α,β -unsaturated imines, carbon monoxide, and ethylene”.
- [2] L. Schweda, A. Nader, R. Menzel, T. Biletzki, C. Johne, H. Görls und W. Imhof, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 2076-2082; „{(COD)Ru[RN=C(H)-C(H)=C(Ph)]₂} (R = Me, Et): The first structurally characterized mononuclear ruthenium complexes with enyl-imino ligands and their relevance in ruthenium catalyzed C-H activation reactions“.
- [3] T. Biletzki und W. Imhof, *Synthesis* **2011**, *24*, 3979-3990; „A Combinatorial Approach towards a Library of Chiral γ -Lactams and 2,3-Disubstituted Pyrroles”.
- [4] T. Biletzki, T. Elschner, T. Neuwirth, H. Görls und W. Imhof, *ARKIVOC* **2012**, *iii*, 457-469; „Synthesis and structural characterization of imines from 2,3-diphenylbutane-1,4-diamine and their ruthenium catalyzed transformation to bis-(1,3-dihydropyrrolone) derivatives”.
- [5] T. Biletzki und W. Imhof, *European Journal of Organic Chemistry-Short Communication* **2012**, 6513-6516; „Catalytic One-Pot Synthesis of 1-Substituted 5,6,7,8-Tetrahydroindolizine Derivatives”.
- [6] T. Biletzki, H. Görls und W. Imhof, *Inorganic Chemistry Communications* **2013**, *30*, 62-64; „Synthesis and crystal structure of {Ru₂(CO)₆- μ_2 - η^3 -[(Ph)C-C(H)-C(H)-N=C(H)-C(H)=C(H)(Ph)]} - The first structurally characterized iminoallyl ruthenium carbonyl complex”.

Vorträge und Poster

- [1] „Ruthenium Catalyzed C-H Activation Reactions as Key-Steps in the Synthesis of Lactam and Pyrrole Derivatives in Organic Solvents and Ionic Liquids“, 8. Mitteldeutsches Anorganiker Nachwuchs-Symposium, Halle, **23.09.2010**, *Vortrag*.
- [2] „Ruthenium-katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen in Ionischen Flüssigkeiten - Eine ökologische Variante zur Synthese von Pharmawirkstoffen“, 89. Stipendiatenseminar der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Burg Lenzen, **07.03. - 11.03.2010**, *Vortrag*.
- [3] „Ruthenium katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen - Als Schlüsselschritte für die Synthese von Lactam- und Pyrrolderivaten in Organischen Lösungsmitteln und ILs“, 104. Stipendiatenseminar der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Internationale Naturschutzakademie Vilm, **20.03. - 25.03.2011**, *Vortrag*.
- [4] „Ionic Liquids as solvents for ruthenium-catalyzed C-H activation reactions“, 4th Congress On Ionic Liquids (Coil-4), Washington D.C., **15.06. - 18.06.2011**, *Poster*.
- [5] „Ruthenium katalysierte C-H-Aktivierungsreaktionen - Als Schlüsselschritte für die Synthese von Lactam- und Pyrrolderivaten in Organischen Lösungsmitteln und ILs“, 111. Stipendiatenseminar der Deutschen Bundesstiftung Umwelt, Burg Lenzen, **20.03. - 25.05.2012**, *Vortrag*.
- [6] „Catalytic One-Pot Synthesis of 1-Substituted Tetrahydroindolizine Derivatives“, 18th International Symposium on Homogeneous Catalysis (ISHC-18), Toulouse, **09.07. - 13.07.2012**, *Poster*.
- [7] „Catalytic One-Pot Synthesis of 1-Substituted Tetrahydroindolizine Derivatives“, 3rd International Conference on Sustainable Pharmacy (ICSP-3), Osnabrück, **19.11. - 20.11.2012**, *Poster*.

14 Selbstständigkeitserklärung

Ich erkläre,

dass mir die geltende Promotionsordnung der Fakultät bekannt ist;

dass ich die Dissertation selbst angefertigt und alle von mir benutzten Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen in meiner Arbeit angegeben habe;

dass mich die genannten Personen bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts unterstützt haben: siehe Danksagung der Dissertation;

dass die Hilfe eines Promotionsberaters nicht in Anspruch genommen wurde und dass Dritte weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen von mir für Arbeiten erhalten haben, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen;

dass ich die Dissertation noch nicht als Prüfungsarbeit für eine staatliche oder andere wissenschaftliche Prüfung eingereicht habe;

dass ich nicht die gleiche, eine in wesentlichen Teilen ähnliche oder eine andere Abhandlung bei einer anderen Hochschule als Dissertation eingereicht habe.

Koblenz, den 03.06.2013