

# **Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein**

—

Neue Synthesewege zur Darstellung von ionischen Salen-  
Komplexen und deren Verhalten bei der Copolymerisation von  
Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid

**DISSERTATION**

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Doreen Alisch**

aus Schwerin

Hamburg

Dezember 2011



1. Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra  
2. Gutachter: Prof. Dr. P. Burger

Tag der Disputation: 17. Februar 2012

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra  
2. Prüfer: Prof. Dr. J. Thiem  
3. Prüferin: Dr. B. Werner



Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra von Dezember 2008 bis November 2011 durchgeführt.

Mein erster Dank geht an Herrn Prof. Dr. G.A. Luinstra für die Überlassung des interessanten Themas, die Freiheiten bei der Bearbeitung des Projektes und die Betreuung während der gesamten Arbeit. Herrn Prof. Dr. P. Burger danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Der BASF SE und dem BMBF danke ich für die Möglichkeit in diesem Projekt zu arbeiten. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Projektpartnern für die anregenden Telefonate, die Diskussionen bei den Projekttreffen und den stetigen Austausch.

Ich danke allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die angenehme Atmosphäre und die gute Stimmung. Spezieller Dank geht an Dorothee für die immer lustige und entspannte Laboratmosphäre, ich werde die ABBA und Take That Partys vermissen. Auch dir Bärchen danke ich für die angenehmen Kaffee- bzw. Teerunden und deine doch immer sehr netten Sprüche und Aufmunterungen. Frauke, Ju und vielen anderen für die diversen außeruniversitären Aktivitäten. Es hat immer viel Spaß gemacht - unsere Partys waren legendär.

Weiterhin möchte ich diversen Mitarbeitern des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie danken:

- Kathleen Pruntsch für den reibungslosen Ablauf beim Bestellwesen, aber auch für die netten Gespräche
- Inge Schult danke ich für die NMR-Messungen, die Einführung in die NMR-Messtechnik und die netten Gespräche
- Stefan Bleck für die Bearbeitung meiner GPC- und DSC-Proben auch wenn es mal ganz eilig sein musste
- Jens Pagel danke ich für die schnellen Hilfeleistungen bei allen technischen Problemen im Zusammenhang mit meinem Reaktor
- Holger Stockhusen für die schnelle Hilfe bei allen elektronischen Problemen

- Peter Harry für die Anfertigung meiner Glasgeräte und Sonderwünsche und ein lieben Gruß an Krümel

Ein besonderer Dank geht auch an meine Diplomanden und Bachelor-Studenten, die mich in meiner Forschung unterstützt haben: Dipl.-Chem. Adina Jung, B.Sc. Mario Quade, B.Sc. Parnian Kiani, B.Sc. Annika Bröcker und B.Sc. Jos Tasche.

André danke ich für das schnelle Korrekturlesen der Arbeit.

Zuletzt wollte ich mich vor allem bei meiner Familie für die stete Unterstützung während der ganzen Zeit bedanken. Ihr ward ein großer Rückhalt.



## Inhaltsverzeichnis

<b><u>INHALTSVERZEICHNIS</u></b> .....	<b>II</b>
<b><u>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</u></b> .....	<b>V</b>
<b><u>KAPITEL 1 EINLEITUNG</u></b> .....	<b>1</b>
1.1 KOHLENSTOFFDIOXID ALS NACHWACHSENDER ROHSTOFF .....	3
1.2 BIOLOGISCH ABBAUBARE POLYMERE.....	4
1.2.1 DEFINITION UND ANWENDUNGEN.....	4
1.2.2 POLYPROPYLENCARBONAT .....	6
<b>1.3 KATALYSATOREN FÜR DIE COPOLYMERISATION VON KOHLENSTOFFDIOXID UND PROPYLENOXID</b> .....	<b>9</b>
1.3.1 HISTORISCHES .....	9
1.3.2 SALEN-KOMPLEXE ALS KATALYSATOREN .....	11
1.3.3 POLYMERISATIONSMECHANISMUS.....	12
1.3.4 IONISCHE SALEN-KOMPLEXE ALS KATALYSATOREN .....	16
<b>1.4 POLYURETHANE</b> .....	<b>19</b>
<b><u>KAPITEL 2 MOTIVATION</u></b> .....	<b>22</b>
<b><u>KAPITEL 3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b> .....	<b>24</b>
<b>3.1 NEUE SYNTHESWEGE ZUR DARSTELLUNG VON IONISCHEN COBALT-SALEN-KOMPLEXEN</b> ...24	
3.1.1 SYNTHESE VON SALEN-KOMPLEXEN MIT ZWEI IONISCHEN GRUPPEN.....	25
3.1.1.1 4- <i>tert</i> -Butylphenol als Ausgangsprodukt.....	25
3.1.1.2 Weitere Synthesewege basierend auf 4- <i>tert</i> -Butylphenol.....	33
3.1.1.3 Auf <i>o</i> -Cresol basierende Synthese.....	35
3.1.2 DARSTELLUNG VON IONISCHEN SALEN-KOMPLEXEN MIT 4-METHOXY-3-METHYLBENZALDEHYD ALS EDUKT.....	45
3.1.2.1 Salen-Komplexe mit zwei ionischen Gruppen .....	46
3.1.2.2 Ionische Salen-Komplexe mit vier ionischen Gruppen.....	63
<b>3.2. COPOLYMERISATION VON KOHLENSTOFFDIOXID UND PROPYLENOXID</b> .....	<b>70</b>
3.2.1 KATALYTISCHE AKTIVITÄT .....	70

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2.2 REAKTIONSKINETIK.....	74
3.2.2.1 Konzentrationsabhängigkeit von Katalysator 04.....	74
3.2.2.2 Untersuchungen mit Katalysator 02.....	80
3.2.2.3 Polymerisationsmechanismus.....	82
3.2.3 MOLEKULARGEWICHTSREGULIERUNG.....	85
3.2.3.1 Einfluss des Co-Katalysators.....	86
3.2.3.1.1 Verwendung von Katalysator 02.....	86
3.2.3.1.2 Verwendung von Katalysator 04.....	91
3.2.4 BETRACHTUNGEN DES CYCLISCHEN PROPYLENCARBONAT.....	98
<b>3.3 VERWENDUNG VON LUPRANOL® 1200 ALS REGULIERUNGSREAGENZ.....</b>	<b>100</b>
3.3.1 MECHANISMUS.....	100
3.3.2 EINFLUSS AUF DIE AKTIVITÄT.....	101
3.3.2 EINFLUSS AUF DIE MOLMASSE.....	104
3.3.3 ENDGRUPPENBESTIMMUNG.....	107
<b>3.4 COPOLYMERISATION MIT NICHT IONISCHEN COBALT-SALEN-KOMPLEXEN.....</b>	<b>109</b>
3.4.1 DIREKTSYNTHESE VON OLIGOCARBONATDIOLEN.....	109
3.4.2 VERWENDUNG VON COBALT-SALEN-DINITROPHENOLAT.....	112
3.4.2.1 Synthese.....	112
3.4.2.2 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid.....	113
<b><u>KAPITEL 4 ZUSAMMENFASSUNG.....</u></b>	<b><u>120</u></b>
<b><u>KAPITEL 5 SUMMARY.....</u></b>	<b><u>123</u></b>
<b><u>KAPITEL 6 EXPERIMENTELLER TEIL.....</u></b>	<b><u>125</u></b>
<b>6.1 KATALYSATORSYNTHESE.....</b>	<b>125</b>
6.1.1 ALLGEMEINES.....	125
6.1.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien.....	125
6.1.1.2 Chromatographie und Geräte.....	127
6.1.1.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC).....	127
6.1.1.2.2 Präparative Säulenchromatographie.....	127
6.1.1.2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	127
6.1.1.2.4 Massenspektrometrie (MS).....	127
6.1.2 ALLGEMEINE ARBEITSVORSCHRIFTEN (AVV).....	128
6.1.3 SYNTHESSEN.....	131
<b>6.2 POLYMERISATIONEN.....</b>	<b>194</b>
6.2.1 ALLGEMEINES.....	194

## Inhaltsverzeichnis

---

6.2.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien.....	194
6.2.2 POLYMERISATIONSAPPARATUR UND DURCHFÜHRUNG .....	195
6.2.2.1 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid im Glasautoklaven.....	196
6.2.2.2 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid im Stahlautoklaven .....	196
6.2.2.3 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung von Lupranol® 1200 als Starter .....	196
6.2.3 POLYMERANALYTIK.....	197
6.2.3.1 NMR-Spektroskopie.....	197
6.2.3.2 Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC).....	197
6.2.3.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).....	197
6.2.3.4 Bestimmung der OH-Zahl .....	197
<b>6.3 SICHERHEIT .....</b>	<b>198</b>
<b>6.4 ENTSORGUNG .....</b>	<b>204</b>
<b>6.5 VERWENDUNG VON KMR-STOFFEN.....</b>	<b>204</b>
<b><u>KAPITEL 7 LITERATURVERZEICHNIS.....</u></b>	<b><u>206</u></b>

## Abkürzungsverzeichnis

Abb.	- Abbildung
Abs.	- absolutiert
Äq	- Äquivalent
atm	- Atmosphäre
AVV	- Allgemeine Arbeitsvorschrift
<i>t</i> -Bu	- <i>tert</i> -butyl
c	- Konzentration
C	- Celsius
CHO	- Cyclohexenoxid
cPC	- cyclisches Propylencarbonat
d	- Dublett
DC	- Dünnschichtchromatographie
DCM	- Dichlormethan
dd	- Dublett vom Dublett
dest.	- destilliert
$\delta$	- chemische Verschiebung
DFT	- Dichtefunktionaltheorie
DIN	- Deutsches Institut für Normung e.V.
DMAP	- 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
2,4-DNP	- 2,4-Dinitrophenolat
DSC	- Differential-Scanning-Calorimetry
EE	- Ethylacetat
EI	- Elektronenstoß Ionisation
EN	- Europäische Norm
Et <sub>2</sub> O	- Diethylether
EtOH	- Ethanol
FAB	- fast atom bombardment
°	- Grad
g	- Gramm
GPC	- Gel-Permeations-Chromatographie
h	- Stunden
HDI	- Hexamethylendiisocyanat

## Abkürzungsverzeichnis

---

HPPO	- Hydrogen Peroxide Propylene Oxide
Hz	- Hertz
IR	- Infrarot
IZ	- Induktionszeit
<i>J</i>	- Kopplungskonstante
<i>k</i>	- Geschwindigkeitskonstante
Kat	- Katalysator
KMR	- Kanzerogen-Mutagen-Reproduktionstoxisch
Lsg.	- Lösung
M	- molar
MDI	- Diphenylmethandiisocyanat
Me	- Methyl
MeCN	- Acetonitril
Mel	- Methyljodid
MeOH	- Methanol
min	- Minuten
mL	- Milliliter
mm	- Millimeter
$M_n$	- zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	- gewichtsmittlere Molmasse
MS	- Massenspektrometrie
MTBD	- 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en
NMP	- N-Methylpyrrolidon
NMR	- Nuclear Magnetic Resonance
OAc	- Acetatanion
<i>p</i>	- Druck
PC	- Polycarbonat
PE	- Petrolether
PHB	- Polyhydroxybutyrat
PHV	- Polyhydroxyvalerat
PLA	- Polylactid
PO	- Propylenoxid
PPC	- Polypropylencarbonat
ppm	- parts per million

## Abkürzungsverzeichnis

---

[PPN]Cl	- Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammoniumchlorid
PPO	- Polypropylenoxid
PS	- Polystyrol
PUR	- Polyurethane
Py	- Pyridin
RT	- Raumtemperatur
s	- Singulett
SMPO	- Styrene Monomer Propylene Oxide
t	- Triplett
T	- Temperatur
TBA-Cl	- Tetrabutylammoniumchlorid
TCB	- Trichlorbenzol
TDI	- Toluylendiisocyanat
TEA-OAc	- Tetraethylammoniumacetat
T <sub>g</sub>	- Glasübergangstemperatur
THF	- Tetrahydrofuran
TOF	- turn-over frequency
TPU	- thermoplastische Polyurethane
TU	- Technische Universität
verd.	- verdünnt
wt%	-Gewichtsprozent



## Kapitel 1

### Einleitung

Kunststoffe sind im Allgemeinen organische Makromoleküle, welche synthetisch oder durch Abwandlung von Naturstoffen (Cellulose, Naturkautschuk ...) hergestellt werden. Aufgrund ihres weitgefächerten Eigenschaftsspektrums und den daraus resultierenden breiten Anwendungsmöglichkeiten, haben Kunststoffe bis heute einen rasanten Aufstieg erfahren.<sup>[1]</sup> Abbildung 1 zeigt die Weltproduktion an Kunststoffen. Die Produktion stieg in den letzten 60 Jahren von 1.5 Millionen Tonnen (1950) auf 230 Millionen Tonnen im Jahre 2009 an.<sup>[2]</sup> Dies entspricht einem mittleren Wachstum von ca. 9% pro Jahr. Allein in Europa wurden im Jahr 2009 24% des Weltmarktes (55 Millionen Tonnen) hergestellt. Deutschland nimmt dabei im europäischen Markt die Spitzenposition mit einem Anteil von 7.5% ein.<sup>[2]</sup>

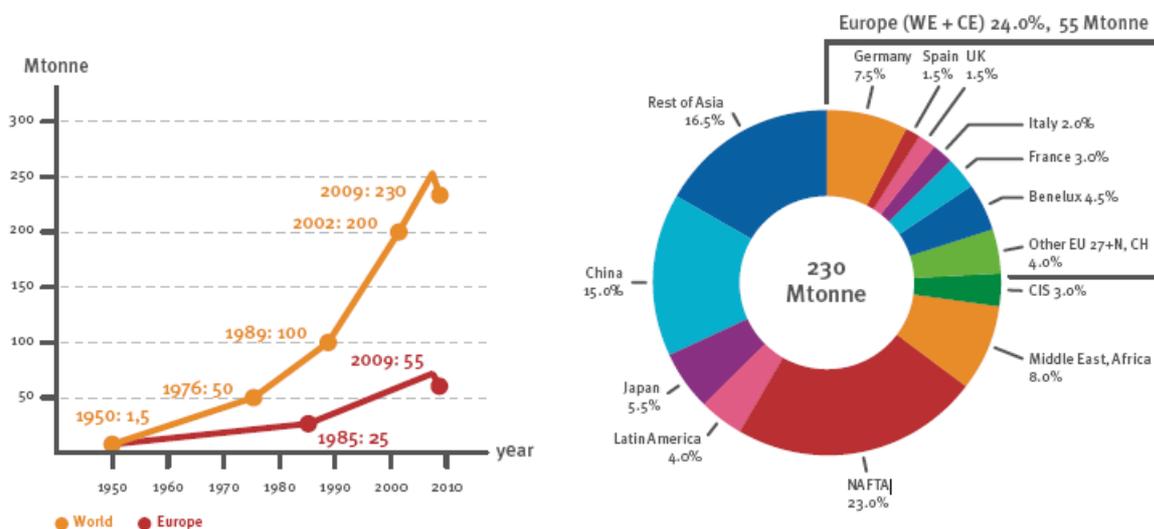


Abb. 1: Links – Weltweite Kunststoffproduktion von 1950-2009; rechts – Kunststoffproduktion 2009.<sup>[2]</sup>

Der Großteil aller Polymere wird schlussendlich aus Erdöl hergestellt. Die Förderung von Erdöl wird zunehmend teurer. Laut Experten wird in den nächsten Jahrzehnten das Fördermaximum („Peak-Oil“) erreicht sein und damit eine deutliche Erhöhung der Rohstoffpreise einhergehen.<sup>[3]</sup> Daher liegt ein großes Augenmerk darauf,

nachwachsende Rohstoffe für die Polymersynthese zu finden und die dazu notwendige Chemie zu entwickeln. Eine interessante Quelle ist Kohlenstoffdioxid. Die Attraktivität dieses Stoffes liegt unter anderem darin begründet, dass es sich dabei um einen nichttoxischen, nichtbrennbaren und natürlich vorkommenden C<sub>1</sub>-Rohstoff handelt, der nahezu unerschöpflich ist.<sup>[4]</sup> Allerdings ist Kohlenstoffdioxid aufgrund seiner Stabilität sehr reaktionsträge. Es wird dadurch auch zu einem idealen Reaktionsmedium für einige chemische Verfahren. Die Reaktionsträgheit kann durch Reaktion mit geeigneten Reagenzien überwunden werden. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die katalytische Kupplung von Kohlenstoffdioxid mittels Metallkomplexen. Eine der interessantesten Reaktionen auf diesem Gebiet ist die katalytische Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit Epoxiden zu so genannten Polycarbonaten.<sup>[5,6]</sup>

Polycarbonate sind thermoplastische Kunststoffe, welche formal als Polyester aus Kohlensäure und Dihydroxyverbindungen (aromatisch und aliphatisch) betrachtet werden können.<sup>[7]</sup> Die weltweite Produktion von Polycarbonaten mit der Basis Bisphenol A lag 2010 bei 4.3 Millionen Tonnen. Das sind ca. 1.8% des gesamten Kunststoffverbrauches.<sup>[8]</sup> Polycarbonate wurden erstmals im großen Maßstab von Hermann Schell bei der Bayer AG industriell hergestellt. Dabei handelt es sich um Makrolon®, welches aus Bisphenol A und Phosgen synthetisiert wurde.<sup>[9]</sup> Polycarbonate zeichnen sich unter anderem durch ihre gute Transparenz, hohe Formstabilität und gute Bruchfestigkeit aus.

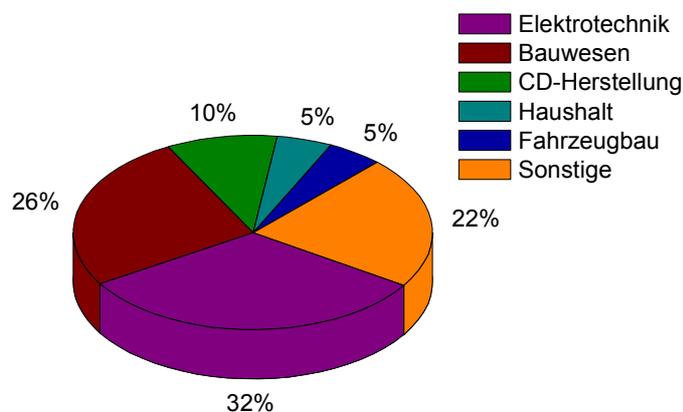


Abb. 2: Weltweite Verwendung von Polycarbonaten.<sup>[10]</sup>

Das alles ist ausschlaggebend für den breiten Nutzen von Polycarbonaten. Makrolon® zum Beispiel wird für die Herstellung von CDs/DVDs genutzt, und auch bei der Herstellung von Sicherheitsscheiben, Brillen und Autoscheinwerfern kommen Polycarbonate zum Einsatz. In Abbildung 2 ist die weltweite Verwendung von Polycarbonaten schematisch dargestellt.

In den späten 60iger Jahren wurden erste Katalysatorsysteme für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden entdeckt.<sup>[6]</sup> Die daraus resultierenden aliphatischen Polycarbonate sind ebenfalls amorph und besitzen ein interessantes und untypisches Eigenschaftsprofil. Sie finden unter anderem Anwendung als Verpackungsmaterialien, in der Synthese technischer Thermoplaste und Kunstharze und als Sperrschichten für Sicherheitsgläser. Problem bei der Wirtschaftlichkeit und großvolumigeren Anwendungen sind allerdings die hohen Kosten (zum Vergleich 1 kg PPC kostete 2004 50 US-\$ und 1 Tonne LDPE-Folie 930 - 970 Euro). Ein Grund liegt in der Tatsache, dass die Katalysatoren noch nicht aktiv genug sind und nach der Synthese entfernt werden müssen. Somit ist es immer wichtiger, aktivere und selektivere Katalysatoren zu entwickeln, um die Wirtschaftlichkeit dieser Synthese zu erhöhen.

### **1.1 Kohlenstoffdioxid als nachwachsender Rohstoff**

Bei Kohlenstoffdioxid handelt es sich wie erwähnt um einen natürlich vorkommenden, nicht brennbaren und nicht toxischen C<sub>1</sub>-Rohstoff. Diese Eigenschaften machen ihn zu einem interessant Ausgangsprodukt für viele Reaktionen. Eine große Herausforderung ist die thermodynamische Stabilität von Kohlenstoffdioxid. Dadurch wird es zwar zu einem idealen Reaktionsmedium, aber für die Umsetzung sind hochreaktive Reagenzien und Katalysatoren für die notwendige Kontrolle über die Prozesse notwendig.

Ein Erfolg auf diesem Gebiet ist die industrielle Herstellung von Salicylsäure, welche durch Umsetzung von Phenol mit Kohlenstoffdioxid erhalten wird. Salicylsäure ist ein wichtiger Ausgangsstoff für die Herstellung von Acetylsalicylsäure (Aspirin). Bei der Herstellung von Salicylsäure wird Natriumphenolat bei hohen Temperaturen und hohen Drücken mit Kohlenstoffdioxid nach dem Kolbe-Schmitt-Verfahren umgesetzt.

Dass dadurch erhaltene Natriumsalicylat kann durch Zugabe von einer Säure (Schwefelsäure) in Salicylsäure überführt werden.<sup>[11]</sup>

Des Weiteren wird Kohlenstoffdioxid für die Herstellung von Harnstoff und die Synthese von Methanol eingesetzt. Bei beiden Verfahren wird Kohlenstoffdioxid zu einem nutzbaren Produkt umgesetzt. 2009 wurden insgesamt 147 Millionen Tonnen Harnstoff auf diesem Wege hergestellt.<sup>[12]</sup> Die Herstellung von Methanol basiert momentan auf Synthesegas, aber einige asiatische Firmen (Mitsui Chemicals, Asahi Kasei Corp) haben mittlerweile Verfahren entwickelt, das emittierte Kohlenstoffdioxid direkt für die Methanolsynthese einzusetzen. So könnten pro Jahr ca. 100 Millionen Tonnen Methanol aus Kohlenstoffdioxid hergestellt werden.<sup>[13]</sup>

Kohlenstoffdioxid wird weiterhin auch als Dünger für Pflanzen in Gewächshäusern verwendet. Pflanzen benötigen das Kohlenstoffdioxid für die Photosynthese und produzieren dabei Sauerstoff. Da dadurch besonders in Gewächshäusern die Konzentration an Kohlenstoffdioxid geringer ist, wird die Luft mit Kohlenstoffdioxid angereichert. Dies tritt auch bei Aquarien bzw. Teichen auf, daher wird hier die Kohlenstoffdioxid-Düngung ebenfalls angewendet.<sup>[14]</sup>

Ein weiterer sehr bedeutender Ansatz kann die katalytische Kupplung von Kohlenstoffdioxid mit Epoxiden werden. Die so hergestellten Polymere können bis zu 40 Massenprozent Kohlenstoffdioxid enthalten.<sup>[15]</sup> Das erfordert allerdings hohe Ansprüche an die Katalysatorsysteme: sehr reaktive und sehr reaktionsträge Stoffe müssen kontrolliert umgesetzt werden. Die so hergestellten aliphatischen Polycarbonate sind zum Teil biologisch abbaubar.

## **1.2 Biologisch abbaubare Polymere**

### **1.2.1 Definition und Anwendungen**

Biopolymere, wie Polysaccharide, Proteine oder auch Nukleinsäuren sind makromolekulare Stoffe, die von lebenden Organismen erzeugt werden. Daneben gibt es die Kategorie der technischen Biopolymere oder auch Biopolymerwerkstoffen. Diese und ähnliche Begriffe wie „biobasiert“ werden bis heute nicht einheitlich definiert. Die technischen biorelevanten Polymere werden in zwei Klassen unterteilt. Die eine wird aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt und die andere Klasse

bezieht sich auf die biologische Abbaubarkeit. Natürlich können Polymere die auf Basis nachwachsender Rohstoffe hergestellt werden auch biologisch abbaubar sein.<sup>[16]</sup> Im Jahr 2009 wurden weltweit 318 000 Tonnen Polymere in den Kategorien produziert.<sup>[17]</sup> Dabei waren 295 000 Tonnen nur „biobasierte“ (aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt) Polymere und 23 000 Tonnen biologisch abbaubare Polymere. Europa ist mit einem Anteil von 26.7% zweitstärkster Produzent hinter Südamerika (27.6%). In 2010 wurden schon 724 000 Tonnen weltweit produziert (428 000 t „biobasiert“ und 296 000 t biologisch abbaubar).<sup>[17]</sup> Das ist gerade im Hinblick auf die biologisch abbaubaren Polymere eine Steigerung um 1300%. Für 2015 wird sogar eine weltweite Produktion von biologisch abbaubaren Polymeren auf 996 000 t prognostiziert.<sup>[17]</sup>

Die biologische Abbaubarkeit von Polymeren wird nach der DIN EN 13432 definiert.<sup>[16]</sup> Dabei handelt es sich um eine chemische Prüfung, bei der nach einer bestimmten Prüfdauer (6 Monate) ein Abbaugrad in Gegenwart von Mikroorganismen oder Pilzen von 90% relativ zu einer Referenzsubstanz erreicht werden muss. Dabei sind die Bedingungen (Temperatur, Sauerstoff- und Feuchtigkeitsgehalt) definiert. Der Abbau muss zu Wasser, Kohlenstoffdioxid und Biomasse erfolgen. Die erhaltenen Komposte werden chemisch untersucht und ihre Qualität gegenüber zwei Pflanzenarten geprüft. Ebenfalls erfolgt eine Prüfung auf Kompostierbarkeit (Desintegration). Dabei müssen mindestens 90% des Kunststoffes innerhalb von 12 Wochen zu Partikeln kleiner als 2 mm abgebaut sein.<sup>[16,18]</sup> Nur wenn beide Tests erfüllt sind gilt ein Stoff nach der DIN-Norm als biologisch abbaubar.

Es erscheint sinnvoll, biologisch abbaubare Polymere in kurzlebigen Produkten, zum Beispiel im Verpackungsbereich, einzusetzen. Ebenfalls gäbe es Anwendungsgebiete in der Landwirtschaft und im Pharma- bzw. Medizinischen Bereich. Zu den industriellen biologisch abbaubaren Polymeren gehören Polylactid (PLA, Polymilchsäure), Polyhydroxybutyrat (PHB), Polyhydroxyvalerat (PHV) und thermoplastische Stärke. Thermoplastische Stärke wird hauptsächlich zu Folien oder Beschichtungen verarbeitet. Der Anteil am Gesamtmarkt der Polyester Biopolymere beträgt 80%. PLA zum Beispiel wird als Polymer im medizinischen Bereich angewendet und auch zunehmend als Verpackungsmaterial.<sup>[16]</sup>

### 1.2.2 Polypropylencarbonat

Bei Polypropylencarbonat handelt es sich um einen thermoplastischen, amorphen Kunststoff, dessen Glasübergangstemperatur zwischen 25-40 °C liegt. Dieses untypische Verhalten verhindert einen schnellen Einsatz als Massengut. Im Vergleich dazu liegen die Glasübergangstemperaturen von alicyclischen Polycarbonaten wesentlich höher (Polycyclohexylcarbonat  $T_g = 115 \text{ °C}$ ).<sup>[19]</sup> Im Gegensatz zu Polytrimethylencarbonat, welches unter Druck kristallisiert, ist bei Polypropylencarbonat keine Kristallisation zu beobachten.<sup>[20]</sup>

Es ist von wirtschaftlichem Interesse, Polypropylencarbonat zu einem nutzbaren Produkt weiterzuentwickeln. Eine wichtige Eigenschaft von Polypropylencarbonat ist, dass es biologisch abbaubar ist. Die Ausgangsmaterialien sind industrielle Massengüter. Des Weiteren handelt es sich bei Kohlenstoffdioxid um einen erneuerbaren Rohstoff.

Propylenoxid kann ebenfalls aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt werden. Glycerin, welches als Massenabfallprodukt bei der Biodieseldarstellung anfällt kann in zwei Schritten zu Propylenoxid umgesetzt werden. Großtechnisch wird Propylenoxid allerdings aus großtechnisch verfügbaren Rohstoffen (Propen) in dem HPPO- oder dem SMPO-Verfahren hergestellt.

Polypropylencarbonat zersetzt sich oberhalb von 180 °C einheitlich und kontrollierbar zum cyclischen Propylencarbonat. Der Abbau findet vom Kettenende durch das „backbiting“ statt, dargestellt in Abbildung 3.

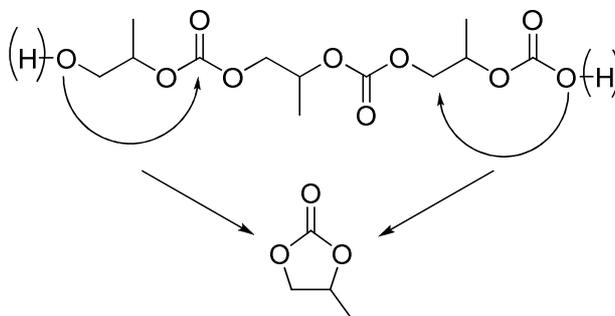
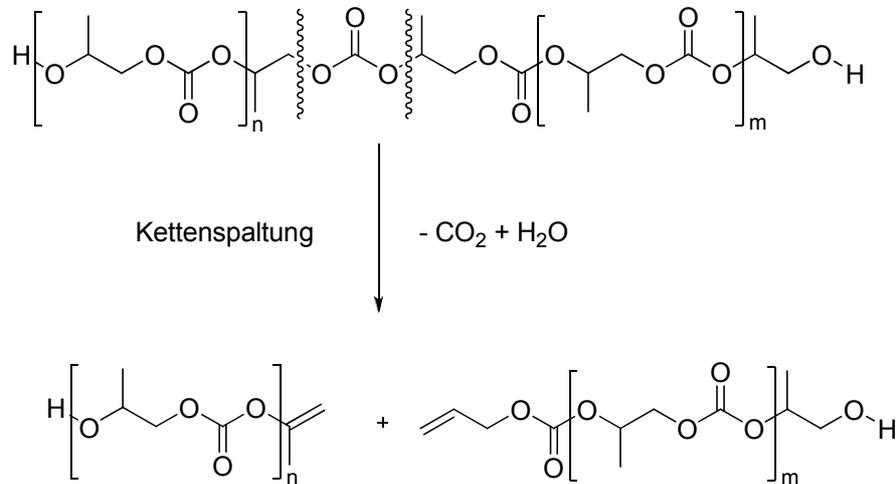


Abb. 3: Unterschiedliche Möglichkeiten für die "backbiting"-Reaktion.

Dieses könnte auf zwei verschiedene Arten erfolgen, je nachdem welche Endgruppe zur Verfügung steht. Besteht das Kettenende aus einem Alkohol oder Alkoholat, könnte dieser den Carbonyl-Kohlenstoff der benachbarten Carbonatgruppe

nucleophil angreifen. Ist am Kettenende eine Carbonatgruppe erfolgt der Angriff dieser weniger nucleophilen Gruppe auf ein stärker elektrophiles Kohlenstoffatom, welches außerdem eine gute Abgangsgruppe trägt.<sup>[21]</sup>



**Abb. 4: Kettenabbau durch Spaltung der Kette an beliebiger Position.**<sup>[22]</sup>

Eine weitere Art des Abbaus erfolgt durch Kettenspaltung (Abbildung 4). Diese Art erfolgt bevorzugt bei höheren Temperaturen (> 230 °C) und kann an beliebiger Position der Kette stattfinden. Bei der Kettenspaltung entstehen kürzere Ketten, welche die Molmasse erheblich reduzieren.<sup>[22,23]</sup> Zudem können die entstandenen Ketten sich in ihrer Reaktivität unterscheiden und den weiteren Abbau beschleunigen. Hingegen wird beim Endgruppenabbau die Molmasse nur gering beeinflusst, da der Abbau einzelner Ketten nicht so stark ins Gewicht fällt, wie bei der Kettenspaltung. Der Abbau über die Endgruppen, kann durch Verwendung von Schutzgruppen für die Kettenenden, erheblich reduziert werden. Besonders eignen sich dafür Anhydride (Maleinsäureanhydrid) oder Isocyanate. Auch durch den Anteil an Etherbrücken im Polymer wird die thermische Stabilität erhöht. Die thermische Stabilität des Polypropylencarbonats ist von großer Bedeutung für die Verwendung als Kunststoff. So ist es zum Beispiel für den Gebrauch als Sicherheitsscheiben essentiell, dass das Material bei Sonneneinstrahlung nicht abbaut. Daher ist es sinnvoll, die thermische Stabilität zu erhöhen. Das gelingt unter anderem durch Terpolymerisation mit anderen Epoxiden, wie Cyclohexenoxid oder Butylenoxid. Zum Beispiel hat ein Terpolymer aus Propylenoxid/Kohlenstoffdioxid und Cyclohexenoxid eine Zersetzungstemperatur von 295 °C.<sup>[24]</sup> Auch durch den Einbau von Lactonen oder anderen Heterocyclen kann die thermische Stabilität erhöht werden.<sup>[25,26]</sup> Die

Eigenschaften des Polypropylencarbonats hängen stark von der Struktur ab und können durch Reaktionsbedingungen, Katalysatoren und Co-Katalysatoren beeinflusst werden. Durch Verwendung von chromhaltigen, homogenen Katalysatoren steigt der Anteil an Etherbrücken im Polymer bis auf 30% an. Dies hat eine Senkung der Glasübergangstemperatur zur Folge. Auch die Bildung des cyclischen Propylencarbonats kann beeinflusst werden. Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur steigt der Anteil an cyclischem Carbonat an. Auch durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration, im Falle der nicht ionischen Salen-Katalysatoren, wird das „backbiting“ beschleunigt und die Bildung von cyclischem Carbonat erhöht. Cyclisches Propylencarbonat löst sich sehr gut in Polypropylencarbonat und wirkt somit als Weichmacher. Einen weiteren wichtigen Einfluss hat die Stereoregularität auf die Produkteigenschaften. So hat zum Beispiel eine Erhöhung der Kopf-Schwanz-Verknüpfungen eine Erhöhung der Glastemperatur zur Folge.

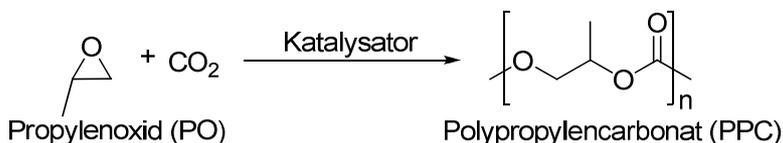
Die biologische Abbaubarkeit von Polypropylencarbonat ist abhängig vom Organismus und von der Zusammensetzung des Polymers. So zeigten erste Tests an Ratten, dass Polypropylencarbonat nicht schädlich für den Organismus ist, aber auch nicht nennenswert abgebaut wurde. Dagegen konnte bei der Kompostierung der Abbau gut beobachtet werden. Gegenüber den meisten Enzymen ist Polypropylencarbonat resistent.<sup>[21]</sup>

Für die Verwendung als Konstruktionsmaterial sind die Stoffeigenschaften von Polypropylencarbonat unzureichend. Sie können jedoch durch Zugabe von Füllstoffen verbessert werden. So wird zum Beispiel durch die Zugabe von Calciumcarbonat das Elastizitätsmodul und die Festigkeit erhöht. Diese Eigenschaften hängen aber ebenfalls vom Molekulargewicht des Polymers ab. Wird Stärke als Füllstoff verwendet, so erhöht sich die Festigkeit bei hohem Molekulargewicht bis der Masseanteil der Stärke 40% erreicht. Dagegen nimmt die Reißfestigkeit bei Polypropylencarbonat mit niedrigem Molekulargewicht mit zunehmendem Stärkeanteil schnell ab.<sup>[27]</sup>

## 1.3 Katalysatoren für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid

### 1.3.1 Historisches

Im Jahre 1969 machten *Inoue* und seine Mitarbeiter die Entdeckung publik, dass eine Mischung von Diethylzink und Wasser die alternierende Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid aktiv katalysiert und markierten somit den Beginn der PO-CO<sub>2</sub>-Kupplungen.<sup>[6]</sup> Sie erhielten dabei ein in Methanol unlösliches Polymer, bei dem es sich um Polypropylencarbonat handelte. Die Synthese ist in Abbildung 5 schematisch dargestellt.



**Abb. 5: Copolymerisation von Propylenoxid (PO) und Kohlenstoffdioxid zu Polypropylencarbonat (PPC).**

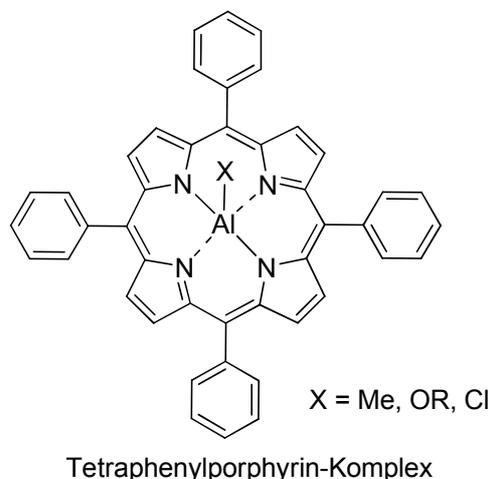
Die Reaktionsbedingungen für diese Polymerisation betragen einen CO<sub>2</sub>-Druck von 50 atm bei Raumtemperatur. Sie erzielten unter diesen Bedingungen eine TOF von 0,12 h<sup>-1</sup> und laut Elementaranalyse bestand das Polymer zu 88% aus Carbonatverkettungen.<sup>[6,15]</sup> Eine weitere Erkenntnis von *Inoue* war, dass Diethylzink die Polymerisation nicht allein aktivierte und somit die Anwesenheit von Wasser, als Protonenquelle, erforderlich ist. Daraufhin untersuchte *Inoue* die Aktivität von zweiwertigen Protonenquellen, wie zum Beispiel: Resorcinol<sup>[28]</sup>, Dicarbonsäuren<sup>[29]</sup> oder auch primäre Amine<sup>[30]</sup>. So wurden neue Systeme gefunden. Nach diesem Erfolg bei der Umsetzung von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid mit dem oben beschriebenen Katalysatorsystem, forschten viele weitere Arbeitsgruppen daran, aktivere Katalysatoren für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Epoxiden zu entwickeln.

Unter anderem bestätigten *Kuran* und Mitarbeiter die Ergebnisse von *Inoue* unter Verwendung dreiwertiger Protonenquellen (Pyrogallol und 4-Brompyrogallol). Sie erhielten dabei TOF's von 0,3 h<sup>-1</sup> bei 35 °C und 60 atm CO<sub>2</sub>.<sup>[31]</sup> Wie sich herausstellte, erzeugten die zwei- und dreiwertigen Protonquellen

Polypropylencarbonat, wohingegen die einwertigen eher zu cyclischen Polycarbonat tendierten.<sup>[32]</sup>

1981 gelang *Hattori* und Mitarbeitern ein weiterer Durchbruch. Durch die Verwendung von heterogenen Katalysatoren aus  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  und Glutarsäure konnten sie TOF's von bis zu  $1,1 \text{ h}^{-1}$  und Molekulargewichten bis zu  $M_n = 12000 \text{ g/mol}$  bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ atm CO}_2$  erreichen.<sup>[33]</sup> Die großen Vorteile dieser verwendeten Katalysatoren sind die günstigen Ausgangsmaterialien, die einfache Synthese und die leichte Handhabung. Daher wird dieses Katalysatorsystem auch zur industriellen Herstellung von Polycarbonaten verwendet, da dieses System Polycarbonate mit einem hohen Molekulargewicht und hohem Carbonatanteil bildet und die Bildung von cyclischen Nebenprodukten gering ist.<sup>[34,35]</sup> *Hattori* und seinen Mitarbeitern konnten nicht aufzuklären, welches die maßgeblichen aktiven Spezies für die Polymer- und die Ringbildung sind.

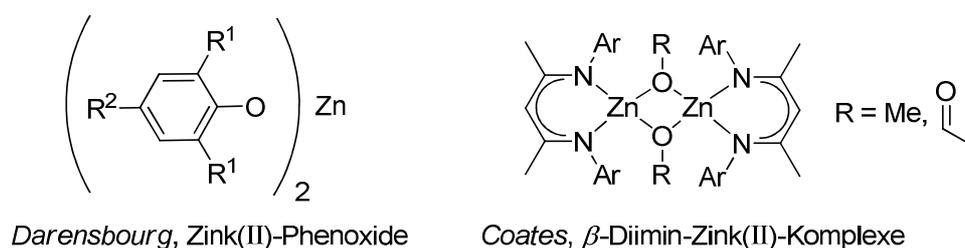
Eine große Frage bei der Untersuchung der mechanistischen Aspekte ist die Suche nach der aktiven Spezies. In diesem Zusammenhang bieten homogene Katalysatoren einige Vorteile gegenüber den heterogenen Systemen. Heterogene Katalysatoren haben erhebliche Verfahrensvorteile, besitzen aber oftmals mehrere Typen von aktiven Zentren. Das führt zu Polymeren mit breiten Polydispersitätsindices. Ist dagegen nur ein geringer Prozentsatz der Zentren wirklich aktiv, verbleibt meist sehr viel Katalysator im Polypropylencarbonat.



**Abb. 6: single-site Katalysator für die Epoxid-CO<sub>2</sub>-Copolymerisation.**

Bei den sogenannten *single-site* Katalysatoren ist das aktive Zentrum des Katalysators eindeutig definiert. Die ersten Katalysatoren dieser Art für die Polypropylencarbonat-Bildung wurden 1978 von *Inoue* entwickelt. Dabei handelt es sich um Porphyrin-Aluminium-Komplexe.<sup>[35]</sup>

Ende der neunziger Jahre wurden weitere Katalysatoren dieser Art von *Darensbourg* und *Coates* synthetisiert. Hierbei handelt es sich um Zink(II)-Systeme, die zwar eine katalytische Aktivität gegenüber alicyclischen Epoxiden zeigten, aber zunächst nicht gegenüber Propylenoxid.<sup>[36,37]</sup>



**Abb. 7: Weitere Katalysatorsysteme zur Copolymerisation.**

Jedoch auch bei diesen Komplexen konnten die mechanistischen Details nicht geklärt werden. Es erscheint als bräuchte ein effektiver Katalysator wohl zwei Koordinationsstellen am aktiven Zentrum. Mit einem kann das nucleophile Epoxid in Wechselwirkung treten. Weiterhin ist ein nucleophiles Zentrum nötig, welches mit dem Kohlenstoffdioxid in Wechselwirkung treten kann und somit die Insertion ermöglicht. Diese Ansprüche erfüllt zum Beispiel ein kleines, leicht austauschbares Gegenion (OAc, Halogenide ...).

### 1.3.2 Salen-Komplexe als Katalysatoren

*Jacobsen* und *Darensbourg* beschäftigten sich vermehrt mit Salen-Komplexen für den Einsatz als Katalysatoren für die ringöffnende Polymerisation von Epoxiden und letzterer insbesondere für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid.<sup>[38,39]</sup>

Der Vorteil bei diesen Komplexen liegt unter anderem darin, dass sie leicht in guten Ausbeuten zu synthetisieren, luftstabil und daher gut zu handhaben sind. Der Ligand schirmt das Metallzentrum sterisch soweit ab, dass der Metall-Komplex in Lösung als Monomer vorliegt und keine Aggregate bildet. Weiterhin zeichnet sich der Salen-

Komplex durch seine Variabilität der Substituenten aus, und dadurch können unterschiedliche sterische und elektronische Eigenschaften eingestellt werden.

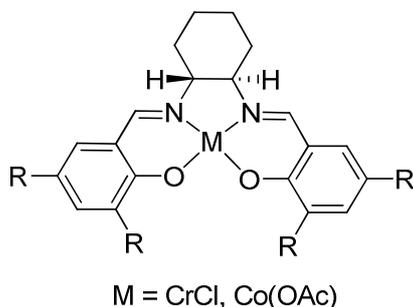


Abb. 8: Chrom- oder Cobalt-Salen-Komplexe für die Copolymerisation.

Diese Katalysatorsysteme haben sich in den letzten Jahren immer mehr durch ihre hohe Aktivität bei der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid ausgezeichnet. Für die Aktivität ist aber die Zugabe eines externen Nucleophils (Amine, Chloride oder Acetate) nötig. Dabei hat das Verhältnis von Nucleophil zu Katalysator einen entscheidenden Einfluss auf die Produktselektivität. Je nach Nucleophilkonzentration variiert die Entstehung des cyclischen Propylencarbonat.<sup>[40,41]</sup>

### 1.3.3 Polymerisationsmechanismus

Der ablaufende Reaktionsmechanismus ist sehr komplex und noch nicht vollständig aufgeklärt. Bei der Verwendung von makrocyclischen Metallkomplexen wird angenommen, dass eine bimolekulare Reaktion abläuft.

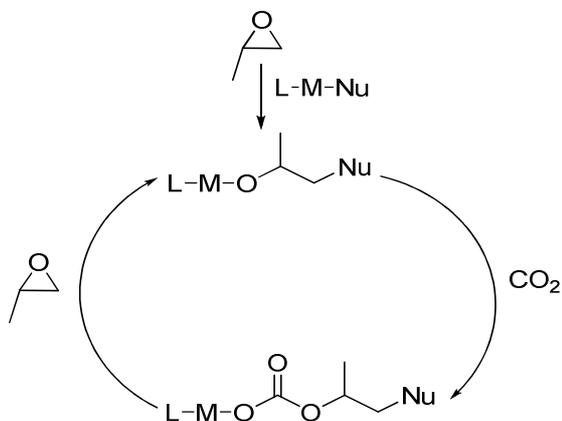


Abb. 9: Angenommener Katalysezyklus unter Verwendung von Metallkomplexen als Katalysatoren.

Vereinfacht kann der Mechanismus bei diesen Katalysatoren in drei Schritten erklärt werden. Im ersten Schritt kommt es zur Epoxid Ringöffnung und es bildet sich eine Kettenstartgruppe aus. Im zweiten Schritt erfolgt dann die Kohlenstoffdioxid-Insertion und im letzten Schritt eine weitere Epoxid-Ringöffnung mit gleichzeitiger nucleophiler Addition des Carbonats (Abb. 9). Die Alkoxidgruppe zeigt gegenüber einem weiteren Propylenoxidmolekül keine oder geringe Aktivität und reagiert somit nur mit einem Kohlenstoffdioxidmolekül weiter. Detailliert lässt sich der Mechanismus - basierend auf theoretischen Berechnungen - folgendermaßen erklären. Zu Beginn kommt es zur Koordination des Propylenoxids, dargestellt in Abbildung 10.

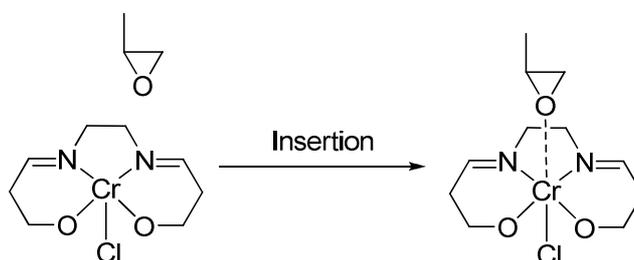


Abb. 10: Koordination des Propylenoxids an den Katalysator.

Dabei handelt es sich um eine exotherme Reaktion ( $\Delta E = -41$  kJ/mol in der Gasphase), die fast keine Aktivierungsenergie benötigt.<sup>[42]</sup> Dabei wird jede freie Koordinationsstelle des fünffach koordinierten Metallkomplexes sofort mit einem Epoxid-Molekül besetzt. Dieser Prozess wird durch Minimierung von Verunreinigungen beschleunigt. Im zweiten Schritt kommt es dann zu einem Angriff eines externen Nucleophils (Abbildung 11). Dabei kann es sich wie oben schon erwähnt um Chloride (Tetrabutylammoniumchlorid), Acetate (Tetraethylammoniumacetat) oder auch primäre Amine (DMAP) handeln.

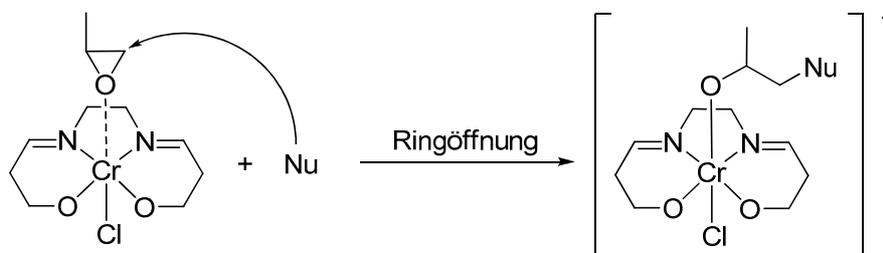


Abb. 11. Angriff des Nucleophils mit verbundener Ringöffnung des Epoxids.

Dieses Nucleophil greift den Epoxid-Kohlenstoff in einer  $S_N2$ -artigen Reaktion an. Dabei kommt es zur Ringöffnung des Epoxids unter gleichzeitiger Bildung einer

Alkoxid-Kette und einem sechsfach koordinierten, jetzt negativ geladenen, Metallkomplex. Die Aufgabe des Katalysators ist, dass das Metallatom als Lewis-Säure fungiert und das Epoxid polarisiert, aktiviert und einen stabilen Metallat-Komplex als Basis für das Kettenende ausbildet. Auch bei diesem Reaktionsschritt handelt es sich um eine exotherme Reaktion ( $\Delta E = -123 \text{ kJ/mol}$ ) mit einer geringen Aktivierungsenergie ( $\Delta E_A = 2 \text{ kJ/mol}$ ).<sup>[42]</sup> Der angegebene Wert bezieht sich auf die Verwendung des Acetat-Ions als Nucleophil, aber auch bei den anderen Nucleophilen sind die Werte ähnlich.<sup>[42]</sup> Wird das Metallion geändert, ändert sich die Aktivierungsenergie stärker. Das liegt an der sinkenden Lewis-Acidität der Metalle vom Titan über Aluminium zum Cobalt. Daran lässt sich erkennen, dass die Hauptfaktoren, die für die Energieunterschiede verantwortlich sind, elektronischer Natur sind.

Im weiteren Verlauf des Katalysezyklus kommt es zur  $\text{CO}_2$ -Insertion. Dabei handelt es sich um einen intramolekularen Prozess, der *syn*-artig erfolgt und auch wenig Energie benötigt.

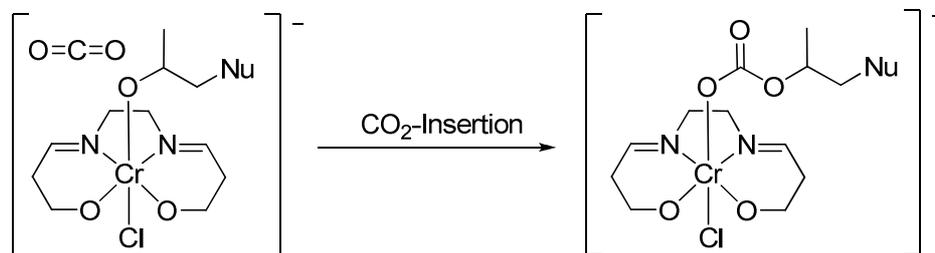
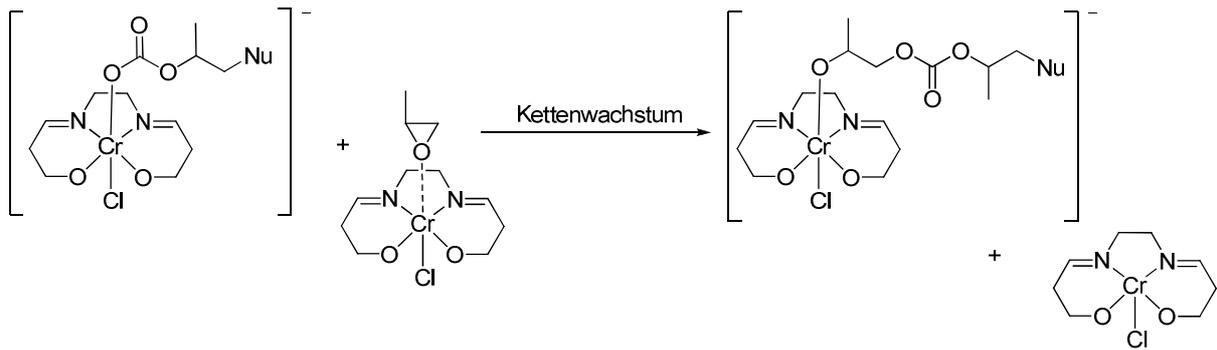


Abb. 12: Insertion des Kohlenstoffdioxid zum Carbonat.

Berechnungen zeigen, dass diese Insertion über einen energetisch niedriger liegenden Übergangszustand erfolgt, in dem es zu einer Verdrehung des Salen-Ringes kommen könnte. Insgesamt ist der Prozess der Insertion ebenfalls exotherm.<sup>[42]</sup>

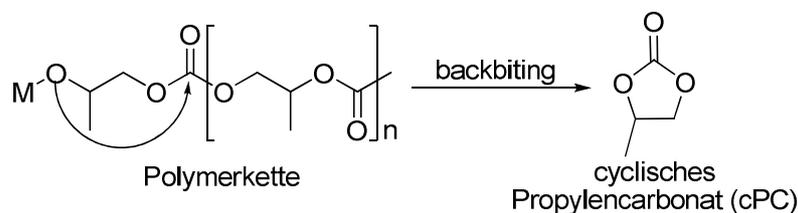
Das Wachstum der Kette erfolgt dann unter Reaktion zweier Metall-Komplexe. Ein nicht an das Metallzentrum koordiniertes Epoxid-Molekül ist nicht in der Lage in den negativen Metallkomplex zu insertieren. Dabei reagiert ein Katalysator-Carbonatkomplex mit einem Katalysator-Epoxidkomplex zur Katalysator-Alkoxidkette und ein Molekül Katalysator bildet sich zurück.



**Abb. 13: Reaktion zweier Metall-Komplexe zur wachsenden Polymerkette.**

Formell handelt es sich dabei um einen Ketten-Metall-Austausch. Dabei wird die Carbonatgruppe von einem Metallzentrum zum Epoxid-Kohlenstoff, welches am anderen Metallzentrum koordiniert ist, übertragen. Das Epoxid unterliegt bei diesem Prozess einer Ringöffnung. Der Energieaufwand bei diesem Reaktionsschritt ist gering.<sup>[42]</sup>

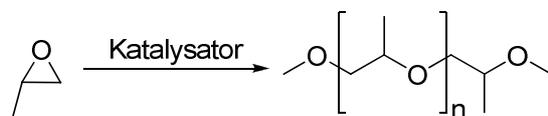
Das Problem bei dieser Copolymerisation ist unter anderem, dass der Kettenwachstumsprozess nur stattfindet, wenn die zwei Komplexe sich in einer bestimmten Orientierung treffen. Dies setzt eine gewisse Lebensdauer dieser beiden Komplexe voraus. Bei der Copolymerisation von aliphatischen Epoxiden, besonders Ethylenoxid oder 1-Alkyl-substituierten Oxirane, können unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Eine davon ist die sogenannte „backbiting“-Reaktion, bei der es zu einer intramolekularen Reaktion einer Metall-Alkoxid-Bindung der Kette mit dem dichtesten Carbonyl-Kohlenstoff in der Kette zu cyclischen Carbonaten kommt. Bei der Umsetzung von Propylenoxid entsteht cyclisches Propylencarbonat, welches als Fünfring thermodynamisch stabil ist, dargestellt in Abbildung 14.<sup>[43]</sup>



**Abb. 14: Auftretende Nebenreaktion bei der Copolymerisation von 1-Alkyl-Oxirane.**

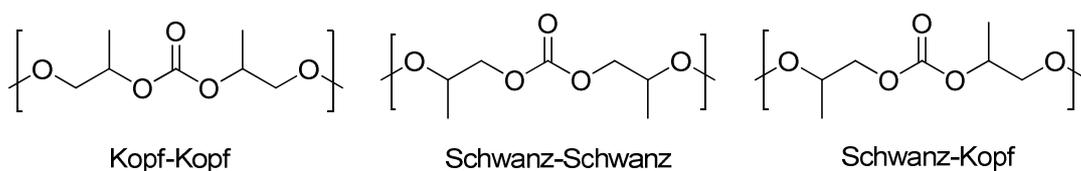
Grund für die schnelle Bildung dieser Nebenprodukte ist die leichte Beweglichkeit der aliphatischen Polymerkette. Cyclohexenoxid (CHO) lässt sich dagegen problemlos zu Polycyclohexylcarbonat copolymerisieren. Eine weitere mögliche Nebenreaktion

die ablaufen kann ist die Homopolymerisation von Propylenoxid. Dabei bildet sich Polypropylenoxid (Abbildung 15).<sup>[44]</sup>



**Abb. 15: Homopolymerisation von PO zu Polypropylenoxid.**

Wie im oberen Abschnitt beschrieben, kommt es nach der Propylenoxid-Insertion zur Öffnung des Epoxids durch ein Alkoxid. Das Nucleophil kann dabei von zwei verschiedenen Seiten angreifen, wodurch sich unterschiedliche Orientierungsmöglichkeiten im PPC bilden können. Die verschiedenen Möglichkeiten sind in Abbildung 16 dargestellt.

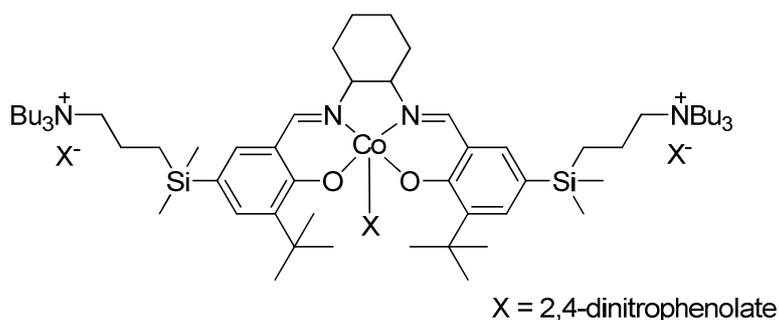


**Abb. 16: Orientierungsmöglichkeiten des Propylenoxid im PPC.**

Die häufigste Orientierung, die im Polymer vorliegt, ist die Kopf-Schwanz-Verknüpfung. Dies steht im Einklang damit, dass das Nucleophil bevorzugt an der sterisch ungehinderten Seite des Propylenoxids angreift.<sup>[45]</sup>

### 1.3.4 Ionische Salen-Komplexe als Katalysatoren

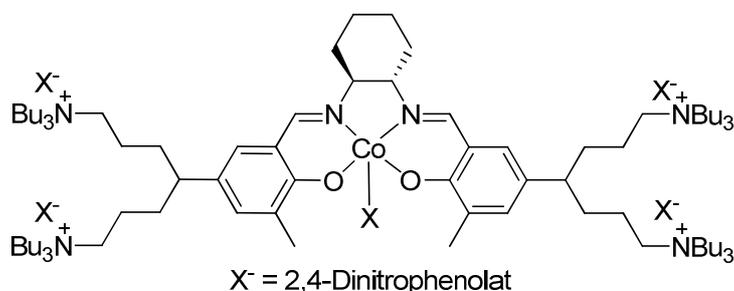
Im Jahre 2007 berichtete eine koreanische Arbeitsgruppe um *Lee* erstmals von der Synthese eines binären Cobalt-Salen-Komplexes, dargestellt in Abbildung 17.<sup>[46]</sup> Dieser beinhaltet in seiner Ligandstruktur zwei Komponenten, die für die Copolymerisation wichtig sind. Wie in der Abbildung dargestellt, besteht der Komplex aus einem Cobalt-Metallzentrum umgeben von einem Salen-Liganden. An jeweils zwei Seitenarmen dieses Liganden befindet sich ein quaternäres Ammoniumsalz.



**Abb. 17: Erster ionischer Salen-Komplex publiziert von Lee.**

Nach dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Reaktionsmechanismus tritt die wachsende anionische Carbonateinheit in Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Kation des quaternären Ammoniumsalzes. Somit wird eine räumliche Nähe der Kettenwachstum-Carbonat-Einheit zum Metallzentrum gewährleistet. Dadurch gelingt es, eine deutlich höhere Aktivität ( $\text{TOF} = 3500 \text{ h}^{-1}$ ) bei der Copolymerisation zu erhalten, gerade auch bei der Erhöhung des Monomer/Katalysator-Verhältnisses und bei höheren Temperaturen bis zu  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>[46]</sup> Erst ab  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  soll die Zersetzung des Katalysators stattfinden. Trotz der erhöhten Reaktionstemperaturen konnte eine Selektivität in Bezug auf das cyclische Nebenprodukt  $>90\%$  erreicht werden. Die ermittelten Molekulargewichte lagen in einem Bereich von  $60000\text{-}95000 \text{ g/mol}$ .<sup>[46]</sup>

Eine weitere Verbesserung gelang dieser Arbeitsgruppe 2008 mit der Synthese neuer ionischer Cobalt-Katalysatoren. Sie führten dabei verschiedene ionische Gruppen in das Ligand-System ein. Dadurch gelang ihnen eine Aktivitätssteigerung bis zu einem TOF von  $26000 \text{ h}^{-1}$ .<sup>[47]</sup> Selektivität bezüglich des Anteils an Polymer gegenüber dem cyclischen Carbonat beträgt  $99\%$ . Weiterhin konnten hohe Molmasse (bis zu  $M_n = 285000 \text{ g/mol}$ ) erhalten werden.<sup>[47]</sup>

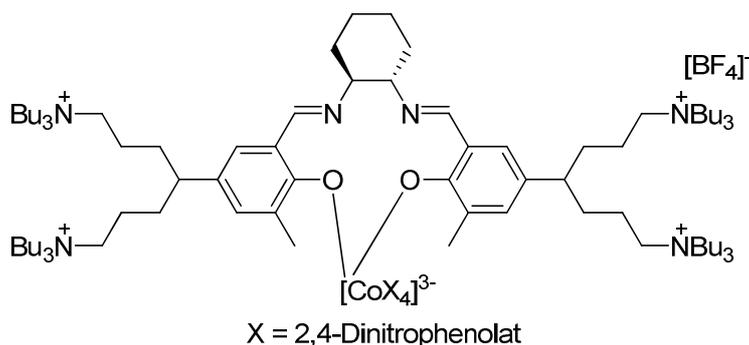


**Abb. 18: Weiterentwickelter ionischer Katalysatorkomplex von Lee.**

Es gelang erstmalig das Katalysatorsystem vollständig aus dem Polymer zu entfernen und zu recyceln. Durch Filtration über Kieselgel und anschließender

Aktivierung konnte der Katalysator erfolgreich wiederverwendet werden.<sup>[47]</sup> Das war bislang ein großer Nachteil bei der Verwendung von homogenen Katalysatoren für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid. Sowohl in Bezug auf die Farbe aber auch aus toxischer Sicht, da die verwendeten Metalle (Chrom und Cobalt) nicht ungiftig sind.

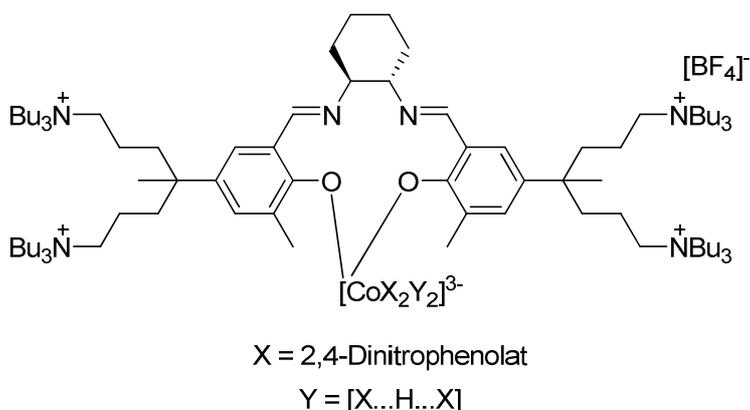
Es gelang ihnen, eine Abhängigkeit der Aktivität von der Anzahl der ionischen Gruppen festzustellen. Je mehr ionische Gruppen in das Ligand-System eingebaut wurden, desto höher wurde die erzielte Aktivität. Im Jahre 2009 publizierte diese Arbeitsgruppe weitere Ergebnisse für den Grund dieser deutlichen Aktivitätssteigerung publizieren. Durch verschiedene Studien gelang es ihnen, die Struktur dieses Komplexes aufzuklären. Diese unterscheidet sich deutlich von der eines herkömmlichen Salen-Komplexes. So publizierte Lee, dass es sich bei diesen Komplexen um einfach negativ geladene Cobaltat-Komplexe handelt, welche durch die ionischen Gruppen stabilisiert sind. Eine solche Komplexstruktur ist in Abbildung 19 dargestellt.<sup>[48]</sup>



**Abb. 19: Neue Struktur nach Lee.**

Dabei ist zu erkennen, dass das Cobaltzentrum nicht wie gewohnt mit den beiden Stickstoff und Sauerstoffatomen koordiniert, sondern nur mit den beiden Sauerstoffen und zusätzlich mit vier Sauerstoffatomen der Dinitrophenolat-Einheiten. Dies ist insofern möglich, als dass Cobalt eine höhere Affinität zu Sauerstoff besitzt und durch den relativ kleinen Rest (Methyl-Gruppe) in *ortho*-Position, dies auch räumlich möglich ist. Würde hingegen eine sehr sperrige *tert*-Butyl-Gruppe in *ortho*-Position sein, so könnte sich der Komplex nicht in dieser Form ausbilden und es würde die normale Struktur, wie in Abbildung 18 gezeigt vorliegen. Die hergestellten Katalysatoren zeigten sehr gute Aktivitäten bis zu einem TOF von 16000 h<sup>-1</sup>.<sup>[48]</sup>

Auffällig war allerdings, dass ein Komplex mit sechs Ammoniumsalzen keinerlei Aktivität zeigte, obwohl auch hier die ungewöhnliche Bindungsstruktur vorlag.<sup>[48]</sup>



**Abb. 20: Im großen Ansatz hergestellter Katalysator.**

Ende 2009 wurde die Synthese von Lee und seiner Arbeitsgruppe soweit optimiert, dass sie den Katalysator, dargestellt in Abbildung 20, in einem 25 g Maßstab herstellen konnten.<sup>[49]</sup> Es ist Ihnen gelungen, diesen Katalysator erfolgreich in der Copolymerisation und auch Terpolymerisation einzusetzen.<sup>[50]</sup> Durch Austausch der Dinitrophenolat-Anionen mit Nitrat-Anionen, konnten sie weiterhin die Synthese vereinfachen und das Risiko einer Explosion senken.<sup>[51]</sup> In einer letzten Publikation aus dem Jahre 2010 beschreiben sie die Darstellung von Oligomeren und Blockcopolymeren durch Verwendung von Dicarbonsäuren als Regulierungsreagenzien ohne großen Aktivitätsverlust.<sup>[52]</sup>

## 1.4 Polyurethane

Die weltweite Produktion an Polyurethanen beträgt fünf Millionen Tonnen pro Jahr. Damit gehören Polyurethane zu den wichtigsten Kunststoffen. Der Gesamtverbrauch in Bezug zu allen Kunststoffen in Deutschland wird auf 40% geschätzt. Das liegt unter anderem an den vielfältigen Anwendungsbereichen der Polyurethane. Sie kommen zum Einsatz als Lacke, Schaum- und Klebstoffe und als Fasern.<sup>[53,54]</sup> Polyurethane entstehen durch Polyadditionsreaktion von multifunktionalen Isocyanaten mit wasserstoffaktiven Verbindungen, die mindestens zwei OH-Gruppen tragen. Der Name Polyurethane (PUR) führt zurück auf die gebildete Urethangruppe, dargestellt in Abbildung 21.<sup>[55]</sup>

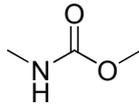


Abb. 21: Funktionelle Gruppe der Polyurethane - Urethaneinheit.

Die erste Polyadditionsreaktion, die zur Bildung von Polyurethanen führte wurde 1937 von dem Chemiker Otto Bayer in der I.G. Farben in Leverkusen durchgeführt und kurze Zeit später für die kommerzielle Nutzung weiterentwickelt.<sup>[55]</sup> In der Regel reagieren Diisocyanate mit Diolen unter Verwendung eines Katalysators vollständig zum Polyurethan (Abbildung 22). Da es sich um eine Polyaddition handelt, entstehen dabei in der Regel keine flüchtigen Nebenprodukte.

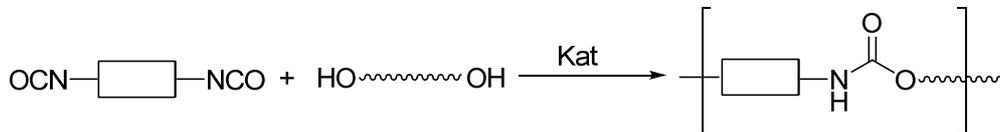


Abb. 22: Synthese eines Diisocyanates mit einem Diol zu Polyurethanen.

Die Chemie der Isocyanate wird durch die hohe Elektrophilie des Kohlenstoffatoms in der Isocyanatgruppe bestimmt. Dieses eignet sich besonders für den Angriff von nucleophilen Reagenzien. Bei der Polyurethansynthese kommt es zur Polyadditionsreaktion von Diisocyanaten und Diolen.

Es gibt vier großchemisch wichtige Diisocyanate. Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Toluylendiisocyanat (TDI) als aromatische Verbindungen und 1,6-Hexamethylenendiisocyanat (HDI) als aliphatisches Isocyanat (Abbildung 23).<sup>[56]</sup>

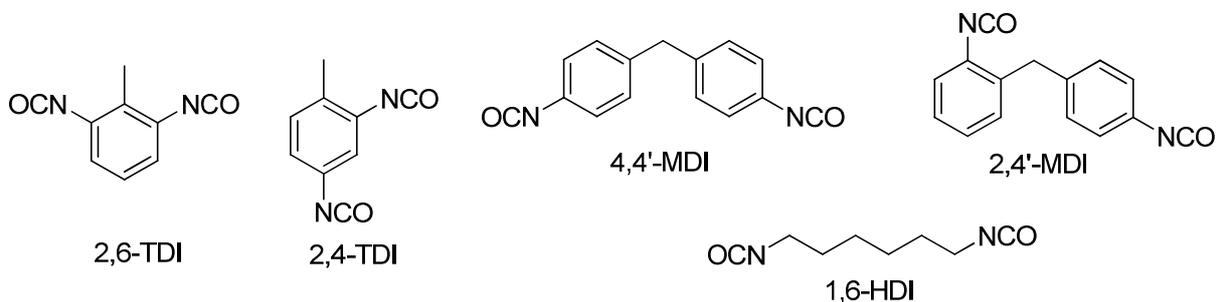


Abb. 23: Darstellung der für die PU-Synthese wichtigsten Isocyanate.

In den letzten Jahren werden auch vermehrt Präpolymere eingesetzt. Sie bieten den Vorteil, dass sie durch das deutlich höhere Molekulargewicht einen niedrigeren Dampfdruck besitzen und damit zur Verbesserung der Arbeitsplatzhygiene beitragen.

Weiterhin werden Dimerisierung und Kristallisation verhindert und der formgebende Verarbeitungsschritt kann besser kontrolliert werden.<sup>[56]</sup>

Die andere wichtige Komponente sind die Polyole. Durch die Auswahl der Polyole wird eine breite Eigenschaftspalette erreicht, da die Zahl der verwendeten Isocyanate beschränkt ist auf die oben abgebildeten.



**Abb. 24: Verschiedene Polyolkomponenten.**

Die wichtigsten Klassen der Polyole sind Polyetherole und Polyesterole. Polyetherole entstehen bevorzugt durch die alkalisch katalysierte Polymerisation von Propylenoxid und Ethylenoxid. Polyesterole hingegen werden durch Polykondensation von Dicarbonsäuren mit Di- oder Polyalkoholen gebildet (siehe Abbildung 24).<sup>[56]</sup> Je nach Anwendungsgebiet kommen unterschiedliche Polyole zum Einsatz. So kann zum Beispiel die Wahl von Länge und Zusammensetzung der Ketten variieren oder auch die Funktionalität der Startermoleküle. Durch Zugabe von Additiven kann das Anwendungsspektrum weiter ausgebaut werden.

Je nach Zusammensetzung werden die Polyurethane unterschieden in thermoplastische Polyurethane (TPU), Weichschäume und Hartschäume. TPU findet Anwendung in der Kabelindustrie, Fahrzeugindustrie, Maschinenbau aber auch als Folien und im Schlauchsektor. Weichschäume werden bevorzugt in der Automobilindustrie, als Polstermöbel aber auch für die Schuhindustrie verwendet. Hartschäume dagegen finden hauptsächlich Anwendung in der Wärmedämmung aber auch der Elektroindustrie.<sup>[57]</sup>

## Kapitel 2

### Motivation

Die Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein bietet viele Vorteile. Es ist nahezu unerschöpflich, sehr günstig und verfügbar. Die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid ist eine Möglichkeit aus Kohlenstoffdioxid polymere Werkstoffe herzustellen. Für die Katalyse können homogene Metall-Salen Komplexe zum Einsatz kommen.

Diese Arbeit zielt auf die Synthese von Polypropylencarbonat auf Basis von Kohlenstoffdioxid, unter Verwendung von ionischen Cobalt-Salen-Komplexen als Katalysatoren. Polypropylencarbonat ist ein thermoplastischer amorpher und biologisch abbaubarer Kunststoff. Die Bearbeitung konnte in drei Themengebiete geteilt werden: 1) Synthese ionischer Salen-Komplexe; 2) Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung von ionischen Metall-Komplexen; 3) Direktsynthese von Oligocarbonatdiolen auf Basis von Kohlenstoffdioxid.

#### 1) Synthese ionischer Salen-Komplexe:

Ansatzpunkt war die Publikation aus der Angewandten Chemie von *Lee* im Jahre 2008. Dieser synthetisierte ionische Cobalt-Salen-Komplexe, welche eine deutlich höhere Aktivität aufweisen als die herkömmlichen bis dahin bekannten Salen-Komplexe und auch in hohen Verdünnungen aktiv sind. Die Aufgabe bestand darin, einfache Syntheserouten für die Darstellung von ionischen Salen-Komplexen zu entwickeln. Dazu wurden, ausgehend von verschiedenen Edukten, neue Syntheseansätze entwickelt und verfolgt. Die Edukte erfüllen dabei folgende Bedingungen. Sie sind günstig bzw. einfach herstellbar, haben geeignete Positionen zur Einführung der ionischen Gruppen und die Umsetzung zum Katalysator sollte in möglichst wenigen Reaktionsschritten realisierbar sein.

2) Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung von ionischen Metall-Komplexen:

Die hergestellten Komplexe wurden bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid getestet. Eines der wichtigsten Merkmale eines Katalysators ist die katalytische Aktivität bzw. Produktivität. Ein Screening auf Aktivität kann leicht durchgeführt werden. Mit zwei ausgewählten Katalysatoren wurden weitere Versuche bezüglich deren Polymerisationseigenschaften durchgeführt. Es wurden verschiedene Polymerisationsreihen bezüglich Temperaturabhängigkeit, Katalysatorkonzentration und Co-Katalysatorkonzentration durchgeführt. Ziel war es die Abhängigkeit des Molekulargewichtes der erhaltenen Polymere von den Reaktionsbedingungen zu erhalten.

3) Direktsynthese von Oligocarbonatdiolen auf Basis von Kohlenstoffdioxid:

Um einen neuen Typ Polyole als Präpolymere für die Polyurethansynthese herzustellen, wurden mit einem ionischen und einem nicht-ionischen Cobalt-Salen-Komplex Untersuchungen unter Verwendung von Startreagenzien (in diesem Fall Lupranol<sup>®</sup> 1200) durchgeführt. Ziel war es eine Molekulargewichtskontrolle bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid zu erreichen. Die angestrebten Molekulargewichte lagen dabei in einem Bereich von 2000-4000 g/mol.

## Kapitel 3

### Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1 Neue Synthesewege zur Darstellung von ionischen Cobalt-Salen-Komplexen

Allgemein werden Salen-Komplexe durch eine Schiff'sche Base-Kondensation von Aminen mit Aldehyden hergestellt. Abbildung 25 zeigt schematisch die Darstellung der Salen-Komplexe.

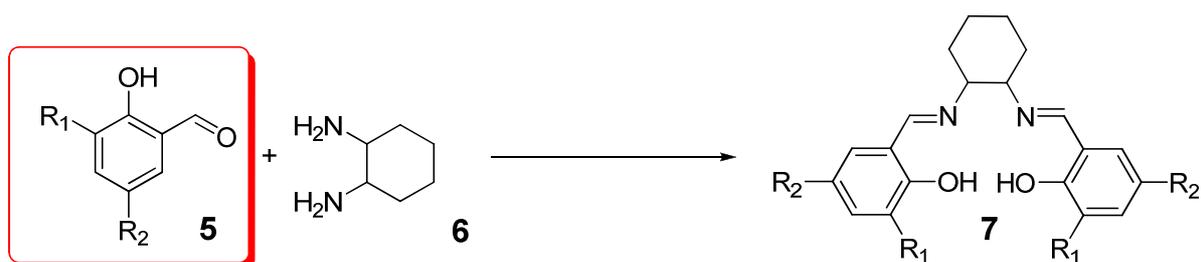


Abb. 25: Allgemeine Synthese von Salen-Liganden.

Zur Modifikation des Salen-Liganden bieten sich zwei Ansätze: die Amin- oder die Aldehydkomponente. Die Aminkomponente **6** bietet die Möglichkeiten ein aromatisches Grundgerüst (*o*-Phenylendiamin) zu verwenden, oder auch eine aliphatische Brücke (zum Beispiel Ethylendiamin). Diese können weiter modifiziert werden, zum Beispiel durch Substitution mit Halogeniden (Br, I, Cl ...). Die Aktivitäten der Komplexe mit einer Ethylendiimin-Einheit sind ähnlich der Komplexe mit einer Phenyl- oder Cyclohexyldiimin-Einheit.<sup>[58]</sup> Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Substituenten (*t*-Bu) an der Diimin-Einheit sinkt die Aktivität deutlich. Diese Substituenten stellen sich senkrecht zur Salen-Einheit und haben somit einen negativen Effekt auf die Polymerbildung. Die Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Epoxid sind dadurch so stark gehindert, dass keine bzw. nur eine sehr geringe Koordination und somit Ringöffnung des Epoxids stattfinden kann.<sup>[58]</sup>

Die Aldehydkomponente **5** bietet vor allem Variationsmöglichkeiten in *ortho*- und *para*-Position zum Phenol. Diese Substituenten können beliebig variiert werden. Dabei zeigten Untersuchungen, dass die Variation dieser Substituenten auf elektronischen Effekten beruht. Werden zum Beispiel elektronenreiche Gruppen (OCH<sub>3</sub> oder *t*-Bu) eingesetzt, steigt die Aktivität deutlich.<sup>[58]</sup> Durch Einführung von ionischen Gruppen in *para*-Position zum Alkohol konnte eine noch größere Aktivitätssteigerung erreicht werden. In Kombination mit sterisch nicht so anspruchsvollen Gruppen (CH<sub>3</sub>) in *ortho*-Position zur Alkoholfunktionen konnten die Aktivitäten nochmals erhöht werden. Dies hängt gegebenenfalls mit einem ungewöhnlichen Bindungsmodus zusammen. Das Metall ist dann nicht mehr an die beiden Stickstoffatome der Diimin-Einheit gebunden, sondern an die Sauerstoffatome der Aldehydkomponenten und dem Co-Katalysator (2,4-Dinitrophenolat), wie in Abbildung 20 von Lee postuliert.<sup>[48]</sup>

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden in dieser Arbeit ausschließlich Syntheseansätze gewählt, in der die Aldehydkomponente variiert wird. Es werden in *para*- bzw. *ortho*-Position zur Alkoholgruppe verschiedene ionische Gruppen eingeführt.

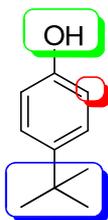
### 3.1.1 Synthese von Salen-Komplexen mit zwei ionischen Gruppen

#### 3.1.1.1 4-*tert*-Butylphenol als Ausgangsprodukt

In diesem Kapitel wird die Synthese eines ionischen Salen-Komplexes ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol als Edukt beschrieben. 4-*tert*-Butylphenol gehört zur Klasse der aromatischen Phenole und dient unter anderem als Ausgangsstoff für Alkylphenolharze. Es eignet sich sehr gut als Edukt für die Synthese von ionischen Salen-Komplexen.

Wie in Abbildung 26 zu erkennen ist, besitzt 4-*tert*-Butylphenol eine Phenolfunktion. Diese ist notwendig für die Komplexierung mit dem Metall. Weiterhin befindet sich in *para*-Position zur Alkoholfunktion eine *tert*-Butylgruppe. Diese eignet sich ebenfalls hervorragend für die Synthese der Salen-Liganden. Sie hat einen elektronenschiebenden Effekt und erhöht dadurch die Elektronendonoreigenschaften des Liganden und somit die Reaktivität. Die *ortho*-Positionen sind frei für Modifikationen.

freie OH-Gruppe für die Komplexierung mit dem Metall



freie Position in *ortho*-Stellung zur OH-Gruppe: Einführung der ionischen Gruppen über Aldehydfunktion

*tert*-Butylsubstituent

Abb. 26: Graphische Darstellung der funktionellen Gruppen von 4-*tert*-Butylphenol.

Die Einführung einer Alkylkette mit einer Säurefunktion durch eine Aldolreaktion bietet eine Möglichkeit für die Einführung ionischer Gruppen. Ein ähnlicher Ansatz wurde in einer Publikation von *Lu* verfolgt und die so hergestellten Katalysatoren zeigten zum Teil hohe Aktivitäten.<sup>[59]</sup>

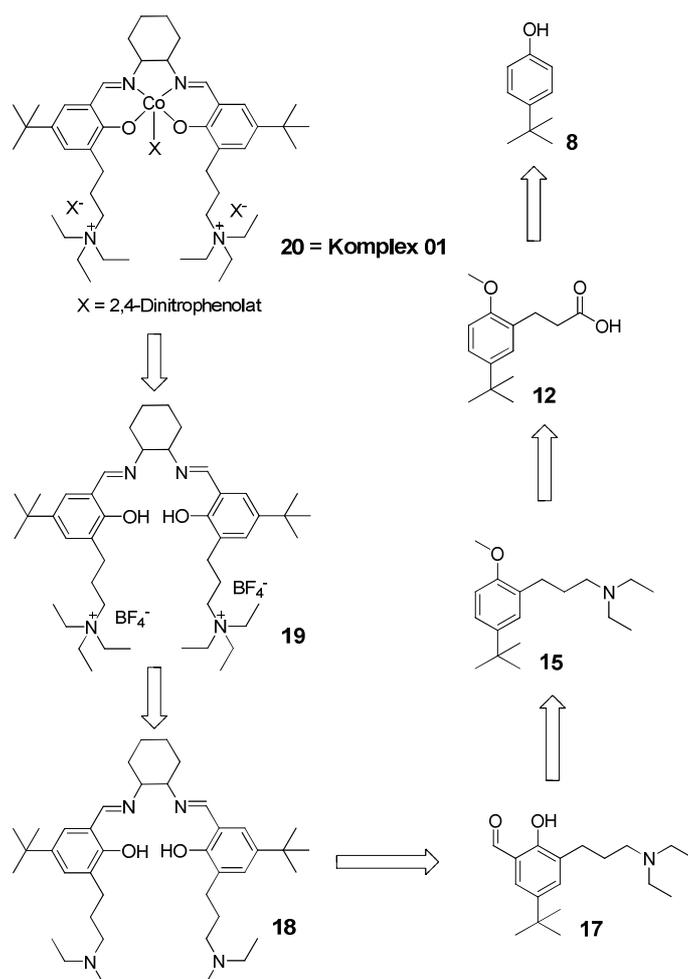


Abb. 27: Retrosyntheschema zum Komplex 01.

Die Abbildung 27 zeigt das vereinfachte Retrosyntheschema des Komplexes **01**. Die Einführung von zwei ionischen Gruppen soll zu höheren Aktivitäten führen. In den Arbeiten von *Lu* wurden lediglich unsymmetrische Komplexe mit jeweils einer ionischen Gruppe synthetisiert.<sup>[59]</sup> Gemäß einer Publikation von *Lee* erhöht die Anzahl ionischer Gruppen im Katalysator die Aktivität.<sup>[47]</sup>

Ausgehend vom 4-*tert*-Butylphenol **8** wird dieser zu Beginn in *ortho*-Position formyliert um anschließend mit Malonsäure zur entsprechenden Säure **12** umgesetzt zu werden. Diese bietet eine gute Ausgangsposition zur Einführung ionischer Gruppen. Die Säurefunktion kann durch mehrere Reaktionsschritte in das Zwischenprodukt **15** überführt werden. Die Aminfunktion ist die Vorstufe für die ionische Gruppe. Durch Umsetzung mit einem geeigneten Alkylierungsreagenz kann ein Salen-Ligand **19** mit jeweils zwei ionischen Gruppen generiert werden.

Die im ersten Schritt erwähnte *ortho*-Formylierung des Phenols **9** ist in Abbildung 28 dargestellt und wurde nach *Hansen* und *Skatebool* durchgeführt.<sup>[60]</sup>

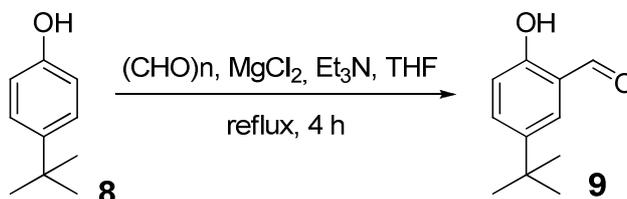


Abb. 28: *ortho*-Formylierung nach *Hansen* und *Skatebool*.

Dazu wurde 4-*tert*-Butylphenol **8** in Tetrahydrofuran gelöst, mit Paraformaldehyd, Magnesiumchlorid und Triethylamin versetzt und für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **9** als gelbes Öl in sehr guten Ausbeuten erhalten werden. Eine Reinigung des Produktes war nicht notwendig. Durch die Verwendung von trockenen Lösungsmitteln konnte die Ausbeute auf bis zu 99% gesteigert werden. Die Bildung von Nebenprodukten wird dadurch minimiert.

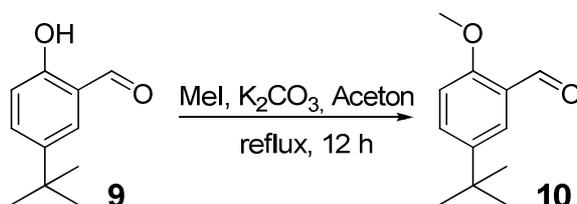


Abb. 29: Schützung der OH-Gruppe.

Die freie OH-Gruppe des Aromaten **9** muss für die nachfolgenden Reaktionen geschützt werden. Aufgrund der hohen Reaktivität können unerwünschte Nebenreaktion bei den weiteren Reaktionen auftreten. Die schematische Darstellung der Reaktion ist in Abbildung 29 gezeigt. Es wurde 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **9** und Kaliumcarbonat in Aceton gelöst und mit Methylodidlösung zwölf Stunden lang bei 80 °C erhitzt.<sup>[61]</sup> Das Produkt 5-*tert*-Butyl-2-methoxybenzaldehyd **10** konnte ohne weitere Reinigung in einer Ausbeute von 99% isoliert werden.

In Abbildung 30 ist die Darstellung von 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)acrylsäure **11** dargestellt.

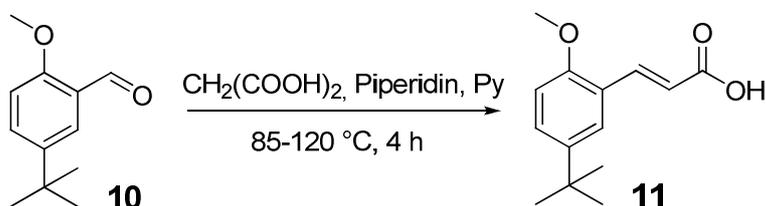


Abb. 30: Aldolkondensation zur Acrylsäure **11**.

Dazu wurde der Aldehyd **10** in Pyridin gelöst und mit Piperidin (katalytisch) und Malonsäure für vier Stunden erhitzt. Das Produkt 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)acrylsäure **11** konnte durch Ausfällen in verdünnter Salzsäure erhalten werden. Die Ausbeute von 74% liegt unter der Literatursausbeute.<sup>[62]</sup> Das Fällen aus kalter 2M Salzsäure war nicht quantitativ, wodurch Produkt verloren ging. Weiterhin ließ sich der kolloidale Niederschlag nur schwer abfiltrieren.

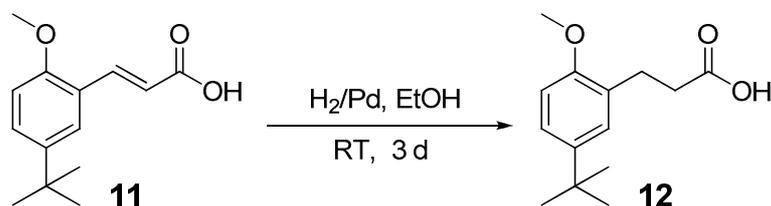


Abb. 31: Hydrierung an Palladium auf Aktivkohle.

Im nächsten Schritt wird die Doppelbindung hydriert. Ohne diesen Schritt würden bei den nachfolgenden Reaktionen unerwünschte Nebenreaktionen auftreten. Es wurde die Acrylsäure **11** in Ethanol gelöst und mit Palladium auf Aktivkohle unter Wasserstoffatmosphäre gerührt.<sup>[59]</sup> Durch Verlängerung der Reaktionszeit konnte der

Umsatz auf nahezu 100% gesteigert werden. Das Produkt 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propansäure **12** konnte in Ausbeuten bis zu 99% dargestellt werden.

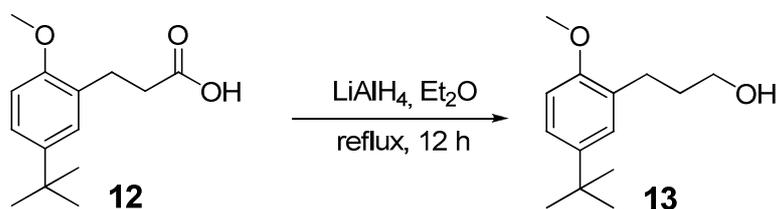


Abb. 32: Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol.

Anschließend erfolgte die Reduktion der Säure zum Alkohol, dargestellt in Abbildung 33.<sup>[59]</sup> Eine Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether wurde langsam mit einer Lösung aus 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propansäure **12** gelöst in Diethylether, versetzt. Danach wurde die Suspension 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propan-1-ol **13** konnte nach Aufarbeitung und ohne Reinigung mit 92% Ausbeute isoliert werden.

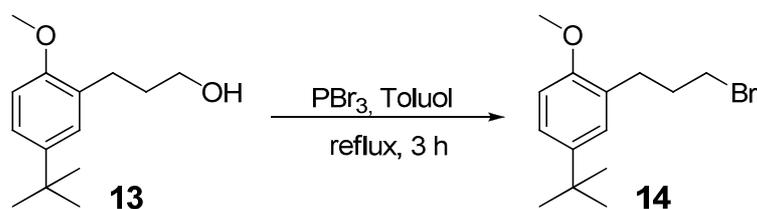


Abb. 33: Substitution der Alkoholfunktion.

Die Überführung der Alkoholfunktion in eine Halogenidfunktion ist in Abbildung 34 dargestellt. 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propan-1-ol **13** wurde in Toluol gelöst, mit Phosphortribromid versetzt und für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt.<sup>[63]</sup> Das Produkt 2-(3-Bromopropyl)-4-*tert*-butylmethoxybenzol **14** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung in 52% Ausbeute erhalten werden. Mögliche Gründe für die geringe Ausbeute sind im nachfolgenden genannt: 1. Phosphortribromid ist ein sehr aggressives Reagenz und es kann leicht zu Nebenreaktionen kommen. 2. Die säulenchromatographische Reinigung des Produktes gelang nicht vollständig. Es gab sehr viele Fraktionen, die nicht 100%ig rein waren.

Im weiteren Verlauf erfolgte die Einführung einer Aminfunktion, aus der dann im letzten Reaktionsschritt die ionische Gruppe generiert werden sollte. Die Synthese ist in Abbildung 34 dargestellt.<sup>[59]</sup>

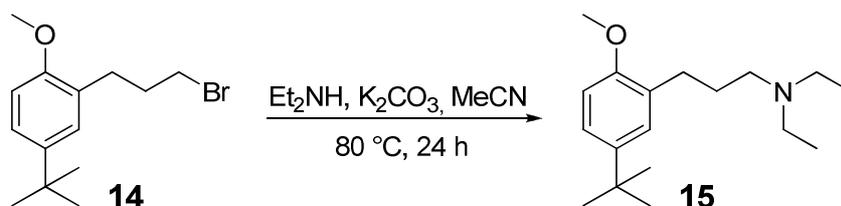


Abb. 34: Reaktion mit dem sekundären Amin.

2-(3-Bromopropyl)-4-*tert*-butylmethoxybenzol **14** wurde in Acetonitril gelöst und mit Kaliumcarbonat und Diethylamin 24 Stunden bei 80 °C gerührt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation konnte das Produkt 4-*tert*-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)-methoxybenzol **15** in guten Ausbeuten (88%) erhalten werden.

Anschließend erfolgte die Entschützung der phenolischen OH-Gruppe, dargestellt in Abbildung 35.<sup>[59]</sup>

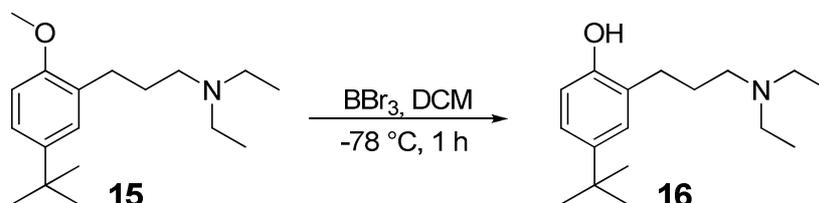
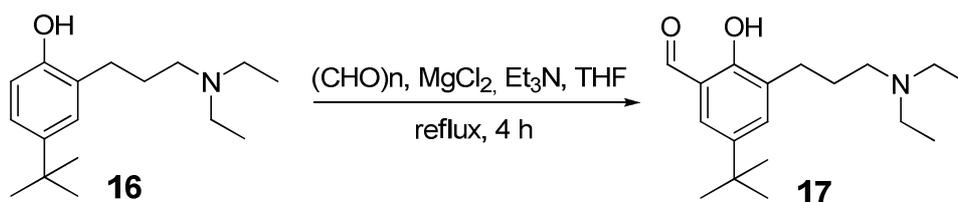


Abb. 35: Entschützung der Methoxygruppe.

Das 4-*tert*-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)-methoxybenzol **15** wurde dazu in Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von Bortribromid wurde die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. 4-*tert*-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)-phenol **16** konnte nach Umkristallisation in mäßigen Ausbeuten (63%) erhalten werden. Bei dieser Reaktion ist vor allem beim Umgang mit Bortribromid Vorsicht zu beachten. Bortribromid ist sehr giftig und hydrolysiert sehr schnell. Das überschüssige Bortribromid wird nach Ende der Reaktion vorsichtig und unter Kühlung mit Eiswasser hydrolysiert. Der Einsatz von Bortribromid ist notwendig, da die Verwendung von 1 M Bortrichloridlösung in THF nicht zum gewünschten Produkt führte. Um erfolgreich zu reagieren, muss das Edukt über das freie Elektronenpaar an das Bortrichlorid koordinieren. Da es sich bei dem Reagenz um eine Bortrichloridlösung in THF handelte, lag das Bortrichlorid schon in einem koordinierten Zustand mit geringerer Reaktivität vor. Dadurch fand unter Verwendung dieses Reagenz keine Umsetzung statt.


 Abb. 36: *ortho*-Formylierung.

Anschließend wurde der Aldehyd **17** (Abbildung 36) durch die *ortho*-Formylierung beschrieben von *Hansen* und *Skatebool*, eingeführt.<sup>[60]</sup> Dies erfolgte wie bei der in Abbildung 28 dargestellten Synthese. Das Produkt 5-*tert*-Butyl-3-(3-(diethylamino)propyl)-2-hydroxybenzaldehyd **17** konnte nach Umkristallisation nur in niedrigen Ausbeuten (42%) erhalten werden. Die Ursache für die niedrige Ausbeute liegt in der durchgeführten Umkristallisation. Dabei ging sehr viel Produkt verloren. In weiteren Arbeiten wäre zu klären, ob das Produkt **17** auch ohne weitere Reinigung für die nächste Synthese eingesetzt werden kann. Bei der nachfolgenden Synthese ist nur der Aldehyd **17** in der Lage, zum gewünschten Produkt weiterzureagieren. Das Edukt **16** ist nicht zu einer Reaktion mit dem Diamin **6** befähigt.

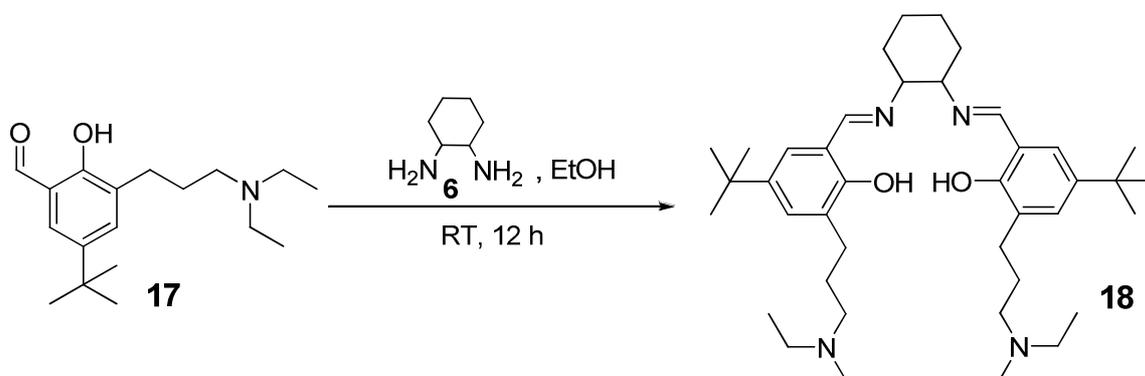


Abb. 37: Schiff'sche Base Kondensation zum Liganden.

Die Darstellung des Liganden erfolgte durch Umsetzung des Aldehyds **17** mit dem Amin **6** in einer Schiff'schen Base Kondensation, dargestellt in Abbildung 37.<sup>[47]</sup> Der Aldehyd **17** wurde in Ethanol gelöst und mit dem Amin **6** 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. In diesem Fall konnte das Produkt **18** in guten Ausbeuten erhalten werden.

In Abbildung 38 ist die Einführung der ionischen Gruppe dargestellt. Als Alkylierungsreagenz eignen sich Alkyliodide. Sie sind sehr reaktiv und das Iodid fungiert als Gegenion. In diesem Fall wurde Ethyliodid verwendet.

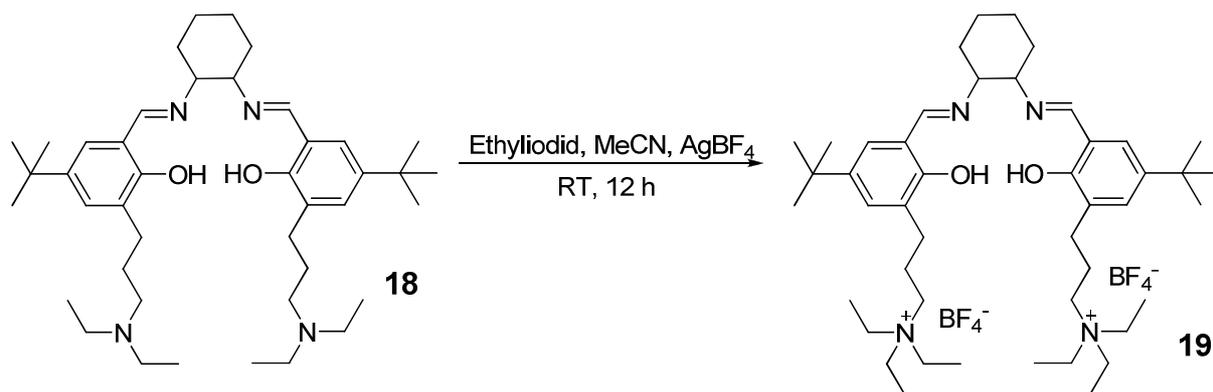


Abb. 38: Einführung der ionischen Gruppen.

Der Ligand **18** wurde in Acetonitril gelöst und mit Ethyliodid versetzt. Anschließend wurde Silbertetrafluoroborat hinzugegeben und die Suspension im Dunkeln für 12 Stunden gerührt.<sup>[59]</sup> Das Produkt **19** konnte nach Filtration über Celite und anschließender säulenchromatographischer Reinigung in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Die niedrigen Ausbeuten hängen mit der säulenchromatographischen Reinigung zusammen.

Im letzten Reaktionsschritt erfolgte die Komplexierung mit dem Metall, dargestellt in Abbildung 39.

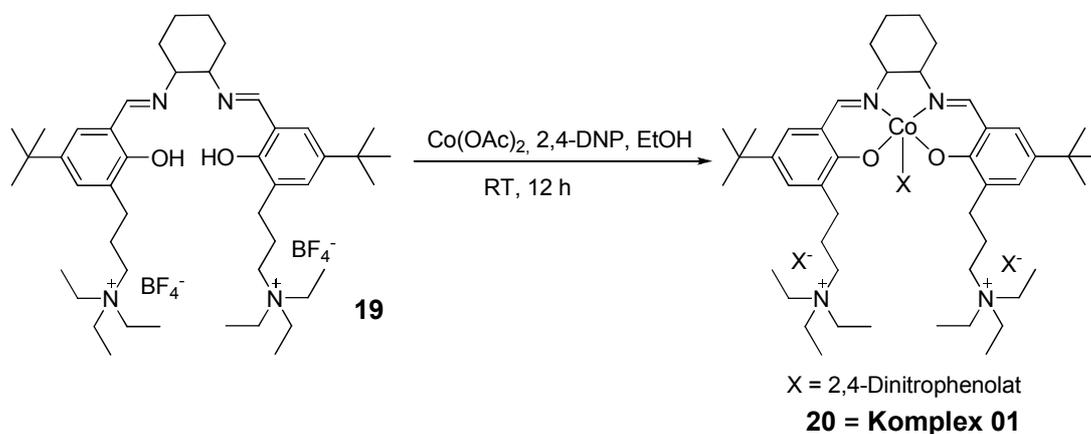


Abb. 39: Komplexierung mit dem Metall.

Der Ligand **19** wurde in Ethanol gelöst und anschließend Cobalt(II)acetat hinzugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zur Austreibung der Essigsäure mehrmals mit Diethylether coevapuiert. Anschließend wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und 2,4-Dinitrophenolat dazugegeben.<sup>[47]</sup> Der Komplex **01** konnte nach

Rühren und Entfernen des Lösungsmittels in quantitativen Ausbeuten als brauner Feststoff erhalten werden.

Der Komplex **01** konnte somit erfolgreich aus 4-*tert*-Butylphenol hergestellt werden. Es kristallisierte sich dabei heraus, dass diese gewählte Syntheseroute nicht den in der Motivation erläuterten Ansprüchen, eine möglichst einfache Syntheseroute zu entwickeln, genügt. Der Synthesepfad beinhaltet zwölf Stufen und die Gesamtausbeute lag bei 5%. Die Synthesen sind teilweise sehr aufwendig und viele Produkte mussten säulenchromatographisch gereinigt werden. Daher wurde versucht andere einfachere Synthesewege ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol zu generieren.

### 3.1.1.2 Weitere Synthesewege basierend auf 4-*tert*-Butylphenol

In diesem Kapitel werden weitere Syntheseansätze ausgehend vom 4-*tert*-Butylphenol diskutiert. Aufgrund der aufwendigen und zum Teil auch aufwendigen Synthesen zum Komplex **01** wurde versucht, 4-*tert*-Butylphenol durch andere, einfachere Reaktionsschritte als Katalysatoredukt zugänglich zu machen.

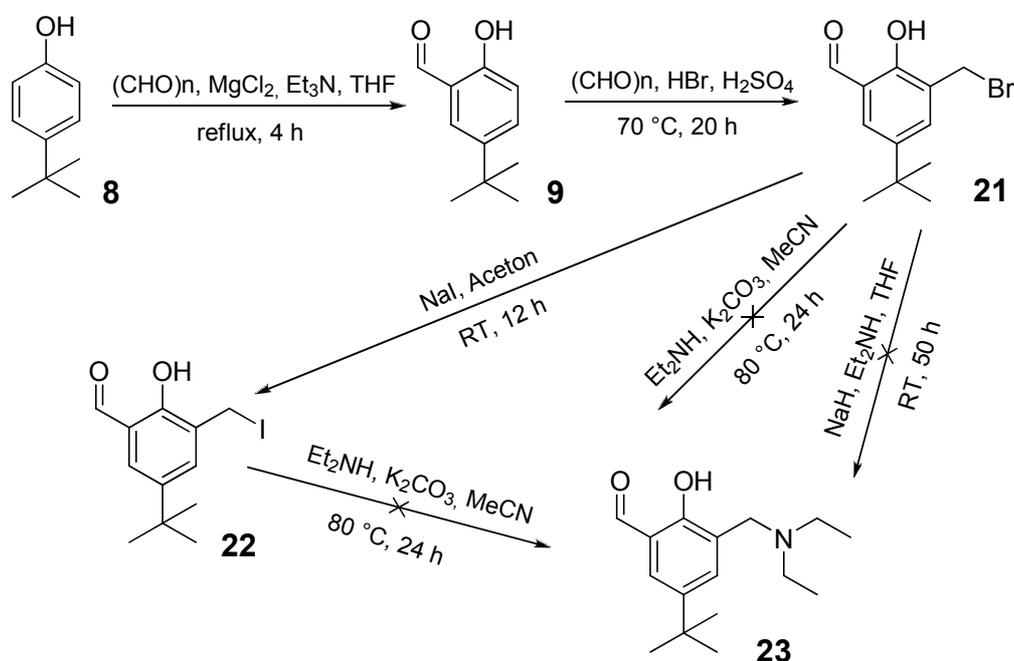


Abb. 40: Überblick über die verschiedenen Syntheseansätze.

Abbildung 40 gibt einen Überblick über die verschiedenen Syntheseansätze ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol **8**.

Dabei ist der erste Schritt analog zur vorherig beschriebenen Syntheseroute die *ortho*-Formylierung des 4-*tert*-Butylphenols **8** zum 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **9**.<sup>[60]</sup> Dieser wurde anschließend mit Paraformaldehyd, Bromwasserstofflösung (48 wt%) und Schwefelsäure versetzt und für 20 Stunden bei 70 °C gerührt. Das Produkt 3-Bromomethyl-5-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **21** konnte in sehr guten Ausbeuten (98%) erhalten werden.<sup>[59]</sup>

Dieses Produkt sollte danach analog zu der im vorherigen Kapitel beschriebenen Synthese mit einem sekundären Amin in Gegenwart einer Base zum tertiären Amin abreagieren. Dafür wurden zwei verschiedene Reaktionswege ausprobiert. Nachdem die Umsetzung des Aldehyds **21** mit Diethylamin und Kaliumcarbonat nicht zu dem gewünschten Produkt 5-*tert*-Butyl-3-(1-(diethylamino)methyl)-2-hydroxybenzaldehyd **23** führte, wurde eine zweite Synthese mit der stärkeren Base Natriumhydrid durchgeführt. Aber auch hier konnte das gewünschte Produkt **23** nicht isoliert werden. Auch die Überführung der Bromidfunktion in eine Iodidfunktion **22** und somit einer besseren Abgangsgruppe erzielte nicht den gewünschten Erfolg. Es konnte kein Produkt **23** isoliert werden. Wahrscheinlich reagiert das Amin in einer Schiff'sche Base Reaktion mit der Aldehydfunktion.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden die entsprechenden Aldehyde **21** und **22** erst in der Schiff'sche Base Reaktion mit dem Amin umgesetzt, um anschließend die ionische Gruppe durch Umsetzung mit einem tertiären Amin zu erhalten. Die Synthesen mit dem jeweiligen Amin sind in Abbildung 41 und 42 dargestellt.

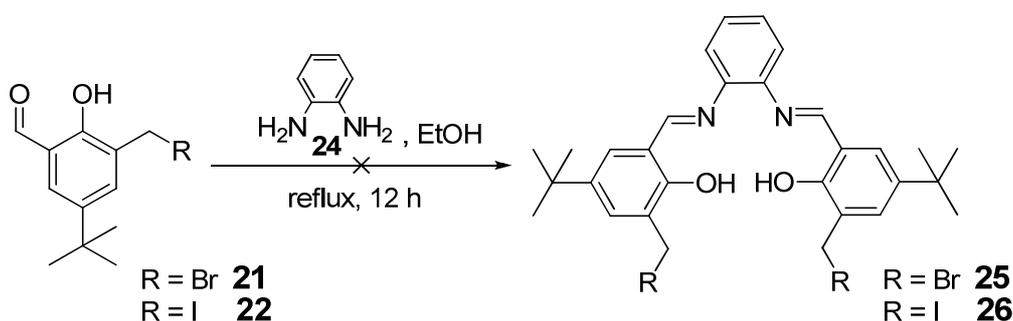


Abb. 41: Schiff'sche Base Kondensation mit aromatischem Amin.

Dazu wurden die jeweiligen Aldehyde **21** und **22** mit den verschiedenen Aminen in Ethanol gelöst und 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es konnten auch hier die gewünschten Liganden **25-28** nicht erhalten werden. Die entstandenen Produkte

konnten nicht isoliert werden. Aufgrund der hohen Anzahl an Nebenprodukten war die Trennung mit Hilfe der Säulenchromatographie nicht sinnvoll.

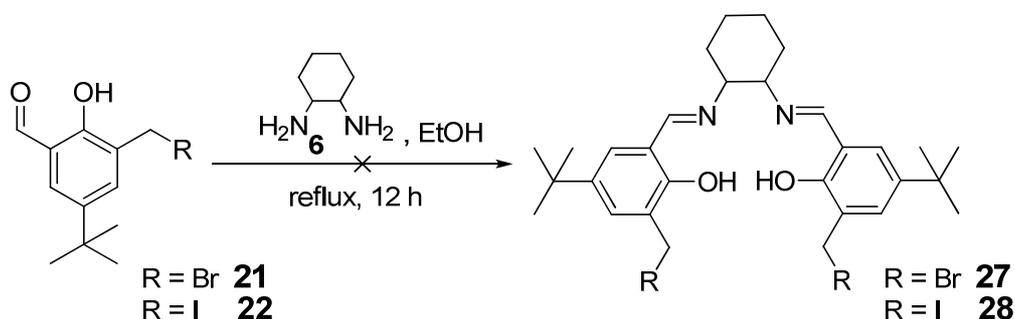


Abb. 42: Schiff'sche Base Kondensation mit aliphatischem Amin.

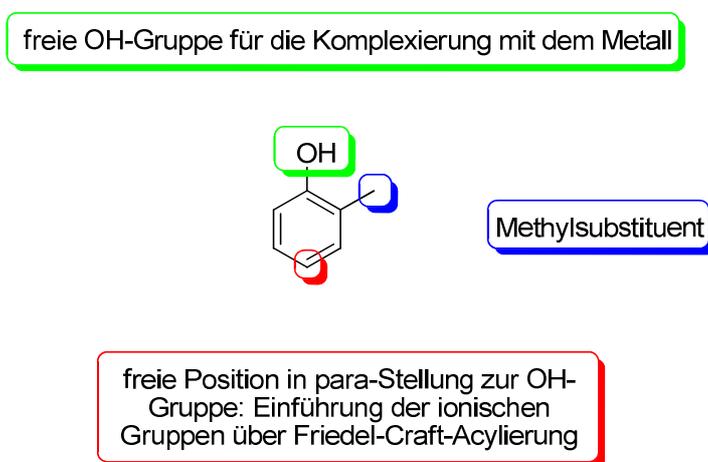
In weiteren Arbeiten gilt es zu klären, warum die in Abbildung 40 gewünschten Produkte nicht erhalten werden konnten. Eine Schützung der phenolischen OH-Gruppe sollte den gewünschten Erfolg erzielen. Natriumhydrid ist eine sehr starke Base. Sie ist in der Lage die OH-Funktion des Aromaten zum entsprechenden Phenolat zu deprotonieren. Auch unter Verwendung von Kaliumcarbonat kommt es zur Deprotonierung des Phenols. Phenole sind sehr gute Protonendonatoren und werden in Anwesenheit von Basen sofort deprotoniert.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass 4-*tert*-Butylphenol die in der Motivation dargestellten Anforderungen als Edukt für die Salen-Komplexsynthese nicht ausreichend erfüllen konnte. Ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol konnte ein Salen-Komplex **01** mit zwei ionischen Gruppen hergestellt werden. Die gesamte Syntheseroute ist allerdings eher aufwendig. Auch andere Ansätze, ausgehend von 4-*tert*-Butylphenol führten nicht zum gewünschten Ergebnis: eine einfache, in möglichst wenigen Schritten und hohen Ausbeuten reproduzierbare Salen-Komplexsynthese zu erarbeiten.

### 3.1.1.3 Auf *o*-Cresol basierende Synthese

In diesem Abschnitt wird die Synthese von verschiedenen Salen-Komplexen ausgehend von *o*-Cresol beschrieben. *o*-Cresol wurde auch schon von Lee als Edukt für die Synthese von ionischen Katalysatorkomplexen erfolgreich verwendet.<sup>[47]</sup> Es besitzt viele Vorteile um als Edukt für die Synthese von ionischen Komplexen benutzt zu werden.

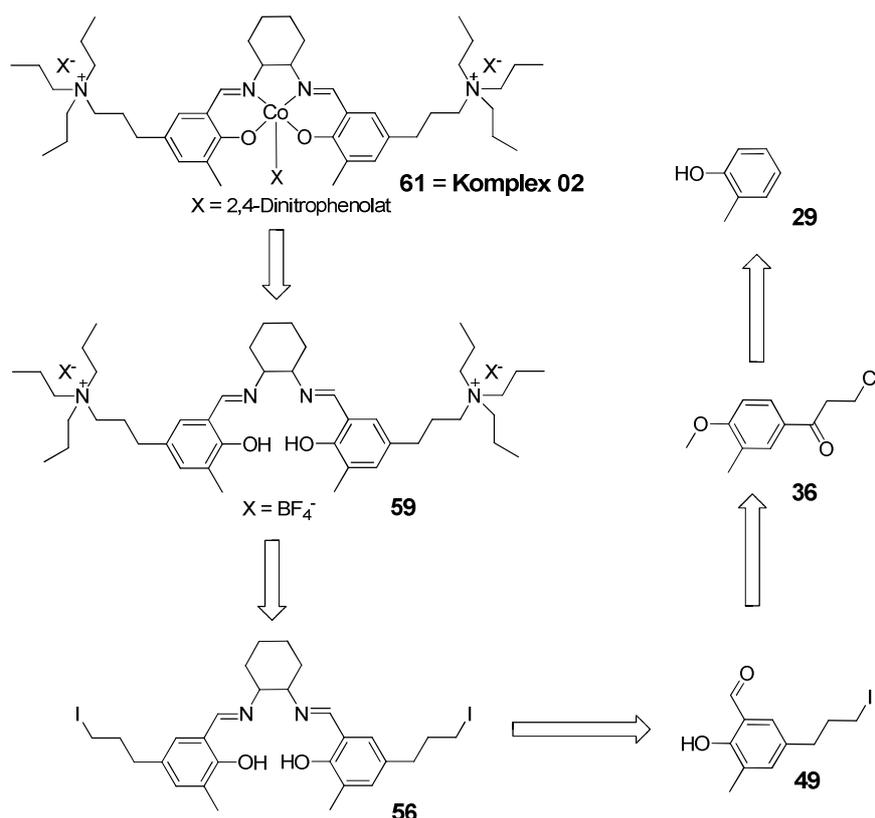
*o*-Cresol ist ein industrielles Massenprodukt und wurde früher aus Steinkohle- und Buchenholzteer isoliert. Heutzutage wird es durch Extraktion mit Natronlauge auf Grundlage von Carboöl hergestellt. Im Labormaßstab kann *o*-Cresol sehr leicht durch Verkochen des Diazoniumsalzes von *o*-Tolouidin dargestellt werden.<sup>[64]</sup> Es ist im Vergleich zu 4-*tert*-Butylphenol etwas preiswerter. Ein Nachteil ist die akute Toxizität. Cresole allgemein sollen als kanzerogen und stark eiweißzersetzend gelten.<sup>[64,65]</sup> Abbildung 43 zeigt die wichtigen funktionellen Gruppen für die Darstellung von ionischen Katalysatoren.



**Abb. 43: Graphische Darstellung der funktionellen Gruppen von *o*-Cresol.**

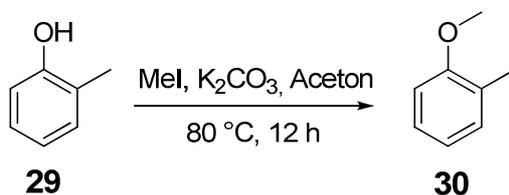
*o*-Cresol gehört ebenfalls zur Klasse der Phenole und trägt in *ortho*-Position eine Methylgruppe. Die Alkoholfunktion wird für die Komplexierung mit dem Metall benötigt. Salen-Komplexe mit einer Methylgruppe in *ortho*-Position erzielten in Arbeiten von der Arbeitsgruppe um Lee die höchsten Aktivitäten bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid. In diesem Fall ist die *para*-Position frei für Modifikationen.

In Abbildung 44 ist vereinfacht ein Retrosyntheschema exemplarisch für den Komplex **02** dargestellt. Durch die Verwendung von unterschiedlichen Säurechloriden konnten drei Komplexe mit Hilfe dieser Syntheseroute dargestellt werden. Zu Beginn wird die phenolische Gruppe geschützt werden. Entgegen den Ergebnissen in der Literatur führte die Anwesenheit des Phenols zu unerwünschten Nebenprodukten. Die phenolische Gruppe ist sehr reaktiv und reagiert mit einem Säurechlorid zum entsprechenden *O*-acylierten Produkt ab. Die restlichen Schritte erfolgten analog zu der von Lee beschriebenen Synthese.<sup>[47]</sup>



**Abb. 44: Retrosyntheseschema ausgehend von *o*-Cresol.**

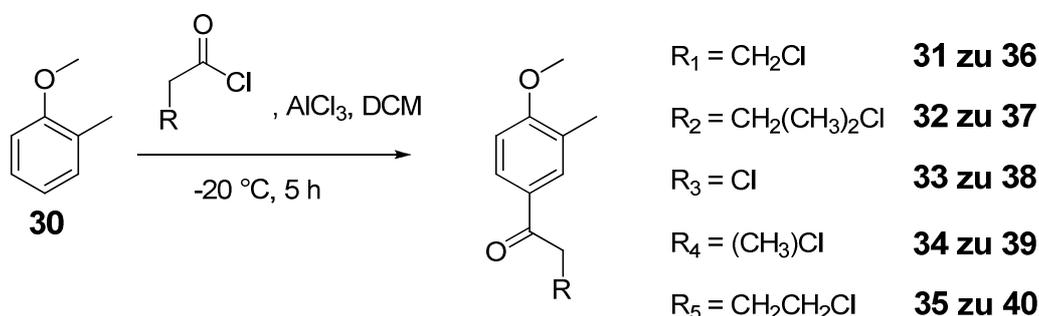
Die Einführung der Schutzgruppe für die Alkoholfunktion ist in Abbildung 45 dargestellt. Dies erfolgte analog zu der in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Synthese.<sup>[61]</sup> Dazu wurden *o*-Cresol **29** und Kaliumcarbonat in Aceton gelöst und mit Methyljodidlösung zwölf Stunden bei 80 °C erhitzt. Das Produkt 2-Methylmethoxybenzol **30** konnte in Ausbeuten bis zu 99% ohne Reinigung erhalten werden.



**Abb. 45: Schützung der OH-Gruppe.**

Eine Möglichkeit der Einführung einer Seitenkette in *para*-Position bietet die Friedel-Crafts-Acylierung. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität eignen sich besonders Säurechloride als Reagenzien.<sup>[66]</sup> In Abbildung 46 ist ein Reaktionsweg mit verschiedenen Säurechloriden dargestellt. Dabei mussten die verwendeten

Säurechloride jeweils eine terminale Halogenidfunktion aufweisen, da über diese Gruppe in einem späteren Schritt die ionischen Gruppen eingeführt werden sollen.



**Abb. 46: Friedel-Crafts Acylierung mit unterschiedlichen Säurechloriden.**

Es wurden Reaktionen mit verschiedenen Säurechloriden durchgeführt. Dazu wurde das entsprechende Säurechlorid in Dichlormethan gelöst, auf  $-20\text{ °C}$  gekühlt und mit Aluminiumchlorid versetzt.<sup>[47]</sup> Anschließend wurde über einen Zeitraum von einer Stunde das Anisol **30** zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

**Tabelle 1: Ergebnisse der Friedel-Crafts Acylierung.**

Eintrag	Säurechlorid	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	<b>31</b>	3	98
2	<b>32</b>	3	99
3	<b>33</b>	3	20
4	<b>34</b>	3	0
5	<b>35</b>	4	99

Die Säurechloride **33** und **34** sind weniger für diese Synthese geeignet. Durch das Chloridion in Nachbarstellung zur Carbonylgruppe wird das Proton der  $\text{CH}_2$ -Gruppe zu C-H-acide und es laufen dadurch unerwünschte Nebenreaktionen ab. Die Ausbeuten unter Verwendung der Säurechloride **33** und **34** (Eintrag 3 und 4) sind deutlich schlechter bzw. es fand kein Umsatz statt. Ist die Kette zwischen 2 und 4 C-Atomen lang kann das gewünschte Produkt 2-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)ethanon **36** (bzw. **37** und **40**; Eintrag 1, 2, 5) in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Die verwendeten Säurechloride werden durch Wasser deaktiviert. Es bildet sich die weniger reaktive Carbonsäure. Durch Verwendung von trockenen Lösungsmitteln,

also der Minimierung von Wasser in der Synthese, kann die Ausbeute auf nahezu 100% gesteigert werden.

Durch Variation der Säurechloride können verschiedene alkylierte Cresole (**36-40**) hergestellt werden. Dabei wurden stets die Säurechloride mit terminalen Chlorid-Ion verwendet. Diese können käuflich erworben werden. Ein Nachteil dabei ist, dass das Chlorid-Ion anschließend für eine Aminierung in ein Iodid-Ion überführt werden muss. Die Iodide waren entweder zu teuer oder nicht käuflich zu erwerben.

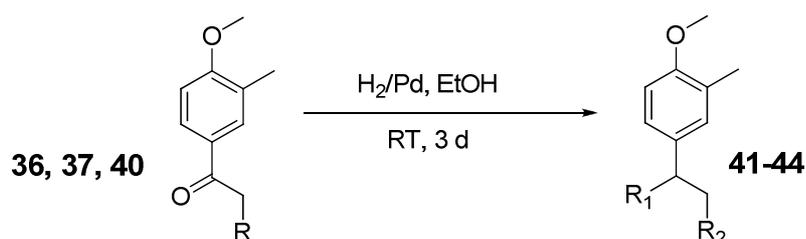


Abb. 47: Hydrierung der einzelnen Carbonylverbindungen.

Im nächsten Schritt, dargestellt in Abbildung 47, wird die Carbonylfunktion hydriert. Dies erfolgte mit Wasserstoff an Palladium auf Aktivkohle.<sup>[59]</sup> Durch mehrtägiges Rühren in Ethanol konnten die jeweiligen Produkte **41-44** dargestellt werden. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die jeweiligen Reaktionszeiten und Ausbeuten der einzelnen Synthesen. Die Ausbeuten konnten durch Erhöhung der Reaktionszeit gesteigert werden.

Tabelle 2: Ergebnisse der Hydrierung.

Eintrag	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Reaktionszeit [d]	Ausbeute [%]
1	<b>41</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl	5	60
2	<b>42</b>	OH	CH <sub>2</sub> Cl	4	40
3	<b>43</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	10	95
4	<b>44</b>	OH	CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	6	81

Die Entschützung der phenolischen OH-Gruppe konnte wieder durch Umsetzung mit Bortribromid in quantitativen Ausbeuten erfolgreich durchgeführt werden (Abbildung 48).<sup>[59]</sup>

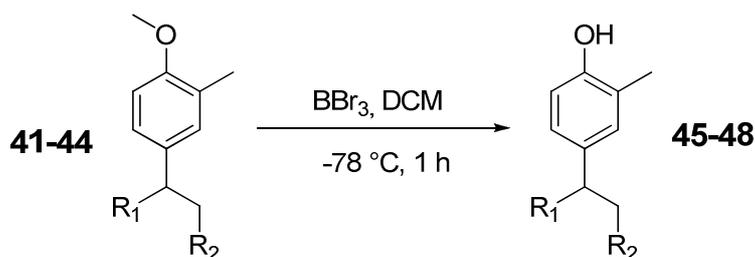


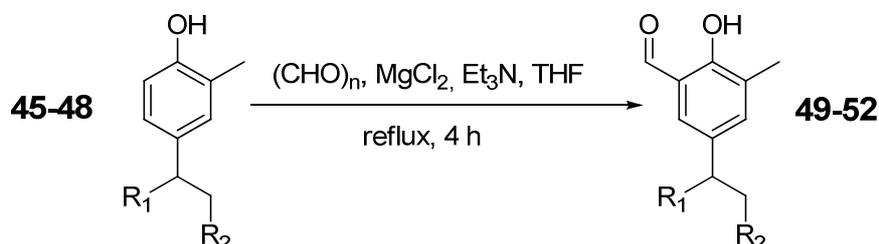
Abb. 48: Entschützung der Methoxygruppe.

Dazu wurde das jeweilige 1-Methoxy-2-methylbenzolderivat **41-44** in Dichlormethan gelöst und auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Nach Zugabe von Bortribromid wurde die Lösung bei Raumtemperatur gerührt. Die 2-Methylphenolprodukte **45-48** konnten durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser und anschließender Extraktion mit Dichlormethan erhalten werden. Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse. Die Umsätze sind fast alle quantitativ. Die Reaktionszeit hat keinen erkennbaren Einfluss auf die Ausbeute.

Tabelle 3: Ergebnisse der Entschützung.

Eintrag	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	<b>45</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl	1	98
2	<b>46</b>	OH	CH <sub>2</sub> Cl	1	98
3	<b>47</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	2	98
4	<b>48</b>	OH	CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	2	99

Die anschließende Formylierung des Aromaten erfolgte erfolgreich nach der Vorschrift nach *Hansen und Skatebool*.<sup>[60]</sup>


 Abb. 49: *ortho*-Formylierung des Aromaten.

Das jeweilige Phenol **45-48** wurde in Tetrahydrofuran gelöst und mit Paraformaldehyd, Magnesiumchlorid und Triethylamin versetzt. Die Suspension wurde für mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Zugabe von 5%iger

Salzsäure wurde der jeweilige 2-Hydroxy-3-methylbenzaldehyd **49-52** durch Extraktion mit Diethylether in Ausbeuten bis zu 92% erhalten (siehe Tabelle 4).

Tabelle 4: Ergebnisse der *ortho*-Formylierung.

Eintrag	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	<b>49</b>	H	CH <sub>2</sub> Cl	6	92
2	<b>50</b>	OH	CH <sub>2</sub> Cl	4	92
3	<b>51</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	24	51
4	<b>52</b>	OH	CH <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl	12	85

Die niedrige Ausbeute (Eintrag 3) resultiert unter anderem aus der Aufarbeitung. Produkt **51** konnte erst nach aufwendiger säulenchromatographischer Reinigung erhalten werden.

Für die Einführung der Ammoniumgruppen an den Seitenketten erfolgte eine Umsetzung der terminalen Halogenidfunktion mit einem tertiären Amin. In der Reihe der Halogenide ist das Iodid-Ion deutlich reaktiver bei der Umsetzung mit einem tertiären Amin. Das Chlorid-Ion zeigt sogar keine Reaktivität gegenüber tertiären Aminen. Somit wurde die Chloridfunktion mit Hilfe der Finkelstein-Reaktion in eine Iodidfunktion überführt. Die Synthese ist in Abbildung 50 schematisch dargestellt.<sup>[67]</sup>

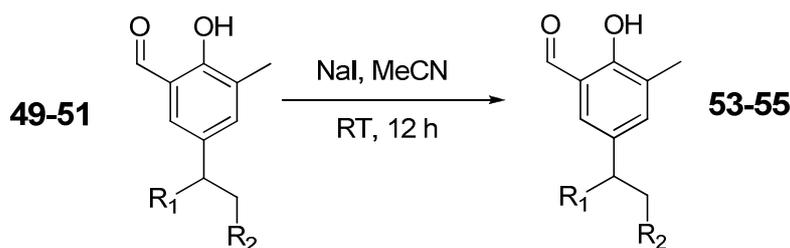


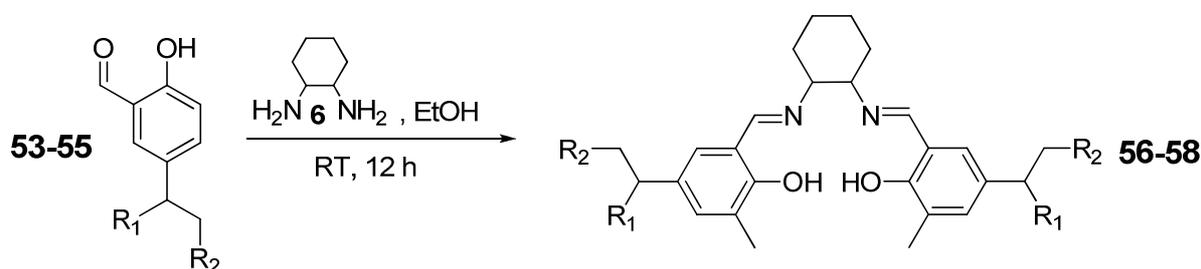
Abb. 50: Finkelstein-Reaktion zum Iodid.

Der jeweilige Aldehyd **49-51** wurde in Acetonitril gelöst und mit Natriumiodid mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die jeweiligen Produkte **53-55** konnten in zum Teil sehr hohen Ausbeuten isoliert werden. Ein Überblick mit den einzelnen Reaktionszeiten und Ausbeuten gibt Tabelle 5.

Tabelle 5: Ergebnisse der Finkelstein Reaktion.

Eintrag	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	<b>53</b>	H	CH <sub>2</sub> I	20	82
2	<b>54</b>	OH	CH <sub>2</sub> I	20	94
3	<b>55</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	24	97

Die Darstellung des Liganden erfolgte durch Umsetzung des Aldehyds mit dem Amin in einer Schiff'sche Base Kondensation. Der jeweilige Aldehyd **53-55** wurde in Ethanol gelöst und mit dem Amin **6** mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[47]</sup>



Die Produkte **56-58** konnten durch Filtration und Waschen mit Ethanol in mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Die genauen Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Es kann unterschiedliche Gründe für die zum Teil schlechteren Ausbeuten geben: Bei dieser Reaktion handelt es sich um eine Kondensation. Als Kondensationsprodukt entsteht Wasser. Somit sollten nicht absolute Lösungsmittel zur Verschiebung des Gleichgewichtes zu „Gunsten“ der Edukte führen. Die Ausbeute konnte durch Verwendung von absolutierten Lösungsmittel jedoch nicht erheblich gesteigert werden. Demnach kommt dies nicht als Grund für die niedrigen Ausbeuten in Frage.

Tabelle 6: Ergebnisse der Schiff'sche Base Kondensation.

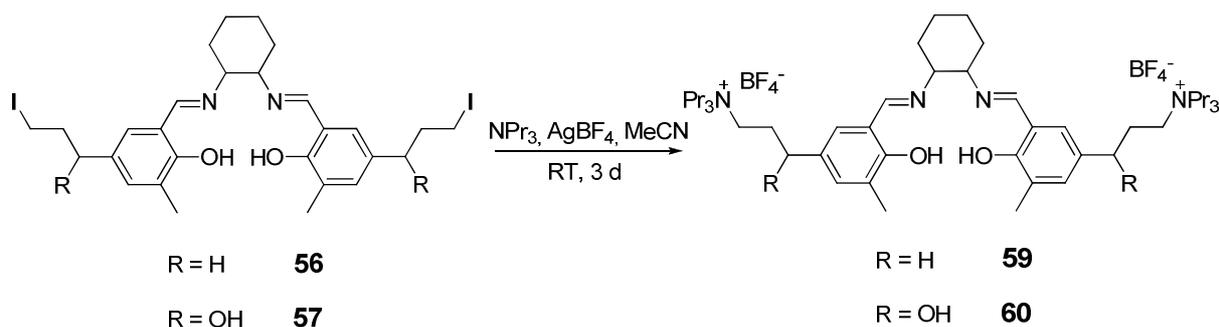
Eintrag	Produkt	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
1	<b>56</b>	H	CH <sub>2</sub> I	12	66
2	<b>57</b>	OH	CH <sub>2</sub> I	15	34
3	<b>58</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I	12	50

Auch die Zugabe von Molsieb zur Reaktionslösung führte nicht zum gewünschten Ergebnis. Vielleicht würde eine Reaktion mit einer azeotropischen Entfernung des

Wassers mehr Erfolg bringen. Dies wurde nicht durchgeführt. Toluol ist ein schlechtes Lösungsmittel für die Edukte.

Ein weiterer möglicher Grund für die niedrigen Ausbeuten könnte in der Aufarbeitung liegen. Das Produkt fällt als Niederschlag aus und wird durch Filtration erhalten. Diese Fällung ist nicht quantitativ, es löst sich immer ein Teil des Produktes. Auch durch das anschließende Waschen geht Produkt verloren. Das Ausfällen ist allerdings eine gute Methode, das Produkt sauber zu erhalten werden kann.

Die Einführung der ionischen Gruppe erfolgte mit tertiären Aminen (siehe Abbildung 51). Dazu wurde der Ligand **56** und **57** in Acetonitril gelöst und mit dem tertiären Amin (in diesem Fall Tripropylamin) versetzt. Nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in Ethanol gelöst.



**Abb. 51: Einführung der ionischen Gruppen und anschließender Anionenaustausch.**

Das Iodid-Ion als Gegenion stört die anschließende Umsetzung mit dem Metall. Daher ist ein Anionenaustausch notwendig. Dieser erfolgt durch Umsetzung mit Silbertetrafluoroborat. Das schwerlösliche Silberiodid konnte nach Beendigung der Reaktion über Celite abfiltriert werden und die jeweiligen Produkte in nahezu quantitativen Ausbeuten (**59** = 99% und **60** = 100%) erhalten werden.<sup>[47]</sup>

In einem letzten Schritt erfolgte die Komplexierung mit dem Metall. Dies ist in Abbildung 52 dargestellt.



Das Produkt **63** konnte in quantitativen Ausbeuten erhalten werden und der Komplex **64** anschließend als brauner Feststoff in einer sehr guten Ausbeute von 87%.

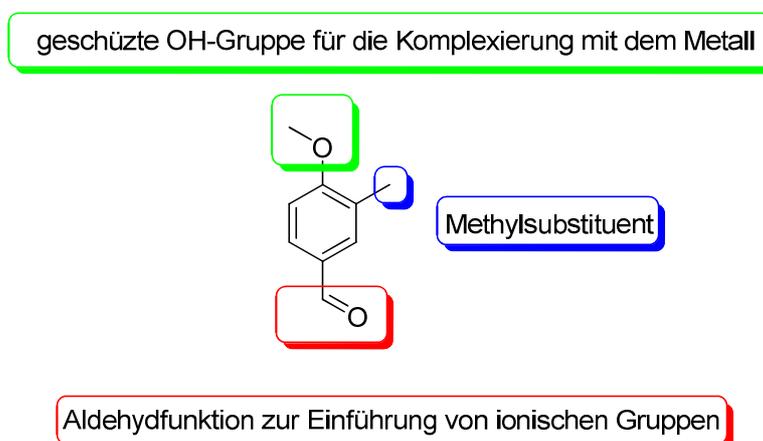
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass *o*-Cresol die Anforderung an einen guten Ausgangsstoff für die Synthese von ionischen Salen-Komplexen erfüllt. Mit diesem Synthesansatz ist es gelungen, drei verschiedene Komplexe (**02**, **03** und **04**) herzustellen. Insgesamt handelt es sich bei diesem Reaktionsschema um neun Stufen bis zum fertigen Produkt. Die Gesamtausbeuten sind in Tabelle 7 dargestellt und besser als die des Salen-Komplexes erhalten aus 4-*tert*-Butylphenol. Durch Verwendung verschiedener Säurechloride konnte eine gewisse Variabilität der Alkylkette erreicht werden. Die Friedel-Crafts-Acylierung bietet somit eine sehr gute Möglichkeit, verschiedene Salen-Komplexe mit zwei ionischen Gruppen herzustellen.

**Tabelle 7: Überblick über die Gesamtausbeute der einzelnen Komplexe.**

Eintrag	Komplex	Gesamtausbeute [%]
1	02	23
2	03	21
3	04	19

### 3.1.2 Darstellung von ionischen Salen-Komplexen mit 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd als Edukt

In diesem Abschnitt wird die Synthese von ionischen Salen-Komplexen ausgehend von 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd beschrieben. Dabei werden Komplexsynthesen mit zwei und vier ionischen Gruppen diskutiert.



**Abb. 54: Darstellung der funktionellen Gruppen von 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd.**

Abbildung 54 zeigt die funktionellen Gruppen von 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd und warum auch dieser Stoff gut für die Synthese von ionischen Komplexen geeignet ist. Zum einen befindet sich am Aromaten die Hydroxygruppe, in diesem Fall methylgeschützt, welche im letzten Reaktionsschritt für die Komplexierung mit dem Metall benötigt wird. In *ortho*-Position zur OH-Gruppe befindet sich ein Methylsubstituent. Dieser zeigt die besten Aktivitäten im Vergleich zu sperrigeren Substituenten (propyl, *t*-butyl ...).<sup>[47]</sup> Zur Einführung der ionischen Gruppen eignet sich die Aldehydfunktion in *para*-Position zur Methoxygruppe. Diese kann durch verschiedene Reaktionen zu Ausgangsstoffen mit ionischen Liganden umgesetzt werden. Dabei besteht hier sogar die Möglichkeit, über zwei verschiedene Syntheseansätze Salen-Komplexe mit zwei und auch vier ionischen Gruppen im Ligandensystem herzustellen. 4-Methoxybenzaldehyd hat den Nachteil, dass es im Vergleich zu den beiden vorher verwendeten Edukten verhältnismäßig teuer ist. Es kann jedoch in zwei Stufen aus *ortho*-Cresol hergestellt werden.

### 3.1.2.1 Salen-Komplexe mit zwei ionischen Gruppen

Die beschriebenen Synthesen wurden vorher mit einer Vergleichssubstanz (4-Hydroxybenzoesäure) durchgeführt. Es handelt sich hierbei um einen völlig neuen Syntheseansatz und 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd ist wie erwähnt verhältnismäßig teuer. 4-Hydroxybenzoesäure hingegen ist ein günstiges Massenprodukt. Abbildung 55 zeigt die funktionellen Gruppen der 4-Hydroxybenzoesäure.

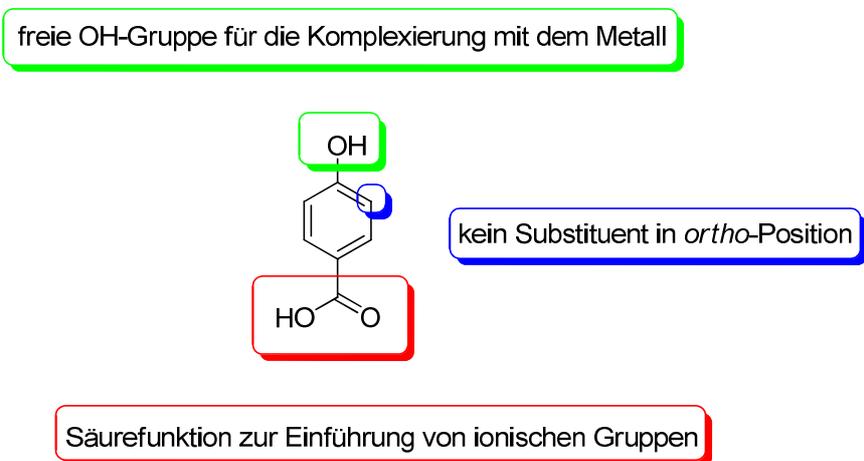


Abb. 55: Darstellung der funktionellen Gruppen von 4-Hydroxybenzoesäure.

Im Gegensatz zum 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd fehlt hier der Methylsubstituent in *ortho*-Position. Dieser hat nur einen geringen Einfluss auf die Reaktivität und sollte daher nicht stark ins Gewicht fallen. Um einen ersten Überblick über die Reaktionen zu bekommen und zur Optimierung einer geeigneten Syntheseroute ist dieses Edukt sehr gut geeignet. Ebenfalls ist die für den ersten Reaktionsschritt benötigte Säurefunktion schon vorhanden. Die Oxidation des Aldehyds zur Säure erübrigt sich daher. In den ersten Stufen erfolgt eine Veresterung der Säurefunktion. Diese kann anschließend mit ungesättigten Grignardreagenzien zu einem Phenol mit ungesättigten Seitenketten umgesetzt werden. Diese terminalen Doppelbindungen können durch verschiedene Ansätze funktionalisiert werden und bilden somit die Vorstufe für die ionischen Gruppen.

Die im ersten Reaktionsschritt durchgeführte Veresterung ist in Abbildung 56 dargestellt.<sup>[68]</sup>

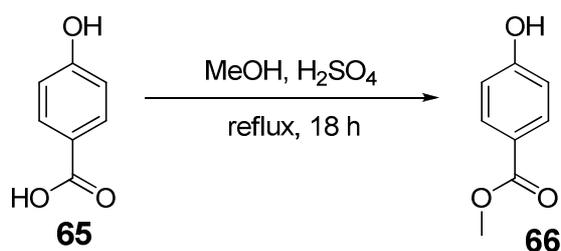


Abb. 56: Veresterung der Säurefunktion.

4-Hydroxybenzoesäure **65** wurde in Methanol nach Zugabe einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach anschließender Aufarbeitung konnte das Produkt 4-Hydroxybenzoesäuremethyl-ester **66** in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden.

Im nächsten Reaktionsschritt wurde die Hydroxygruppe geschützt. In diesem Fall erfolgte die Schützung mit Benzylbromid. Die Umsetzung mit Methyljodid funktioniert und ist soweit optimiert. Benzylbromid hat den Vorteil, dass es deutlich günstiger bzw. weniger toxisch ist. Die Entschützung ist allerdings nicht so trivial. Dieser Reaktionsschritt ist bei diesem Ansatz aber nicht von Interesse und muss daher nicht berücksichtigt werden.

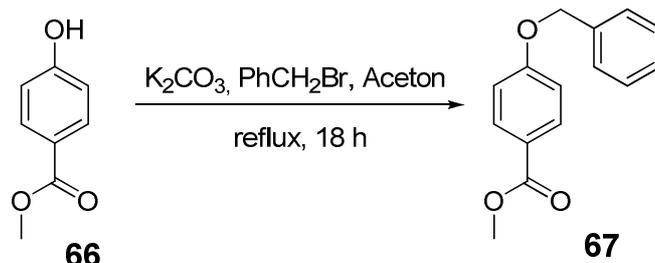
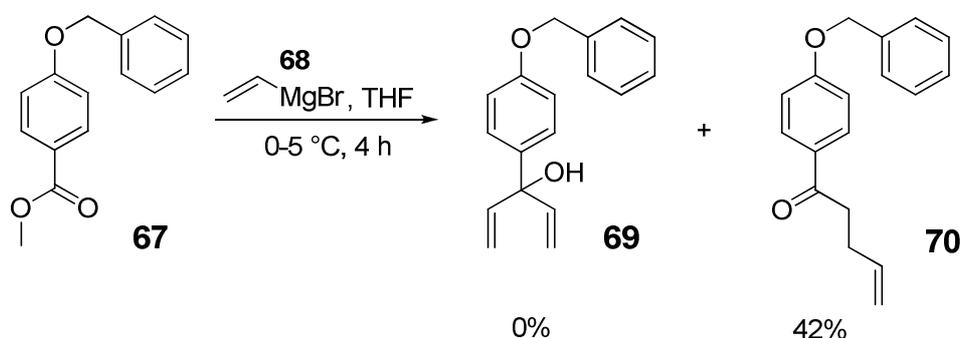


Abb. 57: Schützung der OH-Funktion mit Benzylbromid.

Der Methylester **66** wurde in Aceton gelöst, mit Kaliumcarbonat und Benzylbromid versetzt und 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt Methyl-4-benzyloxybenzoat **67** in quantitativen Ausbeuten erhalten werden.<sup>[69]</sup>

Dieser Ester **67** konnte im nächsten Reaktionsschritt mit einem ungesättigten Grignard umgesetzt werden. Dadurch sollte ein Produkt entstehen, welches eine verzweigte Alkylkette mit jeweils zwei terminalen Doppelbindungen trägt. Diese Doppelbindungen sind gute Ausgangseinheiten für die Einführung von ionischen Gruppen in das Ligandsystem.


 Abb. 58: Grignard-Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid **68**.

Für die Umsetzung mit dem Grignard wurde zu Beginn der Vinylgrignard **68** verwendet. Dieser war am günstigsten und eignete sich von der Alkylkettenlänge gut für die Umsetzung mit dem Ester. Die Reaktion ist in Abbildung 58 dargestellt. Dazu wurde unter Schlenkbedingungen eine Lösung des Esters in THF so zu der Grignardlösung zugetropft, dass die Reaktionstemperatur von  $5\text{ }^\circ\text{C}$  nicht überstiegen wurde.<sup>[70]</sup> Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte nicht das gewünschte Produkt **69** erhalten werden, sondern lediglich Produkt **70** in mäßigen Ausbeuten. Die Reaktion verläuft aufgrund der Wahl dieser bestimmten Kettenlänge anders als erwartet. Bei der Reaktion eines Grignards mit einem Ester

kommt es im ersten Reaktionsschritt zur Addition eines Grignardmoleküls an den Ester unter Ausbildung eines Ketons, dargestellt in Abbildung 59. Dieses Keton reagiert im nächsten Reaktionsschritt mit einem weiteren Grignardmolekül, unter Bildung des tertiären Alkohols mit zwei gleichen Resten, ab.

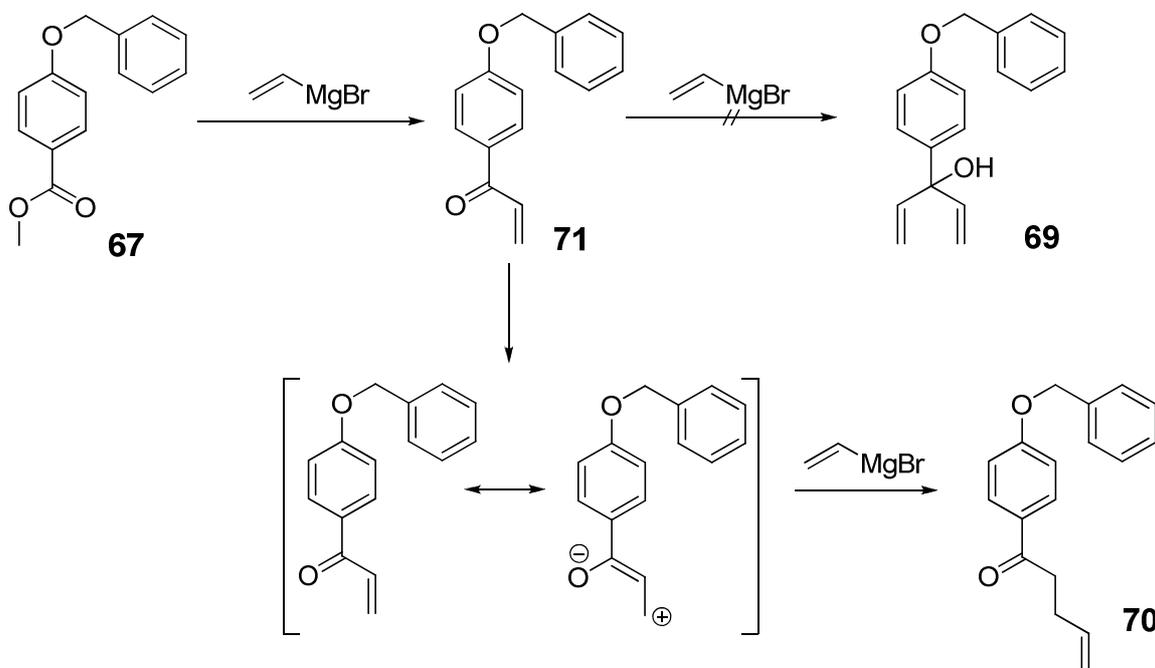


Abb. 59: Schematische Erklärung für das unerwartete Produkt **70**.

Dieser Schritt ist in diesem Fall bei der Umsetzung mit dem Vinylgrignard nicht möglich, da im ersten Reaktionsschritt ein Vinylketon **71** entsteht. Dieses ist wie in der Abbildung dargestellt mesomerie-stabilisiert und reagiert nicht wie erwartet in einer 1,2-Addition mit einem weiteren Grignardmolekül ab, sondern in einer 1,4-Addition zu dem oben dargestellten Produkt **70**.

Die niedrigen Ausbeuten lassen sich durch die zusätzlich stattfindenden Nebenreaktionen erklären. Das so erhaltene Keton **70** kann natürlich ebenfalls mit einem weiteren Grignardmolekül reagieren. Dadurch entsteht ein Produktgemisch, aus dem nur das Produkt **70** einigermaßen gut durch säulenchromatographische Reinigung isoliert werden konnte.

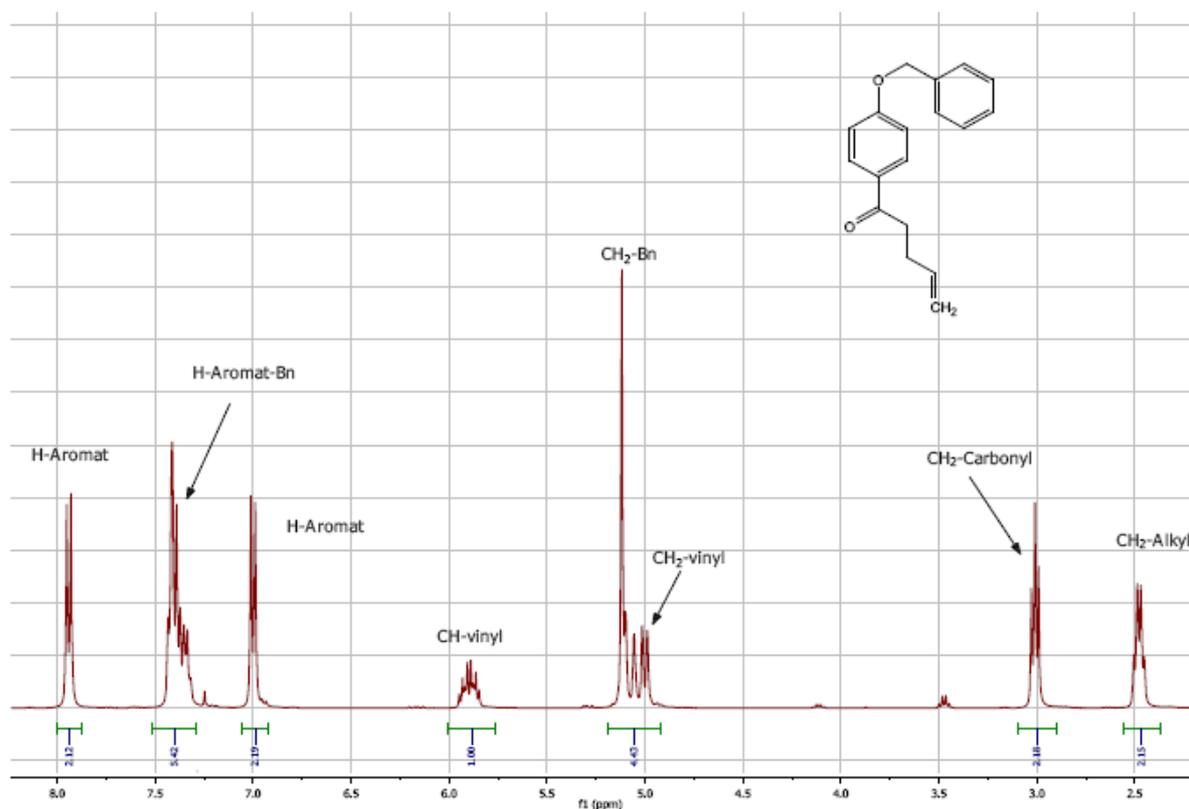

 Abb. 60: NMR-Spektrum von Verbindung **70**.

Abbildung 60 zeigt das NMR-Spektrum des Butenylketons **70** und bestätigt die Darstellung in Abbildung 59. Es zeigt vor allem die beiden verschiedenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen, bei der die  $\text{CH}_2$ -Gruppe in direkter Nachbarschaft zur Carbonylverbindung etwas weiter Tieffeld verschoben ist. Hätte die Reaktion zum Produkt **69** wie erwartet funktioniert, dann sollten diese beiden  $\text{CH}_2$ -Signale nicht vorhanden sein. Auch das Integral des CH-vinyl-Signals belegt die Behauptung. Es zeigt die Anwesenheit einer einzigen terminalen Doppelbindung an. Bei dem erwarteten Produkt **69** hätten es zwei sein sollen.

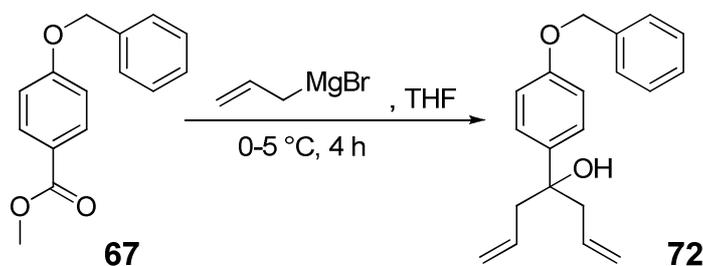


Abb. 61: Umsetzung mit Allylmagnesiumbromid.

Durch Verwendung eines Allylgrignards konnte der unerwartete Reaktionsverlauf verhindert werden. Abbildung 61 zeigt die Umsetzung des Esters **67** mit einem

Allylgrignard. Aufgrund der um eine CH<sub>2</sub>-Einheit verlängerten Kette, verläuft die Reaktion erfolgreich zum gewünschten Produkt **72**. Die Umsetzung erfolgt durch Zugabe einer Lösung des Esters **67** in THF zur Grignardlösung (1 M in Diethylether), so dass die Temperatur nicht über 5 °C stieg.<sup>[70]</sup> Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur und Aufarbeitung konnte das Produkt in sehr guten Ausbeuten (99%) erhalten werden.

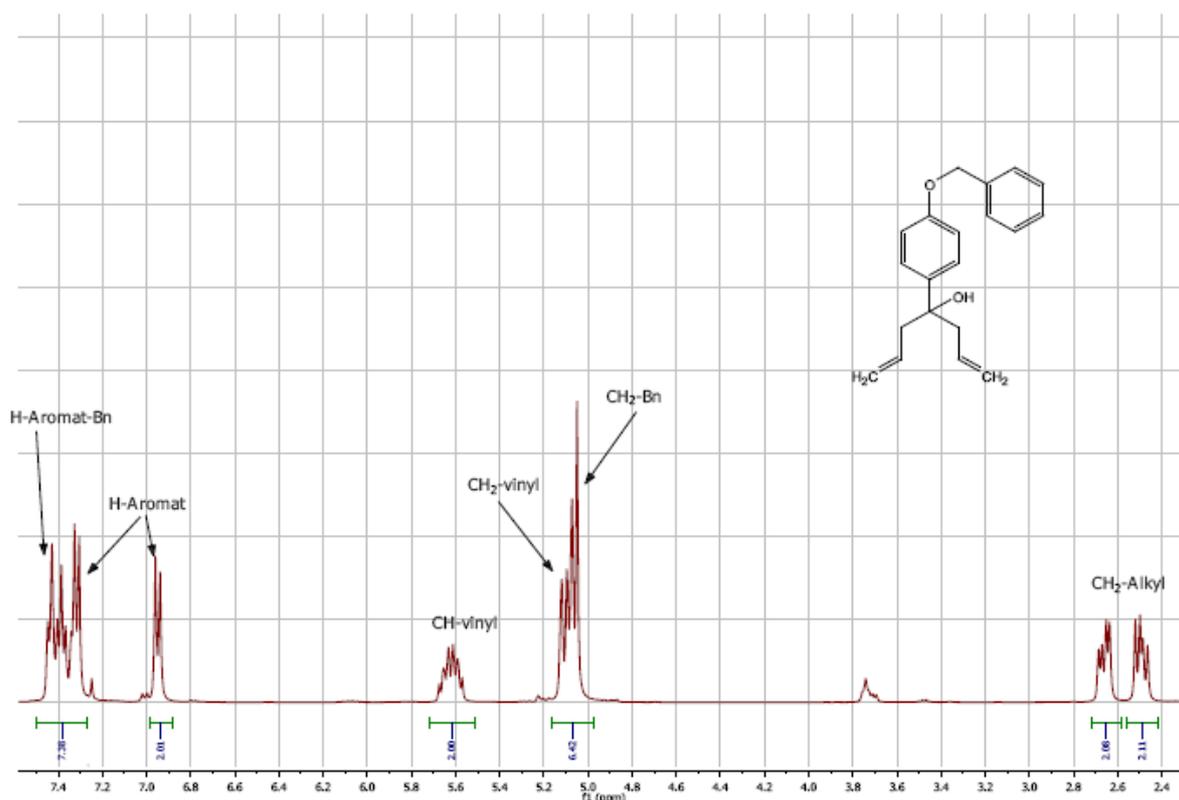


Abb. 62: NMR-Spektrum des Produktes **72**.

Das NMR-Spektrum dieses Produktes **72**, dargestellt in Abbildung 62, zeigt die erwarteten Signale. Die beiden identischen CH<sub>2</sub>-Gruppen der Alkylkette. Ebenso zeigt das Integral des CH-vinyl-Signals die Anwesenheit von zwei terminalen Doppelbindungen an. Weiterhin sind in diesem Spektrum kaum Verunreinigungen vorhanden, so dass dieses Produkt ohne weitere Reinigung erhalten und weiter eingesetzt werden konnte. Die Grignard-Reaktion unter Verwendung des Allylmagnesiumbromids ist demnach eine sehr saubere und einfache Methode um Doppelbindungen ins Ligandsystem einzuführen.

Das vorher erhaltene Keton **70** kann ebenfalls noch weiter mit verschiedenen Grignardreagenzien umgesetzt werden. In Abbildung 63 sind zwei Reaktionen dargestellt.

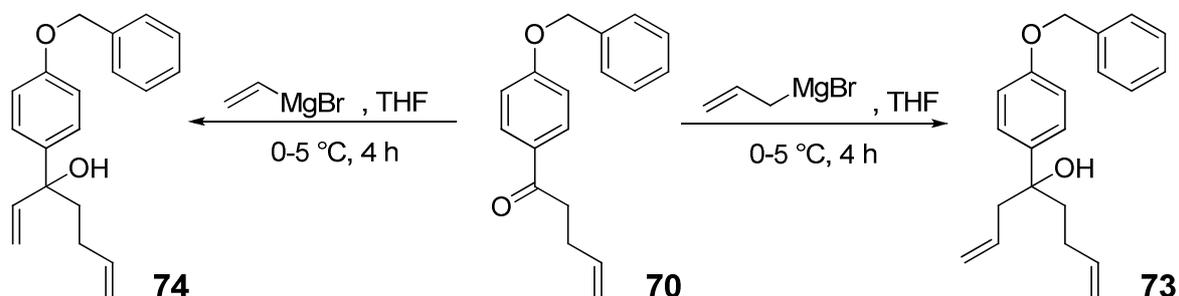
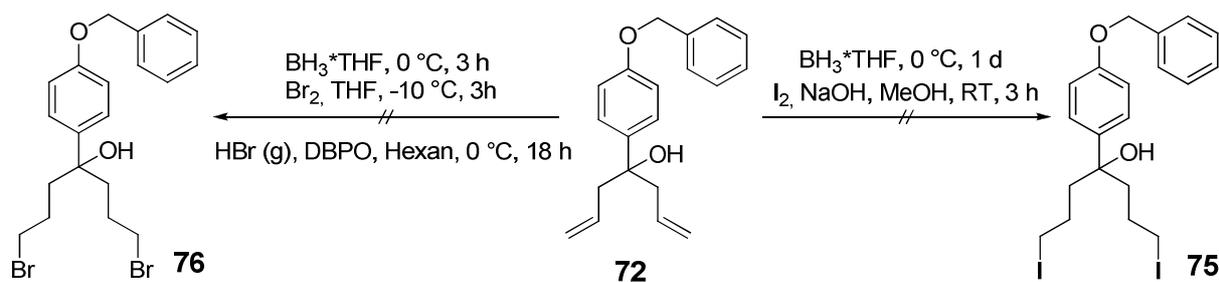


Abb. 63: Umsetzung von **70** mit weiteren Grignardreagenzien.

Diese Reaktionen wurden wie oben beschrieben durchgeführt. Beide Produkte konnten in sehr guten Ausbeuten ohne weitere Reinigung erhalten werden.

Es ist demnach festzustellen, dass unter Verwendung von längererkettigen ungesättigten Grignardreagenzien diese Reaktion eine geeignete Methode ist um verzweigte funktionelle Alkylketten in das Aromatensystem einzubauen. Durch die erneute Umsetzung des nicht erwarteten Nebenprodukts **70** mit verschiedenen Grignardreagenzien, konnten Variationen in der Kettenlänge erreicht werden. Es könnte auch der Butenylgrignard verwendet werden, um eine noch längere Kette zu erhalten. Nachteilig ist allerdings der hohe Kaufpreis. Die Reaktion mit Allylmagnesiumbromid führte in einem Syntheseschritt mit sehr guten Ausbeuten zum gewünschten Produkt. Auch eine Reinigung durch Säulenchromatographie war nicht notwendig. Daher wurde in den nachfolgenden Arbeiten nur mit dem Allylgrignard weitergearbeitet.

Die so erhaltenen Doppelbindungen können anschließend weiter funktionalisiert werden, so dass am Ende über eine Iodidfunktion die ionischen Gruppen eingeführt werden können. Dies erfolgte auf unterschiedlichen Wegen. Der Ansatz die Iodidfunktionen (bzw. Bromidfunktionen) direkt in ein bzw. zwei Reaktionsschritten einzuführen, führte nicht zum gewünschten Erfolg. Abbildung 64 zeigt drei mögliche Wege zur Funktionalisierung der Doppelbindungen.



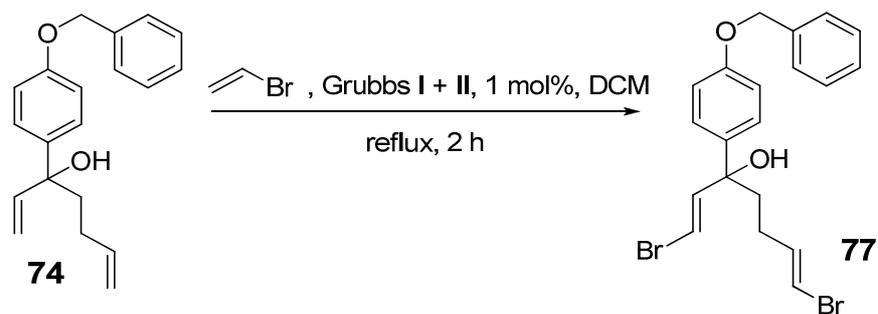
**Abb. 64: Verschiedene Ansätze zur Funktionalisierung der Doppelbindungen.**

Der erste Weg, rechts in der Abbildung, beschreibt die Umsetzung des in THF gelösten Eduktes **72** mit dem Boran-THF-Komplex bei 0 °C. Anschließend wurde zu dieser Reaktionslösung eine Lösung aus Wasser und Methanol mit Natriumhydroxid dazugegeben und mit Iod gelöst in Methanol versetzt.<sup>[71]</sup> Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte leider nicht das gewünschte Produkt **75** erhalten werden. Auch die ähnliche Reaktion (linker oberer Reaktionspfeil) mit anschließender Umsetzung mit Brom und Natriummethanolat bei -10 °C führte nicht zum gewünschten Produkt **76**.<sup>[72]</sup>

Daraufhin wurde versucht mit einer radikalischen Bromierung (linker unterer Reaktionspfeil) die Doppelbindungen zu funktionalisieren.<sup>[73]</sup> Dazu wurde das Edukt **72** in Hexan gelöst und mit dem Radikalstarter Dibenzoylperoxid versetzt. Durch Reaktion von Natriumbromid und Phosphorsäure wurde über ein Einleitungsrohr gasförmiger Bromwasserstoff eingeleitet und die Reaktion 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung konnte nur das Edukt **72** erhalten werden. Bei der Reaktion von Natriumbromid und Phosphorsäure ist kein, oder nicht ausreichend HBr entstanden, so dass keine Reaktion stattfinden konnte. Unter Verwendung von verdünnter Schwefelsäure fand auch keinerlei Umsatz statt.

Eine weitere Möglichkeit der Funktionalisierung bietet die Metathese. Die Reaktion ist in Abbildung 65 dargestellt.

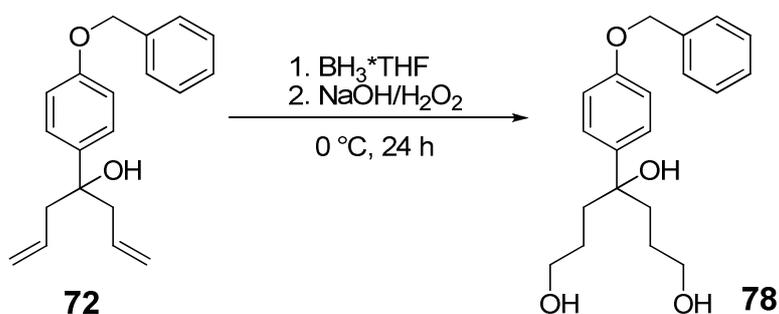
Das Edukt **74** wurde in Dichlormethan gelöst, mit Allylbromid versetzt und jeweils 1 mol% des entsprechenden Katalysators zugegeben. Nach zwei Stunden Rühren unter Rückfluss wurde die Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether abgebrochen.



**Abb. 65: Metathese mit Vinylbromid.**

Nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt **77** erhalten werden. Die Reaktionen waren mit beiden Katalysatoren erfolgreich, jedoch war die Ausbeute unter Verwendung von Grubbs-Katalysator 1. Generation höher. Es ist somit möglich mit Metathese die Doppelbindungen zu funktionalisieren, wobei dann in einem nächsten Schritt ein Halogenidaustausch erfolgen muss. Die Grubbs-Katalysatoren sind sehr teuer und das „upscaling“ der Synthese vom Milligramm-Ansatz nicht leicht.

Eine Möglichkeit die Doppelbindungen einfacher und günstiger zu funktionalisieren bietet die Hydroborierung. Dadurch entstehen Hydroxyfunktionen welche anschließend zu den entsprechenden Halogeniden umgesetzt werden können.



**Abb. 66: Hydroborierung der Doppelbindungen.**

Das Edukt **72** wurde in THF gelöst und unter Schlenkbedingungen mit einer 1 Molaren Lösung aus Boran in THF bei 0 °C versetzt. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die oxidative Aufarbeitung unter Zugabe einer Mischung aus Natriumhydroxidlösung (2 M) und Wasserstoffperoxid bei 0 °C. Nach weiteren fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte das Produkt **78** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in mäßigen Ausbeuten bis zu 62% dargestellt werden. Diese Reaktion funktioniert sehr gut und konnte auch ohne

Probleme auf einen größeren Maßstab übertragen werden. Die Verwendung eines anderen Hydroborierungsreagenzes bringt vielleicht eine Ausbeuteerhöhung mit sich. Die Hydroxyfunktionen können anschließend in verschiedenen Ansätzen durch ein Halogenid, vorzugsweise Iodid, substituiert werden.

Eine Möglichkeit bietet die Umsetzung mit Tosylchlorid zum Tosylat, welches die OH-Funktion zu einer sehr guten Abgangsgruppe macht und sie somit leicht in einer  $S_N2$ -Reaktion mit Natriumiodid umgesetzt werden kann. Dieser Syntheseweg ist in Abbildung 67 dargestellt.

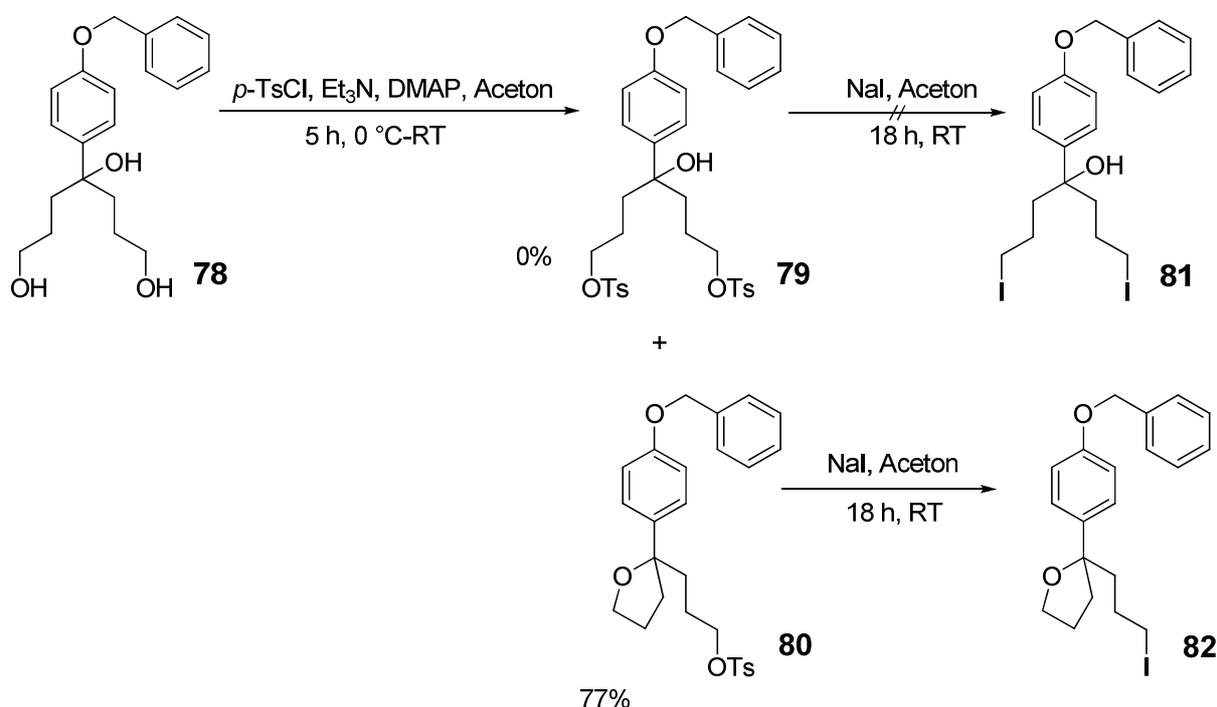


Abb. 67: Verschiedene Versuche zur Substitution zum Iodid.

Dazu wurde das Edukt **78** in Aceton gelöst, mit DMAP und  $p$ -Toluolsulfonsäurechlorid versetzt und langsam bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  Triethylamin zugesetzt. Die Suspension wurde anschließend für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[74]</sup> Das gewünschte Produkt **79** konnte nach Aufarbeitung nicht erhalten werden. Durch die tertiäre OH-Funktion kommt es zu einer intramolekularen Veretherung unter Ausbildung eines 5-Ringes zu Produkt **80**. Dieses konnte im nächsten Schritt durch Rühren mit Natriumiodid gelöst in Aceton für 18 Stunden bei Raumtemperatur erfolgreich zum gewünschten Produkt **82** mit der terminalen Iodidfunktion an der Alkylkette umgesetzt werden. Durch diese unerwünschte Ringbildung steht für die Einführung der ionischen Gruppen nur eine Iodidfunktion zu Verfügung. Die

Schützung oder auch vorherige Eliminierung der tertiären OH-Gruppe waren nicht erfolgreich.

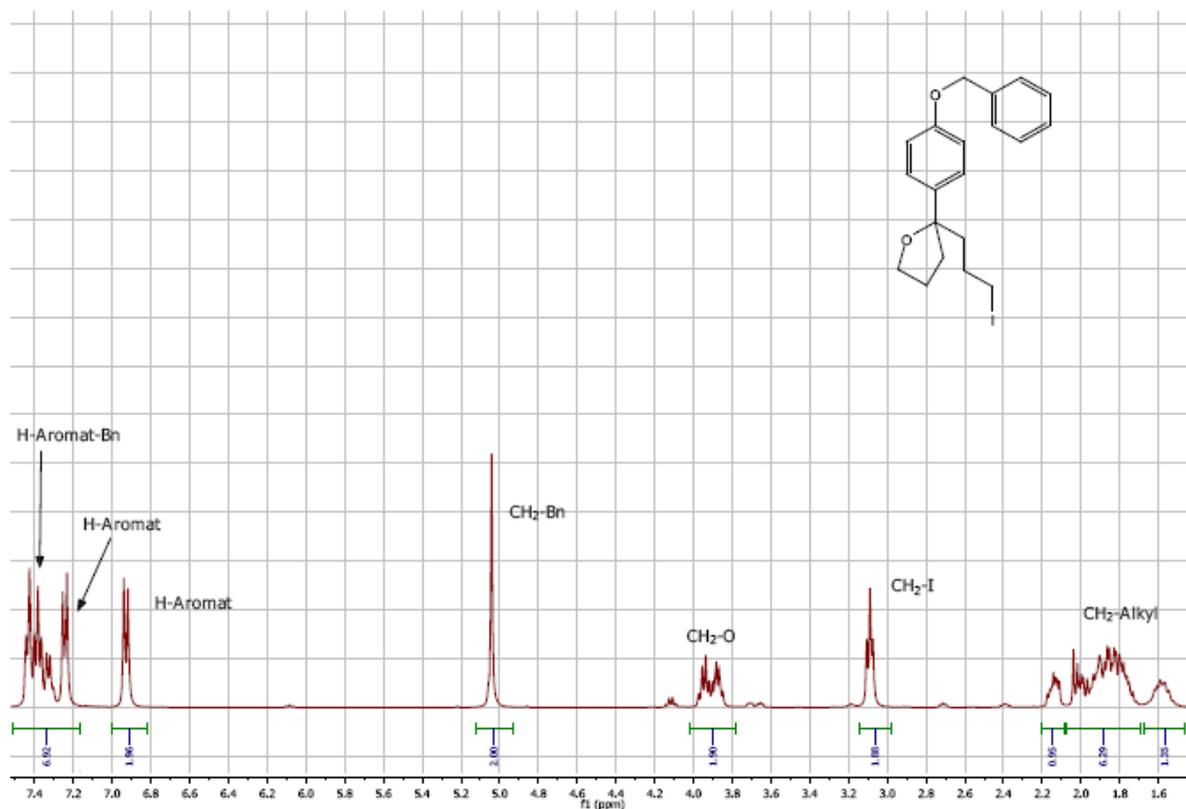


Abb. 68: NMR-Spektrum des Produktes 82.

Abbildung 68 zeigt das NMR-Spektrum von 2-((4-Benzyloxy)phenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **82**. Einen eindeutigen Hinweis auf die Ringbildung geben die beiden unterschiedlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen bei 3.9 ppm und 3.1 ppm. Wäre es nicht zur Ringbildung gekommen, hätten diese CH<sub>2</sub>-Gruppen identisch sein müssen. So handelt es sich um die CH<sub>2</sub>-Gruppe neben dem Sauerstoff, welche Tieffeld verschoben ist und die CH<sub>2</sub>-Gruppe in Nachbarschaft zur Iodfunktion bei 3.1 ppm. Die Bestimmung der Masse bestätigte die Ergebnisse aus dem NMR-Spektrum.

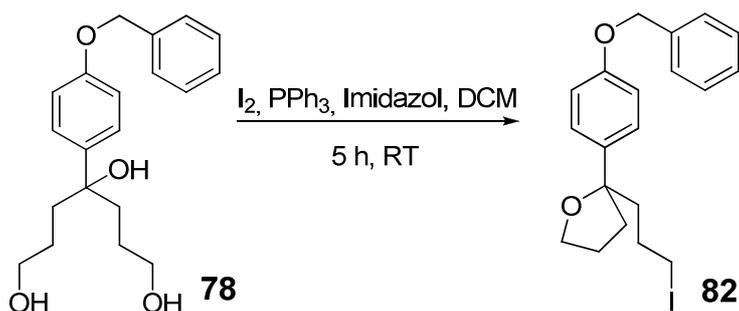
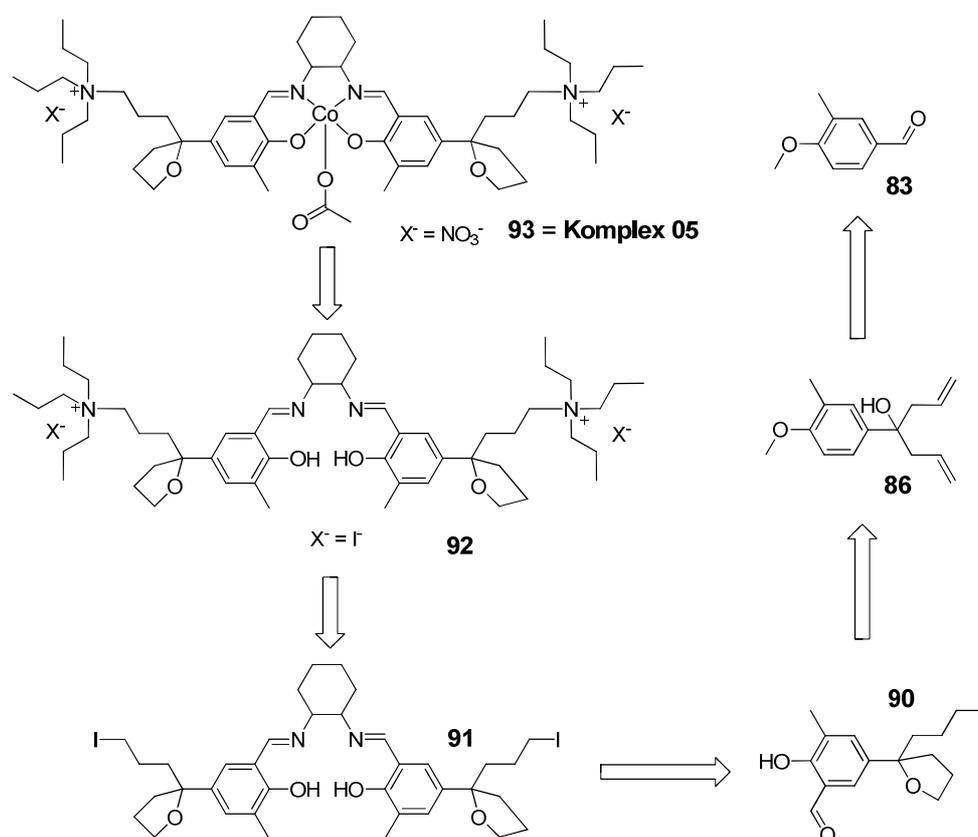


Abb. 69: Anderer Reaktionsweg zum Produkt 82.

Um den Schritt der Tosylierung zu umgehen wurde die Einführung der Iodidfunktion auf einem anderen Weg durchgeführt. Diese Reaktion ist in Abbildung 69 dargestellt. Hierbei wurden Triphenylphosphin und Iod in Dichlormethan gelöst, mit Imidazol versetzt und nach ca. 15 Minuten mit dem Edukt **78** versetzt. Die orange Suspension wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach anschließender Aufarbeitung konnte das Produkt **82** in guten Ausbeuten (67%) dargestellt werden.<sup>[75]</sup> Eventuell müsste noch enthaltenes Triphenylphosphin durch Umkristallisation in Diethylether entfernt werden. Es konnte nur das Produkt mit dem 5-Ring erhalten werden. Die intramolekulare Veretherung findet hier ebenfalls statt.

Dieser Syntheseansatz diente ursprünglich zur Herstellung von Salen-Komplexen mit vier ionischen Gruppen. Durch die stattfindende intramolekulare Veretherung geht eine Iodidfunktion, welche anschließend zur Einführung der ionischen Gruppen benötigt wird, verloren. Somit entsteht ein Ligandsystem, welches zwei ionische Gruppen enthält. Die anschließenden Stufen zum Ligand sind alle literaturbekannt und wurden mit dieser Vergleichssubstanz **82** nicht weiter untersucht. Somit konnte der nächste Syntheseansatz mit dem eigentlichen Reagenz 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd durchgeführt werden.



**Abb. 70: Retrosyntheschema zum Salen-Komplex 05.**

In Abbildung 70 ist das vereinfachte Retrosyntheschema zur Synthese des Komplexes **05** dargestellt. Dieses erfolgt analog zu den eben schon beschriebenen Stufen und die Einführung der ionischen Gruppen durch Umsetzung mit dem jeweiligen tertiären Amin. In einem letzten Schritt erfolgen der Ligandenaustausch und anschließend die Umsetzung mit dem Metall zum fertigen Komplex. Diese Ergebnisse wurden zum Teil in einer unter meiner Anleitung gefertigten Bachelorarbeit erhalten.<sup>[76]</sup>

In der ersten Stufe wurde der 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd **83** zur 4-Methoxy-3-methylbenzoesäure **84** oxidiert. Dies erfolgte durch Umsetzung mit Natriumchlorit, Natriumdihydrogencarbonat und Wasserstoffperoxid. Die Reaktion ist in Abbildung 71 dargestellt.

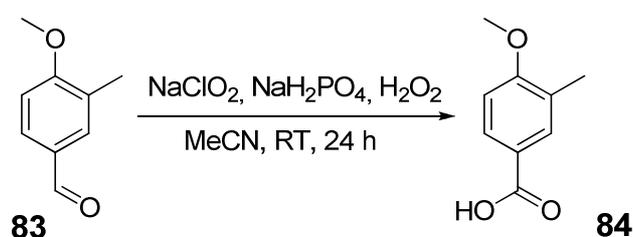


Abb. 71: Oxidation zur Säure.

Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur in Acetonitril konnte das Produkt **84** in sehr guten Ausbeuten (98%) durch Zugabe von Salzsäure ausgefällt werden.<sup>[76,77]</sup>

Im nächsten Schritt folgte eine Veresterung mit Methanol dargestellt in Abbildung 72.

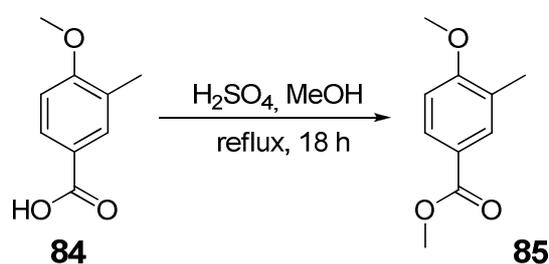


Abb. 72: Katalytische Veresterung mit Methanol.

Dazu wurde die 4-Methoxy-3-methylbenzoesäure **84** in Methanol gelöst mit einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte der gewünschte 4-Methoxy-3-methylbenzoesäuremethylester **85** in nahezu quantitativen Ausbeuten dargestellt werden.<sup>[68,77]</sup>

Anschließend erfolgte die Umsetzung mit dem Allylgrignard. Wie im vorherigen Kapitel ausführlich beschrieben, bietet die Umsetzung mit diesem Grignard die beste Möglichkeit zur Einführung von terminalen Doppelbindungen an den Aromaten.

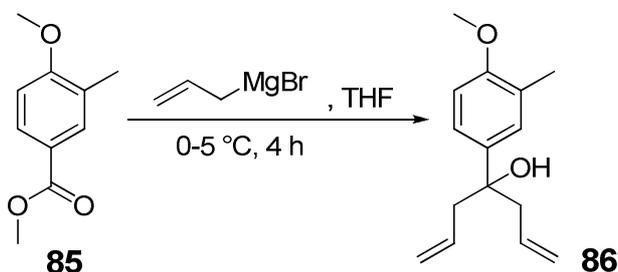


Abb. 73: Einführung der Doppelbindung durch die Grignard-Reaktion.

Die Umsetzung erfolgt auch hier durch Zugabe einer Lösung des Esters **85** in THF zur Grignardlösung (1 M in Diethylether), so dass die Temperatur nicht über 5 °C steigt. Nach vier Stunden Rühren bei Raumtemperatur und Aufarbeitung konnte das 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylhept-1,6-dien-4-ol **86** in sehr guten Ausbeuten (99%) erhalten werden.<sup>[70,76]</sup>

Im darauf folgenden Schritt wurden die Doppelbindungen durch ein geeignetes Hydroborierungsreagenz zu Hydroxygruppen umfunktionalisiert. Diese Synthese ist in Abbildung 74 dargestellt.

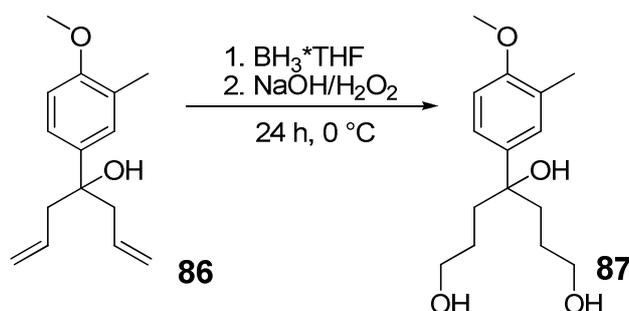


Abb. 74: Hydroborierung der Doppelbindungen.

Dazu wurde das Edukt **86** in THF gelöst und unter Schlenkbedingungen mit einer 1 M Lösung aus Boran in THF bei 0 °C versetzt. Nach fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur erfolgte die oxidative Aufarbeitung unter Zugabe einer Mischung aus Natriumhydroxidlösung (2 M) und Wasserstoffperoxid bei 0 °C. Nach weiteren fünf Stunden Rühren bei Raumtemperatur konnte das 4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)heptan-1,4,7-triol **87** nach Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung in mäßigen Ausbeuten bis zu 62% dargestellt werden.<sup>[76]</sup>

Im nächsten Reaktionsschritt wurden die Iodidfunktionen durch Substitution eingeführt. Diese Reaktion ist in Abbildung 75 dargestellt.<sup>[75]</sup>

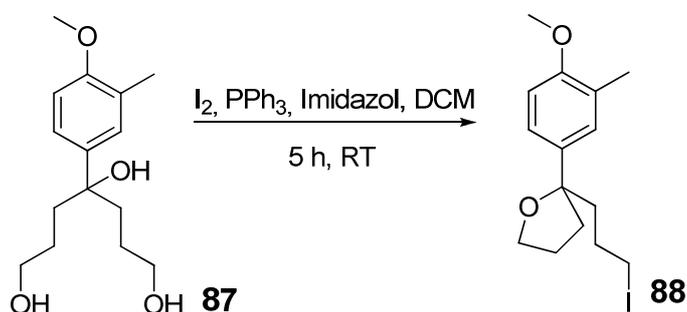


Abb. 75: Umsetzung mit Iod und Triphenylphosphin.

Hierbei wurden Triphenylphosphin und Iod in Dichlormethan unter Schlenkbedingungen gelöst, mit Imidazol versetzt und nach ca. 15 Minuten mit dem Edukt **87** versetzt. Die orange Suspension wurde drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und nach anschließender Aufarbeitung konnte das 4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **88** in guten Ausbeuten (67%) dargestellt werden. Noch enthaltenes Triphenylphosphin konnte durch Umkristallisation in Diethylether entfernt werden.

Anschließend erfolgte die Entschützung der phenolischen Funktion am Aromaten, dargestellt in Abbildung 76.

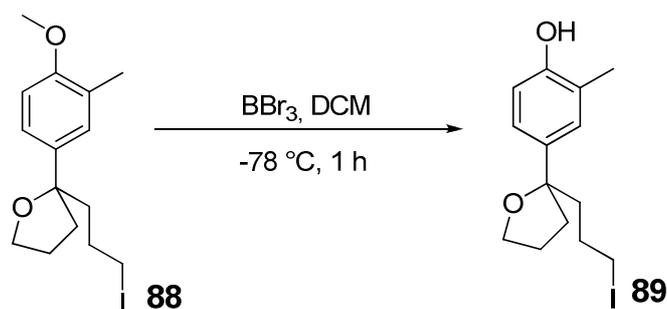
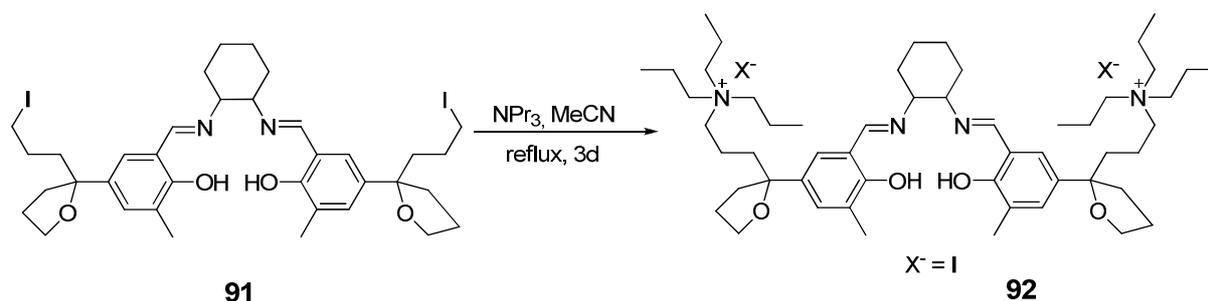


Abb. 76: Entschützung der Methoxygruppe.

Das Edukt **88** wurde in Dichlormethan gelöst und auf  $-78\text{ °C}$  gekühlt. Nach Zugabe von Bortribromid wurde die Lösung eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt 4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **89** konnte durch vorsichtige Zugabe von Eiswasser und anschließender Extraktion mit Dichlormethan erhalten werden.<sup>[59]</sup>

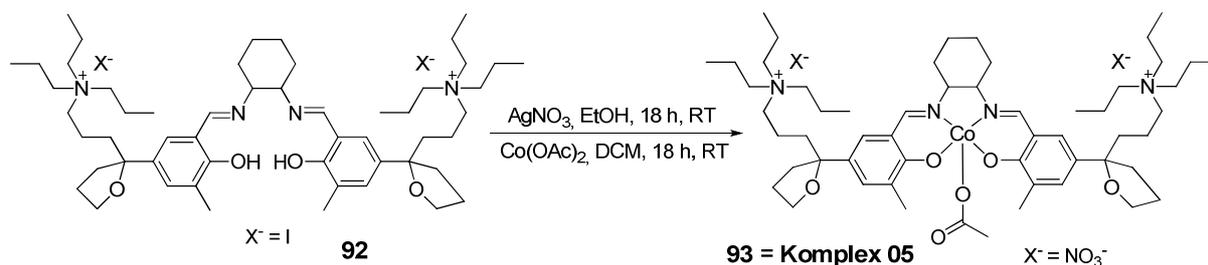


Rückstand dreimal mit Diethylether coevapuiert und getrocknet.<sup>[47]</sup> Das Produkt **92** konnte in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten werden.



**Abb. 79: Einführung der ionischen Gruppe mit Tripropylamin.**

Im letzten Schritt folgen zuerst ein Anionenaustausch und anschließend die Komplexierung mit dem Metall. Dazu wurde der Rückstand **92** in Ethanol gelöst und über Nacht mit Silbernitrat im Dunkeln gerührt, dargestellt in Abbildung 80. Im Gegensatz zu den vorherigen Komplexen erfolgt hier die Umsetzung mit Silbernitrat.<sup>[48]</sup> Dieses ist günstiger als Silbertetrafluoroborat und spart einen Reaktionsschritt.



**Abb. 80: Ligandenaustausch und Komplexierung mit dem Metall.**

Das schwerlösliche Silberiodid konnte nach Beendigung der Reaktion durch mehrmaliges Filtrieren über Celite entfernt werden. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, mit Cobalt(II)acetat versetzt und für zwei Stunden unter Sauerstoffatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[48]</sup> Nach Aufarbeitung konnte der Salen-Komplex **05** als braunes Pulver dargestellt werden.

Der ursprüngliche Plan, über diesen Synthesansatz ausgehend von 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd, einen Komplex mit vier ionischen Gruppen im Ligandsystem herzustellen ist gescheitert. Durch die intramolekulare Veretherung gehen zwei ionische Gruppen verloren. Insgesamt werden über diesen Ansatz nur noch 10 Stufen zum Salen-Komplex **05** benötigt. Dieser konnte in einer Gesamtausbeute

von 10% dargestellt werden. Die Umsetzung mit verschiedenen Grignardreagenzien bietet eine gute Möglichkeit, ausgehend von 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd, ionische Salen-Komplexe herzustellen.

### 3.1.2.2 Ionische Salen-Komplexe mit vier ionischen Gruppen

In diesem Teil wird die Synthese eines Salen-Komplexes mit vier ionischen Gruppen beschrieben. Die Aldehydfunktion des 4-Methyl-3-methoxybenzaldehyd **83** bietet noch weitere Möglichkeiten der Funktionalisierung. Im vorherigen Kapitel wurde die Umsetzung mit Grignardreagenzien ausführlich beschrieben. In diesem Kapitel soll die Umsetzung mit einem Acetessigsäureethylester diskutiert werden. Das vereinfachte Retrosyntheschema zum Salen-Komplex **06** ist in Abbildung 81 dargestellt.

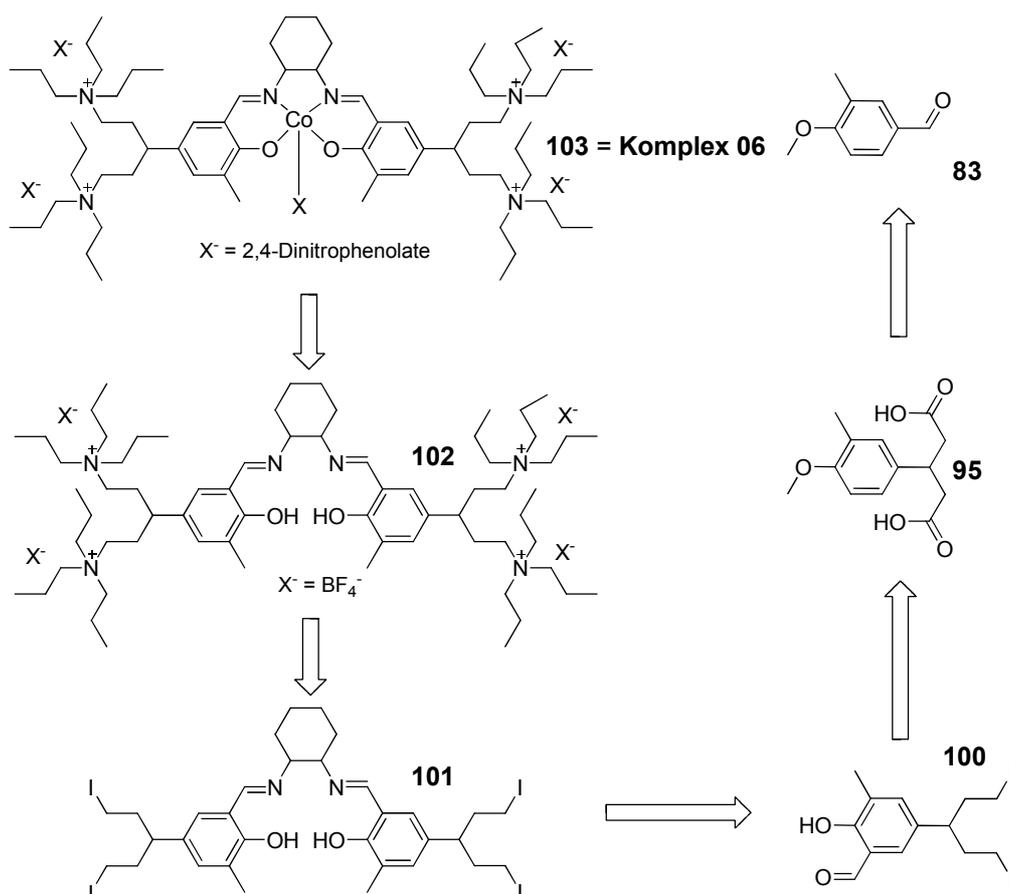


Abb. 81: Retrosyntheschema zur Darstellung von Komplexen mit vier ionischen Gruppen.

Hierbei handelt es sich ebenfalls um einen neuen Syntheseansatz und die Ergebnisse wurden zum Teil in zwei von mir betreuten Bachelorarbeiten

erhalten.<sup>[77,78]</sup> Über eine Knoevenagel-Kondensationsreaktion mit anschließender Michael-Addition kann so ein Diester hergestellt werden und dieser wird anschließend in einer Retro-Claisen-Kondensation zur Dicarbonsäure umgesetzt. Diese kann durch Reduktion und anschließender Umsetzung mit Iod zum Produkt **100** umgesetzt werden, welches eine verzweigte Alkylkette mit zwei terminalen Iodfunktionen trägt. Diese dienen als Ausgangspunkte zur Einführung der ionischen Gruppen.

Im ersten Reaktionsschritt erfolgt die Umsetzung zur Dicarbonsäure über die oben schon erwähnten Namensreaktionen. Die Reaktion ist in Abbildung 82 dargestellt.<sup>[79]</sup>

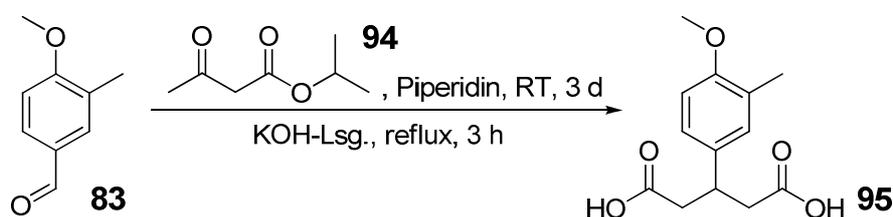


Abb. 82. Darstellung der Dicarbonsäure.

Dazu wird 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd **83** mit Acetessigsäureethylester **94** und einer katalytischen Menge Piperidin drei Tage bei Raumtemperatur gerührt. Nach Umkristallisation wurde das so erhaltene Zwischenprodukt mit Kaliumhydroxidlösung (20 M) drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei ist die Konzentration der verwendeten Kaliumhydroxidlösung essentiell. Bei verdünnter Kaliumhydroxidlösung würde es zu einer Decarboxylierung unter Ausbildung eines Diketons kommen. Die 3-(4-Methoxy-3-methylphenyl)glutarsäure **95** konnte durch Ausfällen mit konzentrierter Salzsäure in mäßigen Ausbeuten (51%) erhalten werden.<sup>[76]</sup>

Die so erhaltene 3-(4-Methoxy-3-methylphenyl)glutarsäure **95** wurde im nächsten Reaktionsschritt zum Alkohol reduziert, dargestellt in Abbildung 83.

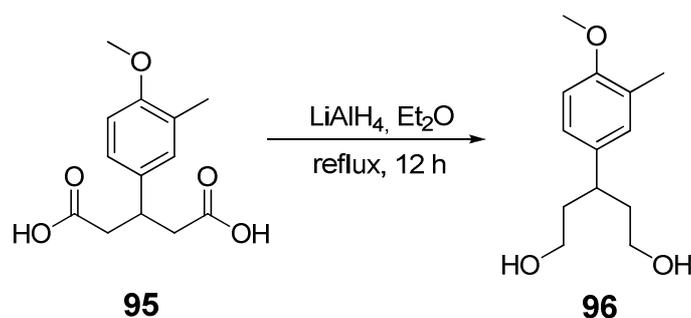


Abb. 83: Reduktion der Säure zum Alkohol.

Dazu wurde die Säure **95**, gelöst in Tetrahydrofuran, unter Schlenkbedingungen in eine Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid in Diethylether getropft und anschließend 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt 3-(4-Methoxy-3-methylphenyl)pentan-1,5-diol **96** in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden.<sup>[59,76]</sup>

Dieses Diol kann wie im vorherigen Kapitel beschriebenen zum Diiodid umgesetzt werden (Abbildung 84).

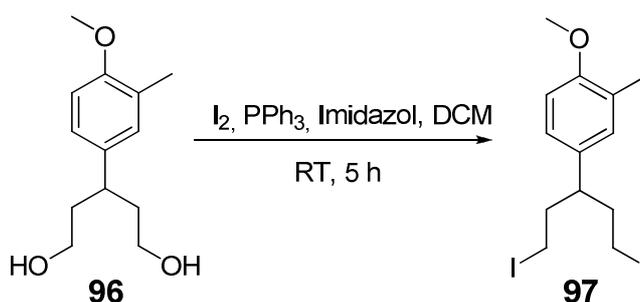


Abb. 84: Substitution der OH-Gruppen zu Iodideinheiten.

Das Diol **96** wurde in Dichlormethan gelöst, zu einer Lösung von Triphenylphosphin, Iod und Imidazol in Dichlormethan gegeben und für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt.<sup>[75]</sup> Nach Aufarbeitung konnte das Produkt 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-methoxy-2-methylbenzen **97** mit mäßigen Ausbeuten erhalten werden. Ein Grund für die niedrigen Ausbeuten und ein Nachteil der Synthese ist die mühsame Entfernung des überschüssigen Triphenylphosphins. Dieses konnte auch durch mehrmalige Umkristallisation in Diethylether nicht vollständig entfernt werden. Erst durch anschließende säulenchromatographische Reinigung wurde einreines Produkt erhalten.<sup>[76]</sup>

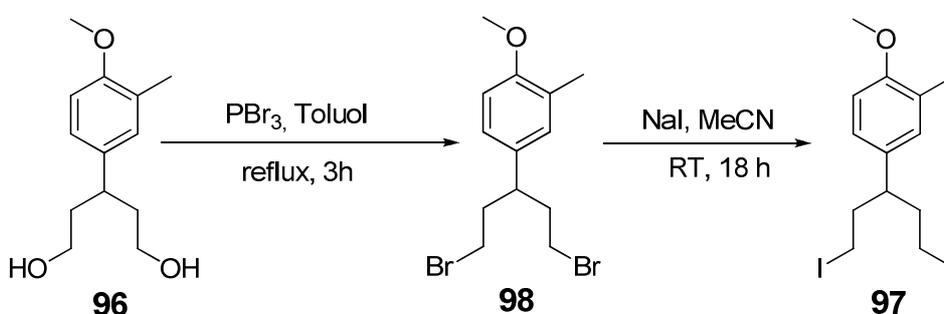


Abb. 85: Umsetzung mit Phosphortribromid und anschließende Finkelstein-Reaktion.

Es gebe die Möglichkeit, diese Synthese zu verbessern, indem das Diol mit Phosphortribromid in Toluol zum entsprechenden Dibromid **98** umgesetzt wird (siehe Abbildung 85).<sup>[59]</sup> Dieses kann in einem folgenden Reaktionsschritt durch eine Finkelstein-Reaktion<sup>[67]</sup> zum entsprechenden 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-methoxy-2-methylbenzen **97** umgesetzt werden. Leider konnte das 1,5-Dibrom-3-(4-methoxy-3-methylphenyl)pentan **98** nur in sehr schlechten Ausbeuten dargestellt werden, so dass sich diese zweistufige Synthese nicht lohnt, obwohl die anschließende Finkelstein-Reaktion in nahezu quantitativen Ausbeuten erfolgt.<sup>[76]</sup>

In den nächsten beiden Schritten erfolgen die Entschützung der Hydroxygruppe und die *ortho*-Formylierung des Aromaten, dargestellt in Abbildung 86.<sup>[59]</sup>

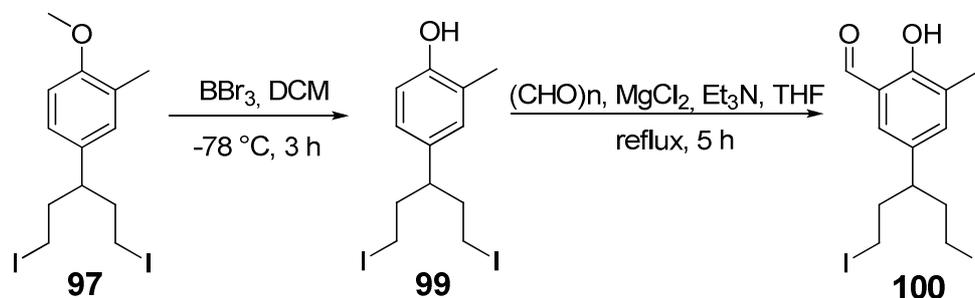


Abb. 86: Entschützung und anschließende *ortho*-Formylierung zum Aldehyd **100**.

Dazu wird 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-methoxy-2-methylbenzen **97** in Dichlormethan gelöst, bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Bortribromid versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-hydroxy-2-methylbenzen **99** in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>[76]</sup> Für die anschließende Formylierung wurde das Edukt **99** in THF gelöst, mit Magnesiumchlorid, Paraformaldehyd, Triethylamin versetzt und für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte das Produkt 5-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **100** durch säulenchromatographische Reinigung in mäßigen Ausbeuten erhalten.<sup>[76]</sup> Durch Verwendung von vorher getrocknetem Triethylamin konnte die Bildung von Nebenprodukten und dadurch die Erhöhung der Ausbeute bis  $>99\%$  erreicht werden.

Die Darstellung des Liganden erfolgte durch Umsetzung des Aldehyds mit dem Amin in einer Schiff'sche Base Kondensation (Abbildung 87). Der Aldehyd **100** wurde in Ethanol gelöst und mit dem Amin **6** zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt **101** konnte ebenfalls in mäßigen Ausbeuten durch Filtration erhalten werden.<sup>[47,76]</sup>

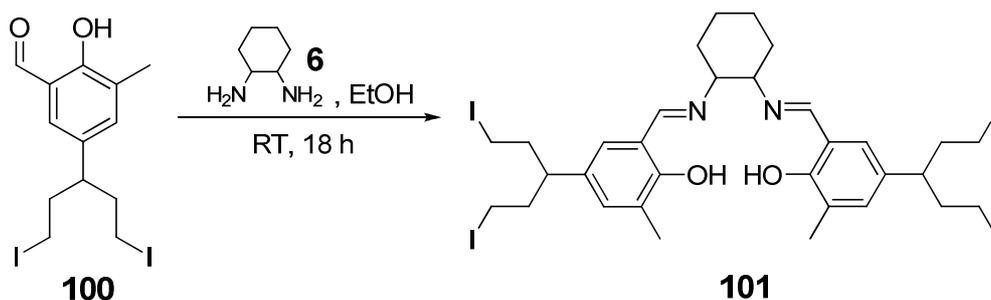


Abb. 87: Umsetzung zum Liganden.

Die Einführung der ionischen Gruppe erfolgte mit tertiären Aminen. Dazu wurde der Ligand **101** in Acetonitril gelöst und mit Tripropylamin versetzt.<sup>[47]</sup>

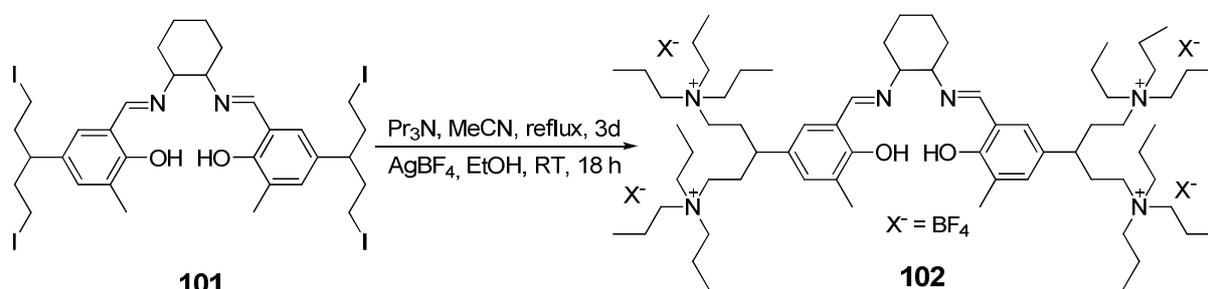


Abb. 88: Einführung der ionischen Gruppe und anschließender Ligandenaustausch.

Nach mehrtägigem Rühren unter Rückfluss wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand dreimal mit Diethylether coevapuiert und anschließend in Ethanol gelöst. Durch Zugabe von Silbertetrafluoroborat wurde ein Anionenaustausch durchgeführt. Das schwerlösliche Silberiodid konnte nach Beendigung der Reaktion über Celite abfiltriert werden und das Produkt **102** in sehr guten Ausbeuten (99%) erhalten werden.

In einem letzten Schritt erfolgte die Komplexierung mit dem Metall. Dies ist in Abbildung 89 dargestellt.<sup>[47]</sup>

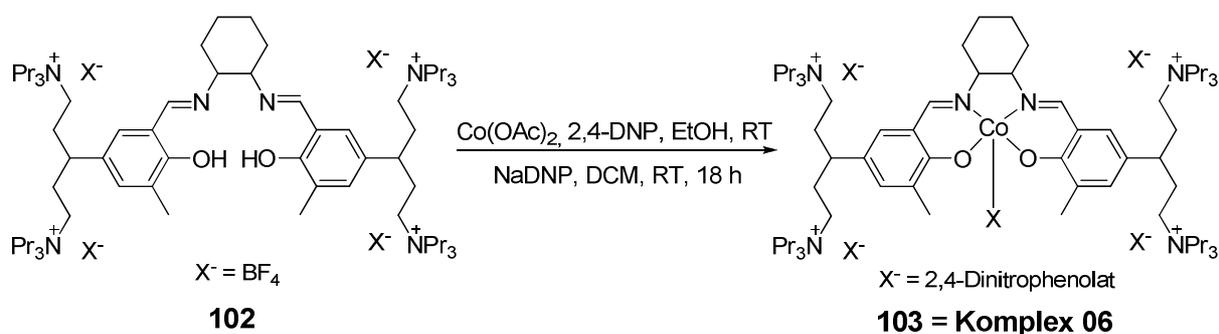


Abb. 89: Komplexierung mit dem Metall zum Komplex.

Dazu wurde der ionische Ligand **102** in Ethanol gelöst und anschließend Cobalt(II)acetat hinzugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand zur Austreibung der Essigsäure mehrmals mit Diethylether coevapuiert. Anschließend wurde der Rückstand in Dichlormethan gelöst und 2,4-Dinitrophenol dazugegeben und nach zweistündigem Rühren erfolgte die Zugabe von Natriumdinitrophenolat. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung über Celite filtriert und der Salen-Komplex **06** konnte als braunes Pulver elementanalytisch rein erhalten werden.

Bei diesem Ligand wurde ebenfalls der Salen-Komplex mit Nitrat als Gegenion dargestellt. Dazu wurde der Ligand **101** im ersten Schritt in Acetonitril gelöst, mit Tripropylamin versetzt und drei Tage unter Rückfluss erhitzt.<sup>[50]</sup>

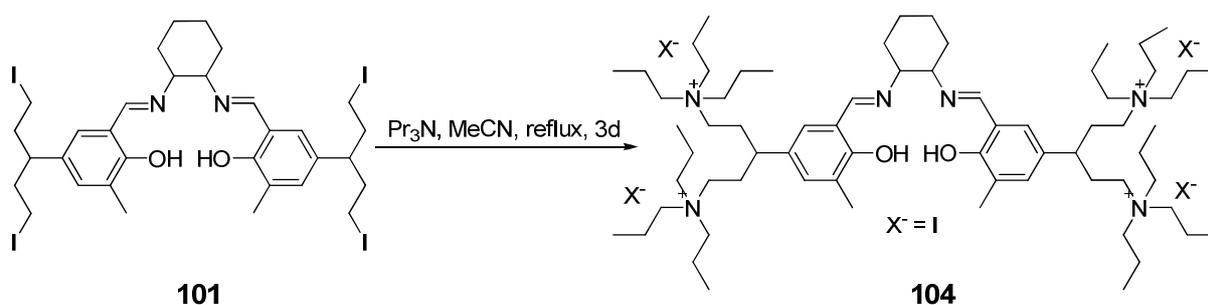


Abb. 90: Einführung der ionischen Gruppen mit Tripropylamin.

Der Rückstand wurde anschließend dreimal mit Diethylether coevapuiert, um das überschüssige Tripropylamin zu entfernen. Das Produkt wurde in guten Ausbeuten erhalten.

Abschließend erfolgten in einer zweistufigen Synthese der Anionenaustausch und die Komplexierung mit dem Metall, dargestellt in Abbildung 91.<sup>[50]</sup>

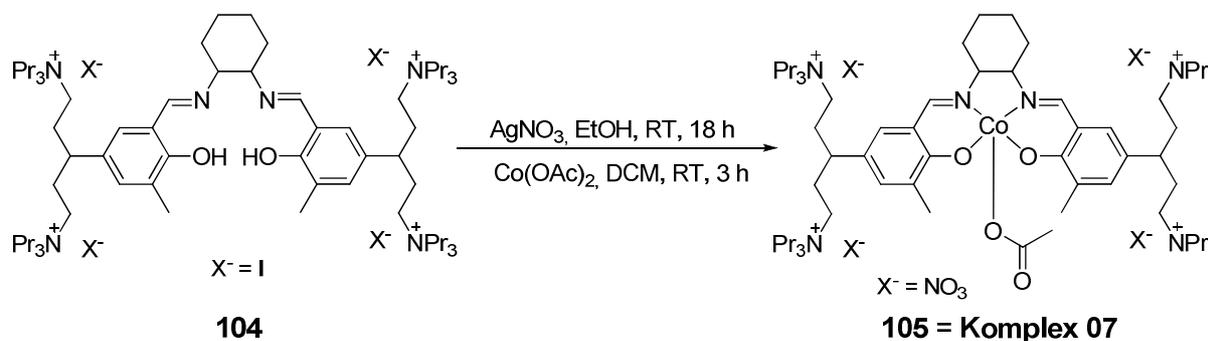


Abb. 91: Komplexierung mit dem Metall.

Der ionische Ligand **104** wurde in Ethanol gelöst, mit Silbernitrat versetzt und für 18 Stunden bei Raumtemperatur im Dunkeln gerührt. Das so entstandene Silberiodid wurde durch mehrmaliges Filtrieren über Celite entfernt und das Lösungsmittel eingeengt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, mit Cobalt(II)acetat versetzt und für drei Stunden unter Sauerstoffzufuhr gerührt. Nach Aufarbeitung konnte der Salen-Komplex **07** als braunes Pulver erhalten werden.

Zusammenfassend konnten auf diesem Wege in neun bzw. acht Stufen zwei Salen-Komplexe in einer Gesamtausbeute von 12% (Komplex **06**) und 18% (Komplex **07**) erfolgreich dargestellt werden. 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd konnte somit in zwei komplett neuen Syntheseansätzen als Edukt für die Synthese von ionischen Komplexen zugänglich gemacht werden. Dabei ist es sogar gelungen über einen achtstufigen Syntheseansatz in einer Gesamtausbeute von 18% einen Salen-Komplex mit vier ionischen Gruppen darzustellen. 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd erfüllt daher viele der in der Motivation gestellten Anforderungen an ein gutes Edukt für die Synthese von ionischen Salen-Komplexen. Lediglich der höhere Preis des Eduktes muss als Nachteil erwähnt werden.

### 3.2. Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid

Über die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid zur Darstellung von Polypropylencarbonat (siehe Abbildung 5) wurde erstmals von *Inoue* 1969 berichtet.<sup>[10]</sup> Gerade in den letzten Jahren wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Katalysatorforschung erzielt. Die Verwendung von homogenen Cobalt-Komplexen als Katalysatoren, bestehend aus einem Salen-Ligandgerüst mit ionischen Ammoniumsalzen, erzielten dabei die höchsten Aktivitäten.<sup>[47-51]</sup> Im vorherigen Kapitel wurde die Synthese und Strukturen dieser Komplexe dargestellt. Die so hergestellten Komplexe sollten in diesem Teil der Arbeit hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität untersucht werden. Dafür wurden verschiedene Polymerisationen durchgeführt. Durch Variation der Reaktionsparameter Temperatur, Druck, Katalysatorkonzentration und Co-Katalysatorkonzentration wird versucht ein mechanistisches Verständnis für die Copolymerisation zu gewinnen.

#### 3.2.1 Katalytische Aktivität

Die katalytische Aktivität ist eines der wichtigsten Merkmale eines Katalysators. In ersten Experimenten wurden die Salen-Komplexe (**01-07**) hinsichtlich ihrer Aktivität für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid getestet. In vielen Fällen sind derartige Metall-Komplexe für die Copolymerisation von Propylenoxid inaktiv. Es bildet sich lediglich das cyclische Propylencarbonat<sup>[41,80]</sup> oder sie sind nur aktiv für die Polymerisation von Cyclohexenoxid<sup>[81,82]</sup>. Die Abbildungen 92-95 zeigen die verwendeten Salen-Komplexe.

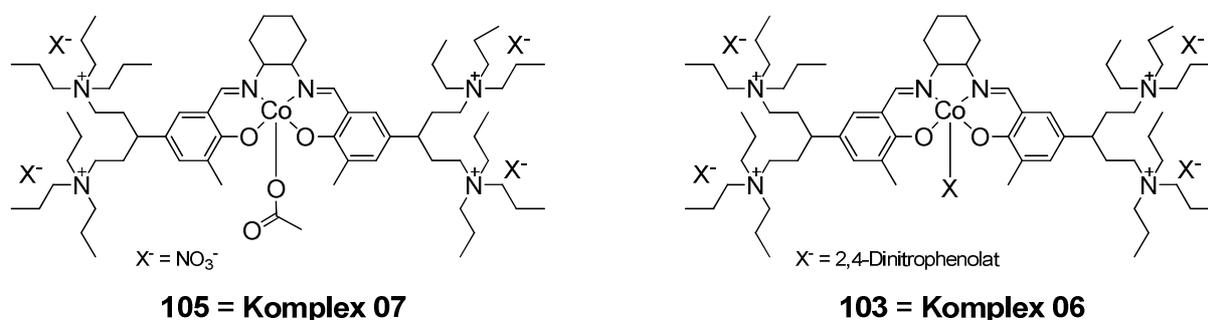
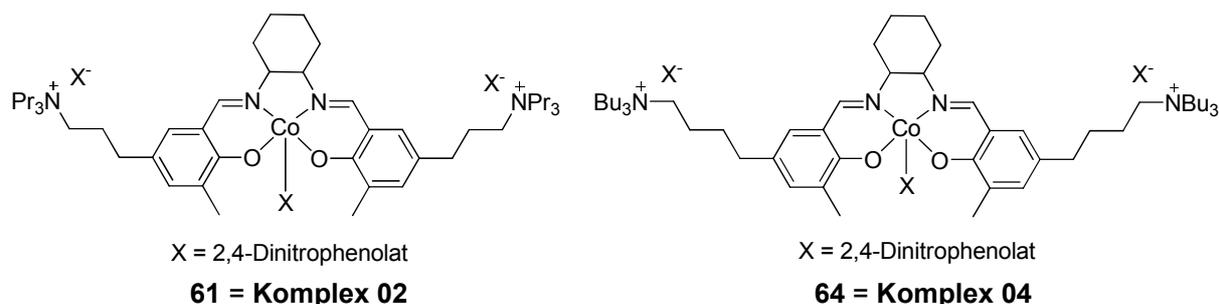
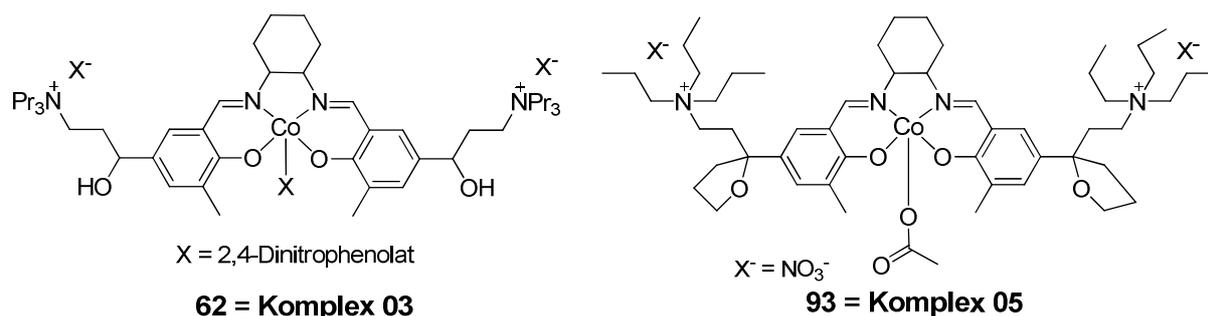


Abb. 92: Salen-Komplexe 07 und 06 mit vier ionischen Gruppen.



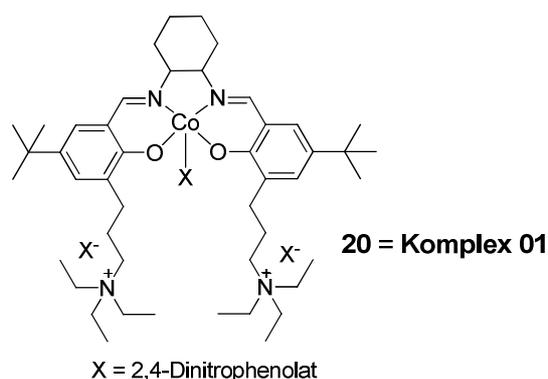
**Abb. 93: Salen-Komplexe 02 und 04 mit zwei ionischen Gruppen und unterschiedlicher Alkylkettenlänge.**

Die Komplexe können in zwei Kategorien eingeteilt werden: Salen-Komplexe mit vier ionischen Gruppen im Ligandsystem (Komplex **07** und **06** in Abbildung 92) und Salen-Komplexe mit zwei ionischen Gruppen im Ligandsystem. Letztere wird weiterhin unterschieden zwischen Salen-Komplexen mit verschiedener Alkylkettenlänge (Komplex **02** und **04** in Abbildung 93) und Salen-Komplexen mit zusätzlichen Heteroatomen an der Alkylkette (Komplex **03** und **05** in Abbildung 94).



**Abb. 94: Salen-Komplexe 03 und 05 mit zusätzlichen Heteroatomen an der Alkylkette.**

Bei einem weiteren Salen-Komplex (Komplex **01** in Abbildung 95) befinden sich die ionischen Gruppen an der Alkylkette in *ortho*-Position am Aromaten. Es wird versucht einen Zusammenhang zwischen Struktur und Aktivität zu generieren.



**Abb. 95: Salen-Komplex 01 mit den ionischen Gruppen in *ortho*-Position.**

Die unterschiedlichen Salen-Komplexe wurden in orientierenden Experimenten unter gleichen Bedingungen für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid getestet. Ein Überblick über die Ergebnisse kann Tabelle 8 entnommen werden.

Komplex **01** zeigt keine Aktivität (Eintrag 1). Die Koordination von Anionen, in axialer Position am Metall, unter Ausbildung eines Metallats könnte eine Erklärung für die Abwesenheit katalytischer Aktivität beinhalten. Diese würden aufgrund der räumlichen Nähe der Kationen stabilisiert. Es wären so keine freien Koordinationsstellen mehr am Metall vorhanden. Versuche zur Aufklärung wurden nicht durchgeführt. Über Komplexe mit zwei ionischen Gruppen an der *ortho*-Position zum Aromaten wurde bisher nicht berichtet. Lediglich Komplexe mit einer Gruppe in dieser Position wurden als aktive Katalysatoren für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid beschrieben.<sup>[59]</sup> Diese besitzen kürzere Seitenketten.

**Tabelle 8: Aktivitäten der unterschiedlichen Salen-Komplexe.**

Eintrag	Komplex	TOF [h <sup>-1</sup> ]	Aktivität [kg <sub>Polymer</sub> /g <sub>Kat</sub> ]	cPC [%]	Mn [g/mol]
1	<b>01</b>	-	-	-	-
2	<b>02</b>	312	0.078	3	19500
3	<b>07</b>	318	0.045	48	14715
4 <sup>b</sup>	<b>07</b>	395	0.057	62	38800
5	<b>05</b>	-	-	-	-
6	<b>06</b>	6	-	100	-
7 <sup>b</sup>	<b>06</b>	-	-	-	-
8 <sup>c</sup>	<b>06</b>	-	-	-	-
9	<b>03</b>	571	0.161	5	30700
10 <sup>c</sup>	<b>03</b>	153	-	99	-
11	<b>04</b>	376	0.095	10	29300
12 <sup>c</sup>	<b>04</b>	97	-	99	-
13 <sup>d</sup>	<b>04</b>	334	-	99	-

Allgemeinen Bedingungen - Kat/PO: 1/6000; T = 55 °C; t = 4 h; p = 8 bar; TEA-OAc = 0.5.

b = Kat/PO: 1/4000; T = 50 °C; t = 2 h; p = 22-24 bar.

c = Kat/PO: 1/25000; T = 75 °C; t = 2.5 h; p = 20 bar.

d = Kat/PO: 1/25000; T = 75 °C, t = 2.5 h; p = 20 bar, TBA-Cl = 0.5.

Die Komplexe **02** und **04** mit zwei ionischen Gruppen zeigen Aktivitäten für die Copolymerisation mit Propylenoxid. Die Länge der Alkylkette hat kaum Einfluss auf das Aktivitätsverhalten des Katalysators. Die Aktivitäten von Katalysator **02** (Eintrag 2) und Katalysator **04** (Eintrag 11) unterscheiden sich nur geringfügig.

Die Einführung von funktionellen Gruppen an der Alkylkette hat einen positiven Einfluss auf die katalytische Wirkung. Der Salen-Komplex **03** erreicht die höchste Produktivität mit  $0.161 \text{ kg}_{\text{Pol}}/\text{g}_{\text{Kat}}$ . Er trägt an der Alkylkette eine Hydroxyfunktion.

Komplex **05** dagegen zeigt keine Aktivität für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid (Eintrag 5). Dieser Salen-Komplex hat einen Furanyl-Ring an der Alkylkette. Komplex **05** ist nur gering löslich in Propylenoxid. Das kann auf die Nitrat-Anionen zurückgeführt werden. Die geringe Aktivität geht vermutlich mit der kleineren Dissoziation einher.

Die Salen-Komplexe **06** und **07** haben vier ionische Gruppen im Ligandsystem. Es wurde erwähnt, dass diese Komplexe die höchsten Aktivitäten bei der Copolymerisation aufweisen würden.

Aus Veröffentlichungen von Lee ist bekannt, dass Salen-Komplexe mit vier ionischen Gruppen bisher die höchsten Aktivitäten bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid zeigen.<sup>[48]</sup> Die Aktivität von Komplex **07** (Eintrag 03) ist niedriger als die mit den Katalysatoren **02**, **03** und **04** erhaltenen Aktivitäten. Der Komplex **06** zeigt überhaupt keine Aktivität bei der Copolymerisation (Eintrag 6). Dieses Ergebnis ist überraschend.

Eine Möglichkeit könnte eine hohe Empfindlichkeit der Salen-Komplexe gegenüber Verunreinigungen sein. Daraufhin wurden Versuche mit hochreinem Propylenoxid durchgeführt. Die Aktivität von Katalysator **07** konnte nur geringfügig gesteigert werden (Eintrag 4). Komplex **06** war auch unter diesen Bedingungen inaktiv (Eintrag 7 und 8). Die Salen-Komplexe **06** und **07** haben eine ähnliche Struktur. Sie unterscheiden sich durch das Gegenion (**06** = 2,4-DNP und **07** = Nitrat).

Die niedrige Aktivität lässt sich somit nicht auf eine Empfindlichkeit zurückführen. Ebenso ist die Anwesenheit von vier ionischen Gruppen nicht essentiell. Die Gründe für die von Lee erhaltene hohe Aktivität scheinen komplexer.

Die Katalysatoren **03** und **04** wurden zusätzlich an der TU München in der Arbeitsgruppe von Professor Rieger getestet (Eintrag 10, 12 und 13). Auch hier wurde hochreines Propylenoxid verwendet. Die Polymerisationsbedingungen wurden denen der Arbeitsgruppe von Lee angepasst (Tabelle 8: Anmerkung c), das heißt bei

75 °C getestet. In allen Versuchen wurde das cyclische Propylencarbonat erhalten. Reaktionstemperaturen von 75 °C begünstigen die Bildung von cyclischen Propylencarbonat. Die Aktivierungsenergie für die Bildung des cyclischen Propylencarbonats liegt höher als die des Polypropylencarbonats. Daher wirken sich Temperaturerhöhungen positiv auf die Bildung von cyclischem Carbonat aus. Es wurde festgestellt, dass die Zugabe von Co-Katalysator die Aktivität erhöht. Durch Verwendung von 0.5 Äquivalent Tetrabutylammoniumchlorid konnte der TOF-Wert um das dreifache gesteigert werden (Eintrag 13). Aber auch hier konnte kein Kettenwachstum festgestellt werden. Das Hauptprodukt war weiterhin Propylencarbonat.

### 3.2.2 Reaktionskinetik

Das Verhalten der Katalysatoren **02** und **04** bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid wurde genauer untersucht. Dabei ist ein wichtiger Punkt die Reaktionskinetik. Die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Katalysatorkonzentration bzw. Co-Katalysatorkonzentration wurde untersucht. Dadurch können wichtige Erkenntnisse über den Reaktionsablauf erhalten werden. Dafür wurden verschiedene Polymerisationsreihen durchgeführt. Es wurde untersucht wie Reaktionszeit, Katalysator- und Co-Katalysatorkonzentration das Resultat beeinflussen.

#### 3.2.2.1 Konzentrationsabhängigkeit von Katalysator 04

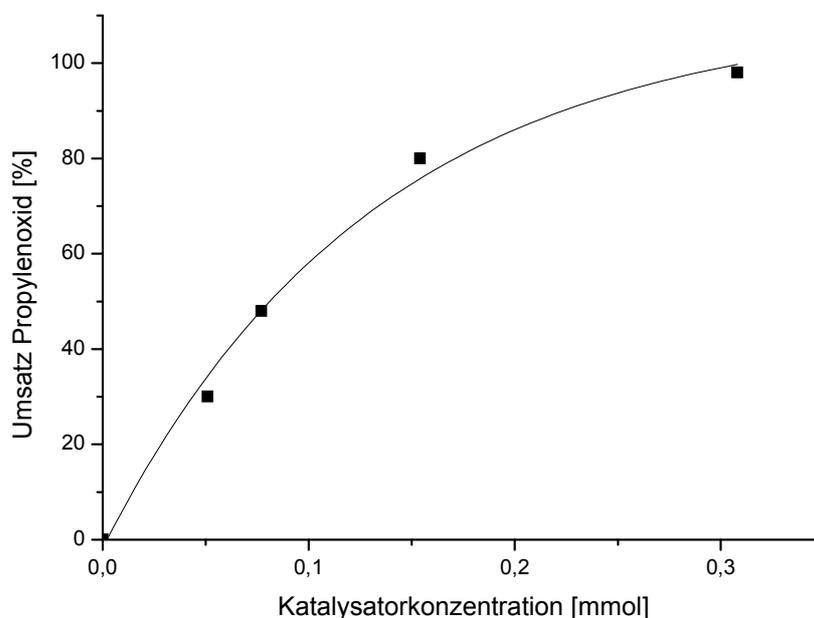
Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde in einem angepassten Versuchsaufbau über die Kohlenstoffdioxid-Aufnahme ermittelt.

**Tabelle 9: Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Kat 04.**

Katalysator	0.051, 0.077, 0.154, 0.308 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc (2.0 Äq)
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	4 h
Reaktionsdruck	8 bar

Die Konzentration von Katalysator **04** wurde von 0.051 bis 0.308 mmol variiert. Die genauen Reaktionsbedingungen können Tabelle 9 entnommen werden. Das Verhältnis von Katalysator zu Co-Katalysator wurde konstant gehalten. Der CO<sub>2</sub>-Verbrauch und der Umsatz wurden genauer betrachtet.

Abbildung 96 zeigt die beobachtete Abhängigkeit des Propylenoxid-Umsatzes von der Katalysatorkonzentration. Offensichtlich nimmt der Umsatz mit der Katalysatorkonzentration weniger als linear zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird mit steigendem Umsatz kleiner. Dies deutet auf eine Abhängigkeit erster Ordnung von der Propylenoxidkonzentration hin. Der Verlauf lässt eine exponentielle Abnahme der Geschwindigkeit vermuten.

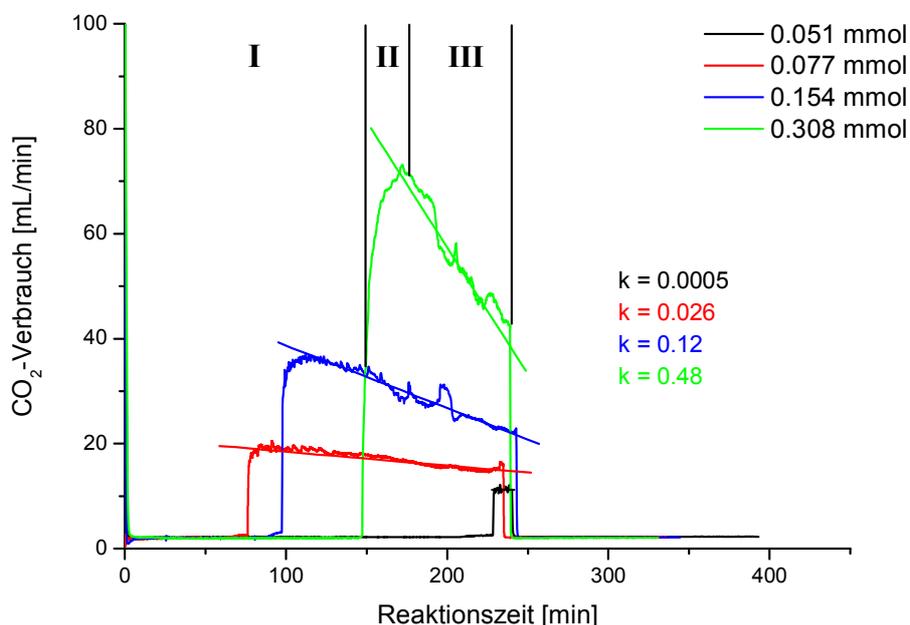


**Abb. 96: PO-Umsatz in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration.**

Bei der höchsten Katalysatorkonzentration (Umsatz 98%) fiel der Kohlenstoffdioxidverbrauch zum Ende der Reaktion schon deutlich ab.

Eine genauere Betrachtung zeigt eine höhere Komplexität, dargestellt in Abbildung 97. Die katalytische Reaktion hat eine Induktionszeit (I) und die Rate des Kohlenstoffdioxid-Verbrauchs scheint nach einer Startphase (II) ungefähr linear mit der Reaktionszeit abzunehmen. Die Steigung der letzten Phase (III) sinkt offensichtlich mit der Verdünnung des Katalysators. Aus dem Verlauf kann in

Phase III die Geschwindigkeitskonstante  $k$  für die Copolymerisation entnommen werden.



**Abb. 97:** Darstellung des CO<sub>2</sub>-Verbrauchs mit den unterschiedlichen Phasen während der Copolymerisation.

So kann bei der Verwendung von einer Katalysatorkonzentration von 0.077 mmol ein annähernd konstanter CO<sub>2</sub>-Verbrauch während der gesamten Reaktion beobachtet werden. Der Propylenoxid-Umsatz von 48% wird dann nach vier Stunden erreicht.

**Tabelle 10:** Überblick über die Induktionszeiten.

Eintrag	Katalysatorkonzentration [mmol]	Co-Katalysatorkonzentration [mmol]	Induktionszeit [min]
1	0.308	0.616	150
2	0.154	0.308	100
3	0.077	0.154	75
4	0.051	0.102	225

Ebenfalls sind in Abbildung 97 die teilweise langen Induktionszeiten zu erkennen. Mit steigender Co-Katalysatorkonzentration nimmt die Induktionszeit zu. Die genauen Werte können Tabelle 10 entnommen werden. Bei der höchsten Katalysatorkonzentration und somit auch Co-Katalysatorkonzentration beträgt die

Induktionszeit 150 min. Der Wert mit der niedrigsten Co-Katalysatorkonzentration fällt aus der Reihe. Hier liegt die sichtbare Induktionszeit bei 225 Minuten.

Bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid ist die Reaktionsgeschwindigkeit möglicherweise abhängig von der jeweiligen Monomerkonzentration, der Katalysatorkonzentration und der Co-Katalysatorkonzentration. Allgemein kann folgendes Geschwindigkeitsgesetz aufgestellt werden.<sup>[83]</sup>

$$v = k \cdot [PO]^a \cdot [Kat]^b \cdot [Co - Kat]^c \cdot [CO_2]^d \quad 01$$

Durch Verwendung eines massflow-Meter, welches kontinuierlich das verbrauchte Kohlenstoffdioxid nachliefert (semi-batch Verfahren), ist die Konzentration an Kohlenstoffdioxid während der gesamten Reaktion konstant, das heißt  $[CO_2]^d = k$ . Um die Reaktionsordnung des Katalysators bestimmen zu können, wird die Konzentration der anderen Komponenten konstant gehalten.

Für die Bestimmung der Reaktionsordnung des Katalysators wurde eine weitere Polymerisationsreihe durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

**Tabelle 11: Polymerisationsbedingungen für die Bestimmung der Reaktionsordnung.**

Katalysator	0.051, 0.077, 0.154, 0.308 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc; 0.039 mmol
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	4 h
Reaktionsdruck	8 bar

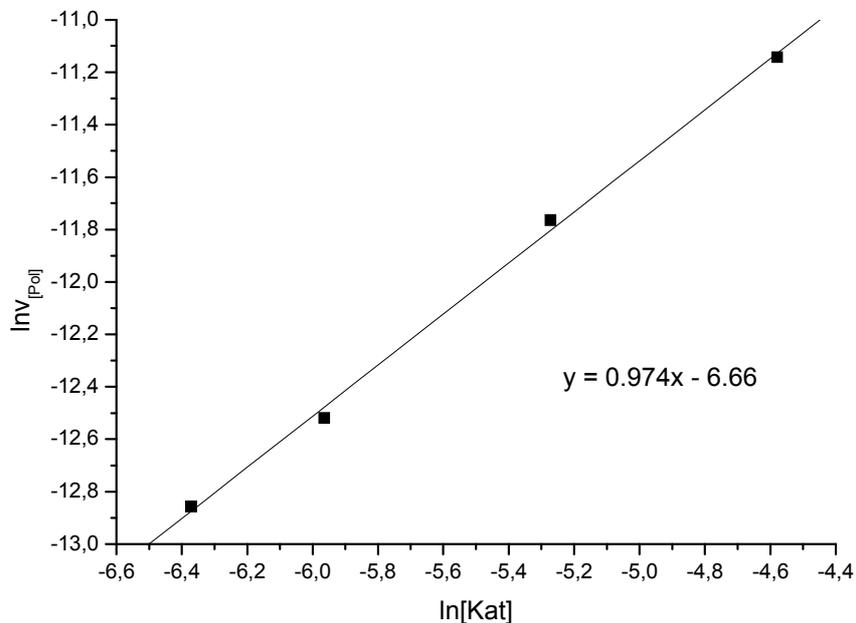
Es wurde die Katalysatorkonzentration variiert, die Konzentration des Co-Katalysators blieb bei jeder Reaktion konstant.

Somit ergibt sich für die experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung für den Katalysator folgende Gesetzmäßigkeit, unter der Annahme dass keine Desaktivierung erfolgt ( $\Delta PPC$  linear über t).

$$v = \frac{d[PPC]}{dt} = k_{ac} \cdot [Kat]^b \quad 02$$

$$\ln(v) = b \cdot \ln([Kat]) + \ln(k_{ac}) \quad 03$$

Durch doppelt logarithmische Auftragung der Reaktionsgeschwindigkeit gegen die Katalysatorkonzentration sollte sich eine lineare Abhängigkeit ergeben, deren Steigung die Reaktionsordnung des Katalysators ist. Dies ist in Abbildung 98 dargestellt.



**Abb. 98: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration bei gleichbleibender Co-Kat Menge.**

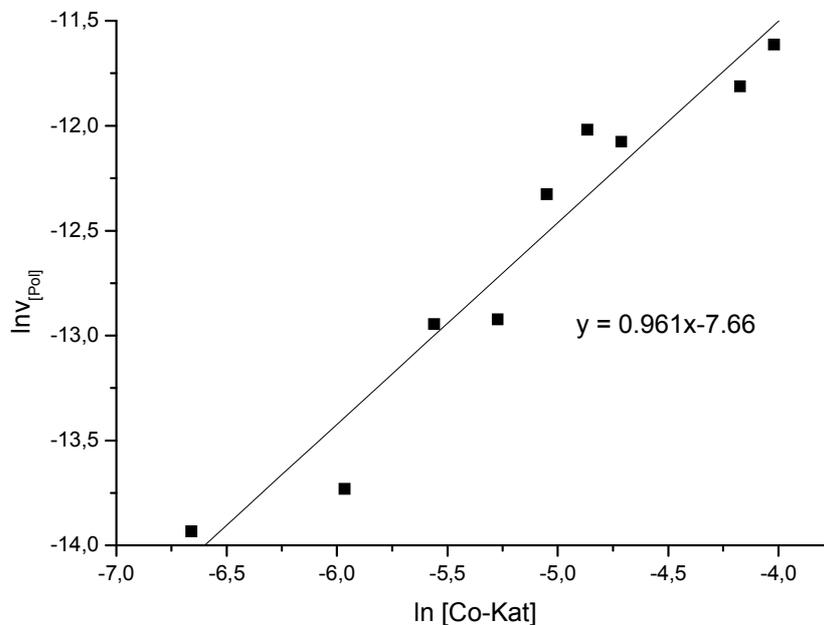
Bei dieser Bestimmung ergibt sich eine Reaktionsordnung für den Katalysator von 1 (die Steigung der Gerade beträgt 0,97). Dies ist ein unerwarteter Wert und zeigt, dass der ablaufende Mechanismus bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung ionischer Cobalt-Salen Katalysatoren anders ist als für Chrom-Komplexe<sup>[42]</sup>.

Die Reaktionsordnung des Co-Katalysators wird entlang einer ähnlichen Analyse bestimmt. Für die experimentelle Bestimmung der Reaktionsordnung des Co-Katalysators ergibt sich die analoge Gesetzmäßigkeit.

$$v = \frac{d[PPC]}{dt} = k_{ab} \cdot [Co - Kat]^c \quad 04$$

$$\ln(v) = c \cdot \ln([Co - Kat]) + \ln(k_{ab}) \quad 05$$

Die Reaktionsbedingungen sind die gleichen, wie bei der Bestimmung für die Reaktionsordnung des Katalysators (Tabelle 11). Hier wurde allerdings bei konstanter Katalysatorkonzentration (0.077 mmol) die Co-Katalysatorkonzentration (0.039 – 0.54 mmol) variiert. Das Ergebnis der doppelt logarithmischen Auftragung ist in Abbildung 99 dargestellt.



**Abb. 99: Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.**

Die Reaktionsordnung bezüglich des Co-Katalysators beträgt auch annähernd 1. Die Steigung der Gerade ist 0.96. Insgesamt ergibt sich somit folgendes Geschwindigkeitsgesetz.

$$v = \frac{d[PPC]}{dt} = k \cdot [PO]^a \cdot [Kat]^1 \cdot [Co - Kat]^1 \cdot [CO_2]^d \quad 06$$

### 3.2.2.2 Untersuchungen mit Katalysator 02

In diesem Abschnitt werden die Bestimmung der Reaktionsordnung von Propylenoxid und die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante erläutert. Die Reaktionsbedingungen können Tabelle 12 entnommen werden.

Die Katalysatoren **02** und **04** unterscheiden sich in ihrem Reaktionsverhalten nicht. Die Katalysatorstruktur ist auch ähnlich. Katalysator **04** hat eine um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe längere Alkylkette. Die Aktivitäten der beiden Katalysatoren waren ebenfalls ähnlich (**02** = 0.078 kg<sub>Pol</sub>/g<sub>Kat</sub> und **04** = 0.095 kg<sub>Pol</sub>/g<sub>Kat</sub>).

**Tabelle 12: Polymerisationsbedingungen für die Bestimmung der Reaktionsordnung.**

Katalysator	<b>02</b> , 0.077 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc; 0.039 mmol
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 h
Reaktionsdruck	8 bar

In Kapitel 3.2.2.1 konnte gezeigt werden (Abbildung 96), dass der CO<sub>2</sub>-Verbrauch während der Reaktion nicht konstant ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit sinkt linear im Laufe der Polymerisation. Dies steht in Einklang mit einer exponentiellen Abnahme der Propylenoxid-Konzentration mit dem Umsatz. Für die Geschwindigkeit des Propylenoxidsverbrauchs nach einer Reaktion 1. Ordnung gilt:

$$\frac{d[PO]}{dt} = -k[PO] \quad \mathbf{07}$$

Die Lösung der Gleichung **07** lautet:

$$\ln\left(\frac{[PO]}{[PO]_0}\right) = -k \cdot t \quad \mathbf{08}$$

bzw.:

$$[PO] = [PO]_0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

09

Dabei ist die Konzentration von Propylenoxid zu Beginn der Reaktion  $[PO]_0$  und zu einem beliebigen Zeitpunkt  $[PO]$ . Wird nun  $\ln([PO]/[PO]_0)$  gegen die Zeit aufgetragen, wird bei einer Reaktion 1. Ordnung ein linearer Verlauf erhalten, dessen Steigung  $k$  ist.<sup>[83]</sup> Bei einer Reaktion 1. Ordnung ist diese Steigung somit negativ. Abbildung 100 zeigt die Auftragung. Die Reaktion bezüglich der Verbrauchsgeschwindigkeit von Propylenoxid folgt einer Reaktion 1. Ordnung. Die Gerade hat eine negative Steigung ( $k = -0.000012$ ). Dies bestätigt die erhaltenen Ergebnisse bei Verwendung von Katalysator **04**. Dort folgt aus den Verbrauchskurven des Kohlenstoffdioxids:

$$v = \frac{d_{CO_2}}{dt} = k[PO]^1$$

10

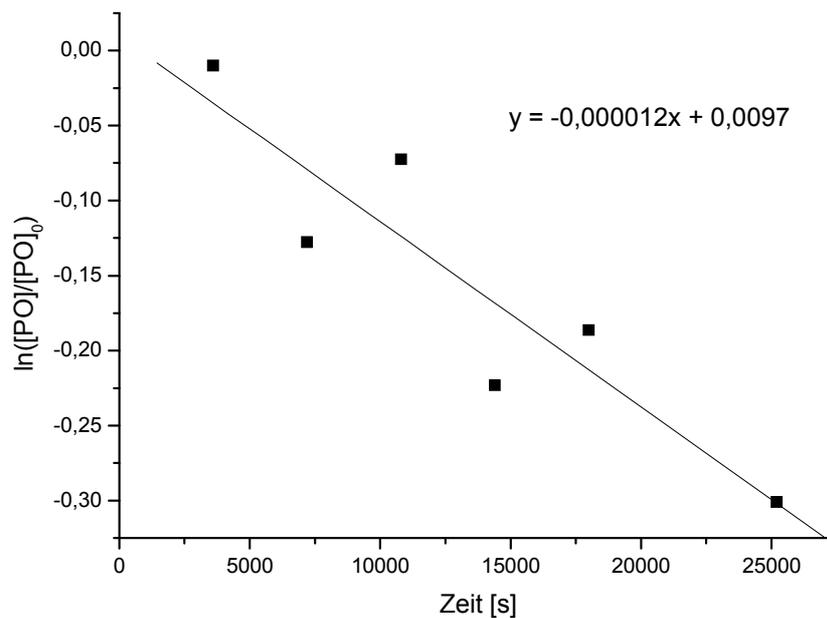


Abb. 100: Bestimmung von  $k$  einer Reaktion 1. Ordnung.

Die Konzentration der Reaktanden (in diesem Fall Propylenoxid) bei einer Reaktion 1. Ordnung nimmt exponentiell ab (siehe Gleichung **09**). Demnach ergibt sich folgende Ergänzung für das im vorherigen Kapitel aufgestellte Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = \frac{d[PPC]}{dt} = k \cdot [PO]^l \cdot [Kat]^1 \cdot [Co - Kat]^1 \cdot [CO_2]^d$$

11

Die Ordnung in Kohlenstoffdioxid wurde noch nicht untersucht.

### 3.2.2.3 Polymerisationsmechanismus

Unter Zuhilfenahme der Ergebnisse aus den beiden vorherigen Kapiteln, könnte ein kinetisches Modell für die Katalyse postuliert werden. In Abbildung 101 ist der verwendete Katalysator dargestellt. Bei der näheren Beschreibung der einzelnen Reaktionsschritte wird die vereinfachte Darstellung verwendet. Als Co-Katalysator für diese Betrachtungen wurde Tetraethylammoniumacetat verwendet (vereinfacht Acetat). Das postulierte Modell besteht aus mehreren Schritten.

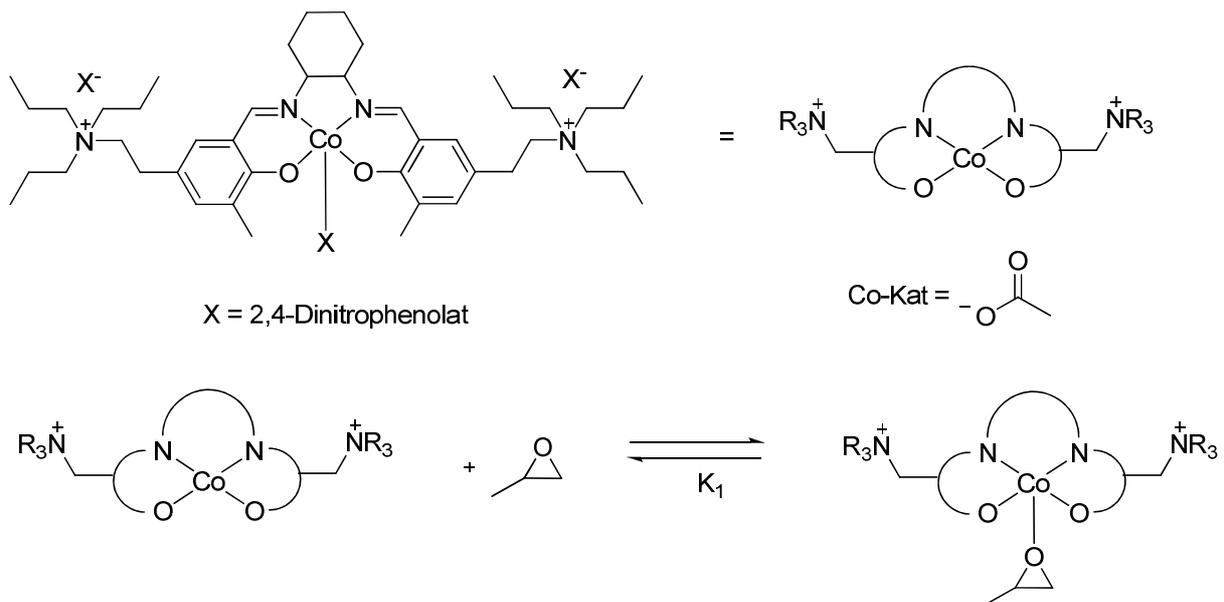


Abb. 101: 1. Reaktionsschritt: Koordination des Propylenoxids.

Im ersten Reaktionsschritt kommt es zur Koordination des Propylenoxids an das Metallzentrum des Katalysators. Propylenoxid ist ein schwach koordinierendes Molekül, daher verläuft die Dekoordination auch leicht, so dass ein Gleichgewicht mit der dazugehörigen Geschwindigkeitskonstante  $K_1$  vorgeschlagen wird. Ebenfalls kann die Koordination des Co-Katalysators (in diesem Fall Acetat) an das Metallzentrum des Katalysators erfolgen. Diese Reaktion ist in Abbildung 102 grafisch dargestellt. Auch bei dieser Reaktion liegt ein Gleichgewicht vor. Die

Geschwindigkeitskonstante  $K_2$  ist abhängig von den Koordinationseigenschaften des Co-Katalysators.

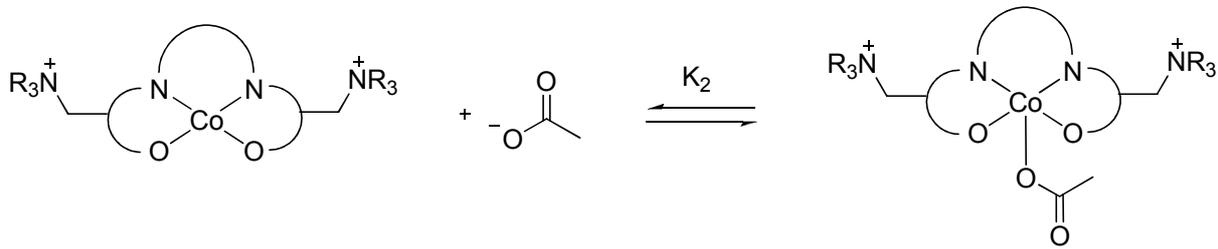


Abb. 102: Koordination des Co-Katalysators an den Katalysator.

Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt erfolgt die Öffnung des an den Katalysator koordinierten Propylenoxids durch ein Nucleophil (Abbildung 103). In diesem Fall ist der Co-Katalysator dargestellt, auch das Dinitrophenolat des Komplexes ist befähigt den Epoxidring zu öffnen.

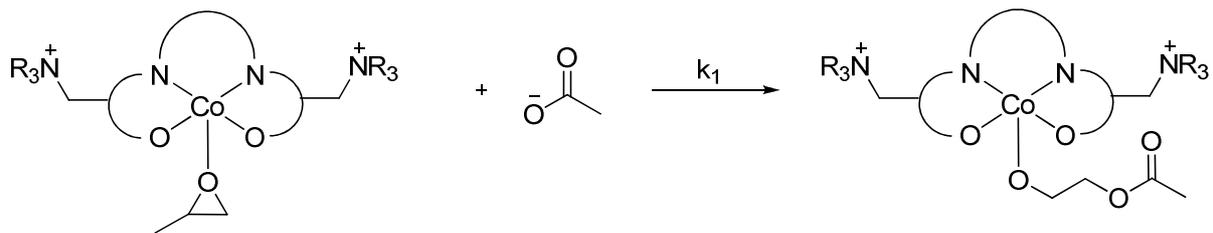
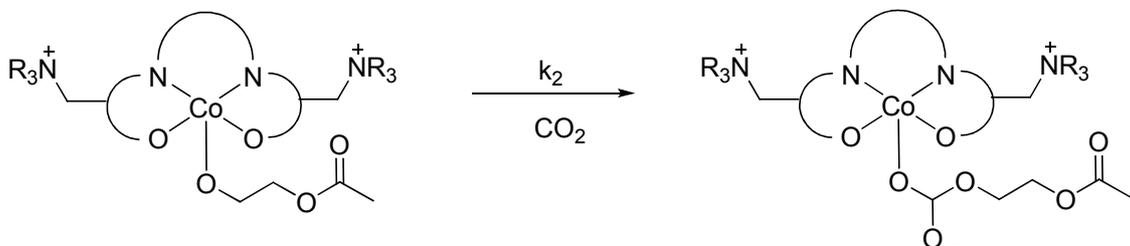


Abb. 103: Öffnung des Epoxids durch Acetat.

Die anschließenden Reaktionsschritte sind in Abbildung 104 dargestellt. Nach Öffnung des Epoxids erfolgt die Insertion des Kohlenstoffdioxids. Anschließend dissoziiert die Polymerkette ab und es liegen der Katalysatorkomplex und der „Co-Katalysator“ wieder frei vor.



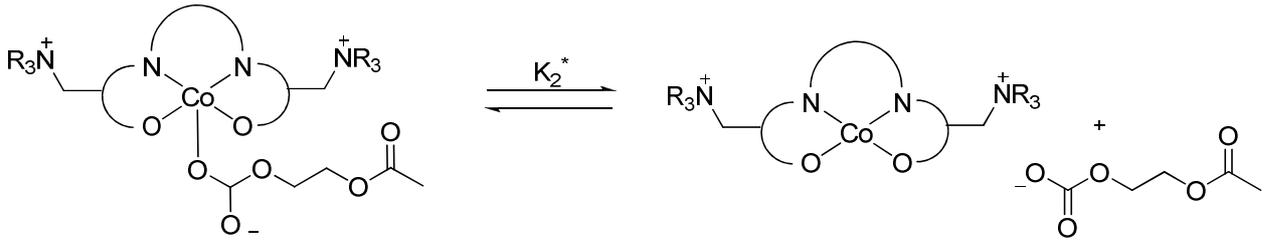


Abb. 104: Insertion des Kohlenstoffdioxids und anschließende Abspaltung des Polymers.

Unter der Annahme, dass die Öffnung des Epoxids durch den Co-Katalysator (Abbildung 103) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist ergibt sich folgende Kinetik:

$$\frac{d_{CO_2}}{dt} = k_1 \cdot [Kat]^1 - PO \cdot [CoKat]^1 \quad 12$$

Für den Katalysatorkomplex mit koordiniertem Propylenoxid ergibt sich aus Abbildung 101 folgende Gleichung:

$$K_1 = \frac{[Kat] \cdot [PO]}{[Kat - PO]} \quad 13$$

Gleichung 13 kann folgendermaßen umgestellt werden:

$$[Kat - PO] = \frac{1}{K_1} \cdot [Kat] \cdot [PO] \quad 14$$

Wird Gleichung 14 in Gleichung 12 eingesetzt ergibt sich für die Bildungsgeschwindigkeit des Polymers:

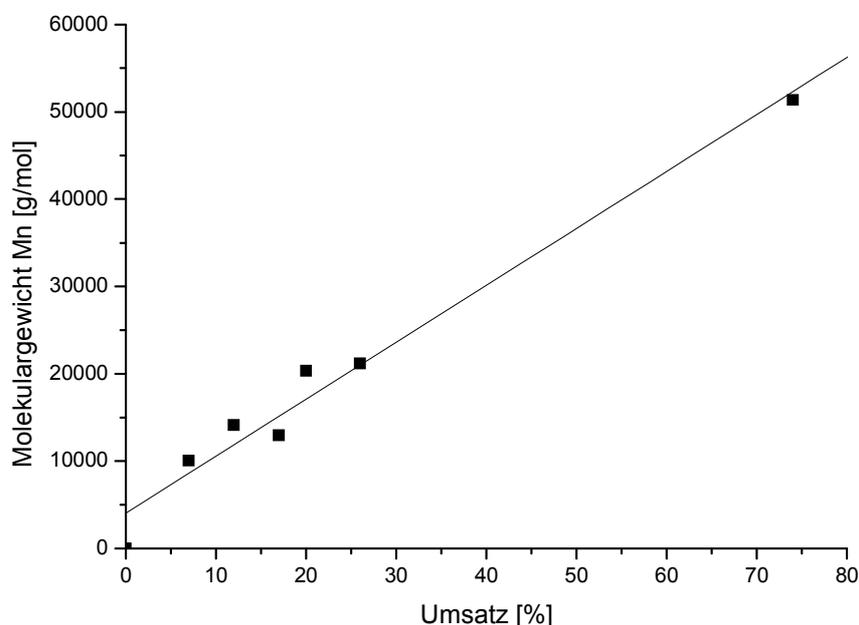
$$\frac{d_{Pol}}{dt} = k_1 \cdot [Kat]^1 \cdot [PO]^1 \cdot [CoKat]^1 \quad 15$$

Dieses Ergebnis steht im Einklang mit denen in den Abschnitten 3.2.2 ermittelten experimentellen Daten. Die Induktionszeit lässt sich auf Basis der Gleichgewichtskonstante  $K_2$  und  $K_2^*$  erklären. Die Lage dieses Gleichgewichtes bestimmt die Konzentration an Katalysator (fünffach-koordiniert). Mit zunehmender Reaktionszeit bzw. Umsatz wird nach und nach das Nucleophil zu einem Polymerkettenende umgesetzt. Somit verschiebt sich die Lage von  $K_2$  bis  $K_2^*$  erreicht

wird. Entsprechend ist die Startphase auch länger bei erhöhter Nucleophilkonzentration. Wenn alle Nucleophil-Moleküle Kettenenden geworden sind, ist die Reaktionsgeschwindigkeit nur noch von der Propylenoxidkonzentration abhängig. Dies steht in Einklang mit dem erhaltenen linearen Kohlenstoffdioxid-Verbrauch (Abbildung 96). Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit ist somit, wie beobachtet, linear von der Katalysatorkonzentration und Co-Katalysatorkonzentration abhängig.

### 3.2.3 Molekulargewichtsregulierung

Die Eigenschaften von Polymeren sind vom Molekulargewicht abhängig. So ist es für einige Anwendungen oder auch Weiterverwendungen wünschenswert, ein niedriges Molekulargewicht zu haben, wohingegen für andere Gebiete ein hohes Molekulargewicht von Vorteil ist. Gelingt es die Reaktionsparameter bei der Polymerisation so einzustellen, dass ein bestimmtes/gewolltes Molekulargewicht erhalten werden kann, ist dies von hoher Bedeutung.



**Abb. 105: Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Umsatz.**

Bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung von Salen-Komplexen als Katalysatoren handelt es sich in der Regel um eine

lebende Polymerisation. Das Molekulargewicht wächst linear mit dem Umsatz an Propylenoxid.<sup>[84]</sup> Dieser Trend lässt sich in Abbildung 105 erkennen.

Die Abbildung zeigt die Auftragung des Molekulargewichtes in Abhängigkeit vom Umsatz. Es ist eine annähernd lineare Abhängigkeit zu erkennen. Diese lineare Abhängigkeit ist nicht unbedingt von Vorteil. Wenn niedrige Molekulargewichte gewünscht sind, geht dies immer mit einem niedrigen Umsatz einher. Wünschenswert wäre es bei hohen Umsätzen niedrige Molmassen erreichen zu können. Das kann durch Zugabe von sogenannten Startern bzw. Reglern erfolgen.<sup>[85]</sup> Im vorherigen Teil über die Reaktionskinetik wurde der Einfluss des Co-Katalysators bei der Verwendung von ionischen Salen-Komplexen deutlich. Durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration stieg die Aktivität, aber auch die Induktionszeit. Im nachfolgenden Kapitel wird der Einfluss des Co-Katalysators auf die Eigenschaften der Copolymere mit den Katalysatoren **02** und **04** genauer untersucht. Die Verwendung als Starter bzw. Regler stand bei den Untersuchungen im Vordergrund. Zentral war die Fragestellung, ob es möglich ist, durch den Co-Katalysator eine Molekulargewichtskontrolle zu erreichen.

### 3.2.3.1 Einfluss des Co-Katalysators

#### 3.2.3.1.1 Verwendung von Katalysator 02

Es wurden verschiedene Polymerisationsreihen durchgeführt. Dabei wurden unterschiedliche Co-Katalysatoren getestet und die Co-Katalysatorkonzentration variiert. Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse der Polymerisationen mit unterschiedlichen Co-Katalysatoren.

Tabelle 13. Ergebnisse unter Verwendung verschiedener Co-Katalysatoren.

Eintrag	Co-Kat	Co-Kat-Verhältnis	TOF [h <sup>-1</sup> ]	cPC [%]	Mn [g/mol]
1	TEA-OAc	0.5	303	3	20400
2	Et <sub>4</sub> N-DNP	0.5	116	5	13400
3	DMAP	0.5	233	6	22100
4	TBA-Cl	0.5	406	6	25700

Kat = 0.077 mmol ; PO = 462 mmol; T = 55 °C; p = 8 bar; t = 4 h.

Co-Katalysatoren haben bei der Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid unter Verwendung von Salen-Komplexen als Katalysatoren die Aufgabe, das Epoxid zu öffnen und ein Kettenende zu bilden.

Die höchste Aktivität wurde mit Tetrabutylammoniumchlorid als Co-Katalysator (Eintrag 4), gefolgt von Tetraethylammoniumacetat (Eintrag 1), erhalten. Chlorid ist im Allgemeinen ein schwächeres Nucleophil als das Acetation. DMAP ist eine organische Base dessen Nucleophilie weniger ausgeprägt ist. Unter Verwendung von DMAP als Co-Katalysator konnte nur ein TOF-Wert von  $233 \text{ h}^{-1}$  (Eintrag 3) erreicht werden. Das Tetraethylammoniumdinitrophenolat zeigte die niedrigste Aktivität (Eintrag 2). Phenolate sind im Allgemeinen sehr gute Nucleophile. Aufgrund der zwei Nitro-Gruppen in der 2- und 4-Position am Aromaten wird die Nucleophilie herabgesetzt. Stärkere Basen bzw. Nucleophile binden stärker an das Cobalt-Metallzentrum. Daher erfolgt die Koordination des Propylenoxids langsamer.

Als bester Co-Katalysator eignet sich insgesamt das Tetraethylammoniumacetat. Es bindet stärker an das Cobalt-Metallzentrum, wodurch somit eine stärkere Aktivierung des Propylenoxids notwendig ist. TBA-Cl dagegen ist stark hygroskopisch, was die Handhabung erschwert. Für die nächsten Untersuchungen wurde ausschließlich Tetraethylammoniumacetat als Co-Katalysator verwendet.

Die Versuchsbedingungen für die nachfolgende Polymerisationsreihe sind in Tabelle 14 aufgelistet. Es wurde der Einfluss der Co-Katalysatorkonzentration auf die Produkteigenschaften untersucht. Die Konzentrationsabhängigkeit ergab sich bereits in Kapitel 3.2.2.2 bei der Bestimmung der Reaktionsordnung des Co-Katalysators.

**Tabelle 14: Polymerisationsbedingungen für die Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.**

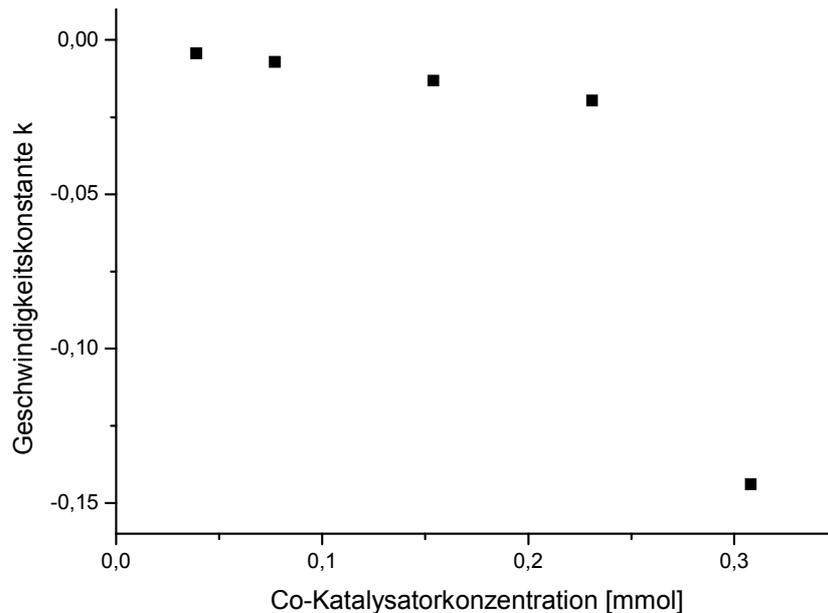
Katalysator	0.077 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc; 0.039 – 0.308 mmol
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	4 h
Reaktionsdruck	8 bar

Es wurde die Co-Katalysatorkonzentration variiert. Die Katalysatorkonzentration, Reaktionszeit und Temperatur blieben konstant. Abbildung 106 zeigt die Darstellung der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in Abhängigkeit von der

Co-Katalysatorkonzentration. Die Geschwindigkeitskonstanten ergeben sich aus dem Verbrauch des Kohlenstoffdioxids für den folgende Beziehung gilt:

$$v = \frac{d_{CO_2}}{dt} = k[PO]^1$$

16



**Abb. 106: Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.**

Eine Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration führt zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dies steht in Einklang mit dem in Kapitel 3.2.2.3 ermittelten Geschwindigkeitsgesetz. Die höchste Reaktionsgeschwindigkeit konnte bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.308 mmol erhalten werden. Durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration steigt ebenfalls die Induktionszeit. Die Werte können Tabelle 15 entnommen werden. Bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.308 mmol steigt die Induktionszeit bis auf 150 Minuten an. Dies ist auf die langsame Bildung der Kettenenden zurückzuführen. Ist die Induktionszeit beendet und die Reaktion gestartet, ist der CO<sub>2</sub>-Verbrauch bei steigender Co-Katalysatorkonzentration erhöht. In Tabelle 15 sind ebenfalls die Anteile an cyclischem Propylencarbonat aufgeführt. Die Co-Katalysatorkonzentration hat keinen Einfluss auf den Anteil an cyclischem Nebenprodukt. Bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.308 mmol (Eintrag 5) liegt der Anteil an cyclischem Carbonat bei niedrigen 4%.

Tabelle 15: Überblick über die erhaltenen Induktionszeiten.

Eintrag	Co-Kat-Konzentration [mmol]	cPC [%]	Induktionszeit [min]
1	0.039	3	0
2	0.077	3	20
3	0.154	5	30
4	0.231	6	60
5	0.308	4	150

Kat/PO: 1/6000; Co-Kat: TEA-OAc\*4H<sub>2</sub>O; T = 55 °C; p = 8 bar; t = 4 h.

Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den nicht ionischen Chrom-Salen-Komplexen. Wird unter Verwendung dieser Komplexe die Co-Katalysatorkonzentration auf mehr als 1.0 Äquivalent erhöht, konnte kein Polymer mehr erhalten werden. Es bildet sich lediglich cyclisches Propylencarbonat.<sup>[86]</sup>

Katalysator **02** ist demnach in der Lage relativ selektiv Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid zu Polypropylencarbonat zu polymerisieren. Durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration kann die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor fünf gesteigert werden ohne höhere Anteile an cyclischem Carbonat zu erhalten. Die ionischen Gruppen in der Nähe zum Metallzentrum tragen mutmaßlich zur Stabilität der Polymerkette bei. Arbeiten von *Lu* bestätigten diese Aussagen. Durch die ionischen Gruppen im Ligandsystem werden die Kettenenden stabilisiert und das „backbiting“ vermindert.<sup>[59]</sup>

Tabelle 16: Ergebnisse mit Katalysator 02.

Eintrag	Co-Katalysatorkonzentration	Umsatz PO	Mn	Mw
	[mmol]	[%]	[g/mol]	[g/mol]
1 <sup>a</sup>	0.039	20	20400	23200
2 <sup>a</sup>	0.077	33	24800	29100
3 <sup>a</sup>	0.154	43	28300	33200
4 <sup>a</sup>	0.231	35	13500	15800
5 <sup>b</sup>	0.308	36	18700	21100

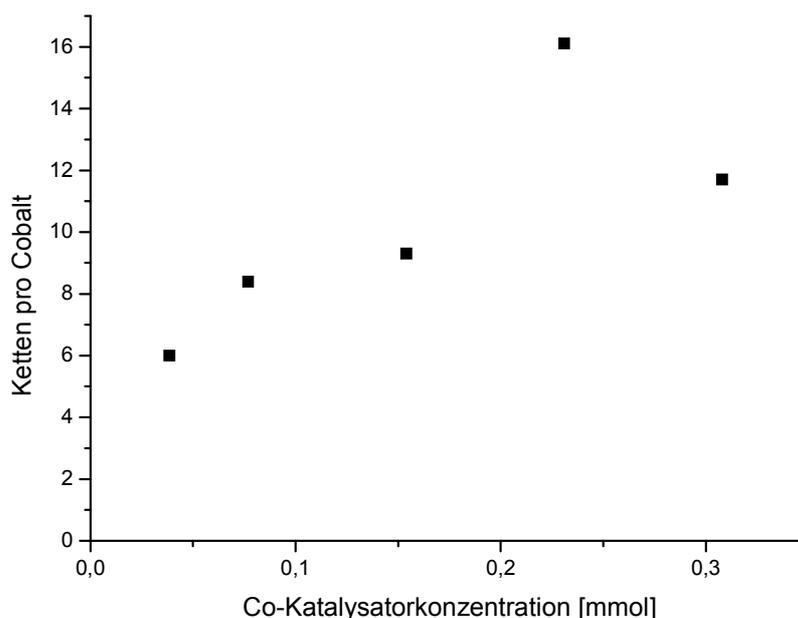
a: GPC-Messung mit CHCl<sub>3</sub> als Lösungsmittel gegen PS  
 b: GPC-Messung mit THF als Lösungsmittel gegen PS

Auch die Abhängigkeit der Molmasse der erhaltenen Polymere von der Co-Katalysatorkonzentration wurde betrachtet. In Tabelle 16 sind die Molekulargewichte

mit den zugehörigen Umsätzen und Co-Katalysatorkonzentrationen dargestellt. Das Molekulargewicht steigt nicht linear mit dem Umsatz an Propylenoxid.

Bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.077 mmol liegt es bei ca. 25000 g/mol, hingegen bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.231 mmol sinkt es auf ca. 13000 g/mol ab. Beide Reaktionen erreichten annähernd den gleichen Umsatz (rund 35%). Das Molekulargewicht sinkt mit steigender Co-Katalysatorkonzentration. Eine Steuerung des Molekulargewichtes scheint damit möglich. Das Molekulargewicht aus Eintrag 5 würde demnach aus der Reihe fallen. Hier wurde zur Molekulargewichtsbestimmung ein neues GPC-Gerät verwendet. Dieses benutzt als Lösungsmittel Tetrahydrofuran. Dies könnte eine mögliche Erklärung für den Wert sein.

Laut dem im Abschnitt 3.2.2.3 aufgestellten Mechanismus erhöht die Co-Katalysatorkonzentration die Anzahl an Kettenenden während der Polymerisation. Abbildung 107 zeigt den Verlauf der Anzahl an Ketten mit der Co-Katalysatorkonzentration. Die Anzahl der Ketten pro Metallzentrum steigen mit höher werdender Co-Katalysatorkonzentration. Bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.231 mmol ergibt sich die höchste Anzahl an Ketten pro Cobalt (16). Bei dieser Konzentration wurde auch das niedrigste Molekulargewicht erhalten (13000 g/mol).



**Abb. 107: Anzahl der Ketten pro Metall mit steigender Co-Katalysatorkonzentration.**

Der niedrige Wert bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.308 mmol entsteht durch den eben schon erwähnten Umstand der Messungen des Molekulargewichts mit unterschiedlichen Geräten und Lösungsmitteln.

Unter Verwendung von Katalysator **02** ist es gelungen, durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration die Aktivität bei der Copolymerisation um das Fünffache zu steigern. Der Anteil an cyclischem Carbonat blieb dabei konstant niedrig. Weiterhin ist es möglich durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration das Molekulargewicht einzustellen. Die Reaktion verläuft mehr oder weniger nach einer differentiellen Katalyse, in Einklang mit dem postulierten Modell.

### 3.2.3.1.2 Verwendung von Katalysator **04**

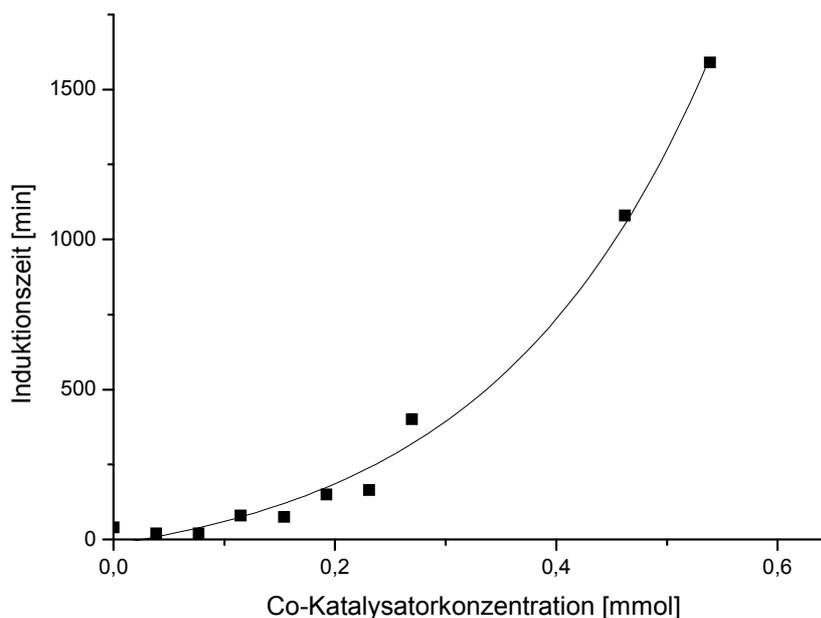
Mit Katalysator **04** wurden ebenso Untersuchungen bezüglich des Einflusses des Co-Katalysators durchgeführt. Es wurden Experimente mit unterschiedlichen Co-Katalysatoren und Co-Katalysatorkonzentrationen durchgeführt.

Die Polymerisationsbedingungen können Tabelle 17 entnommen werden. Es wurden Tetraethylammoniumacetat und Tetrabutylammoniumchlorid als Co-Katalysatoren verwendet. Alle anderen Versuchsbedingungen blieben konstant.

**Tabelle 17: Polymerisationsbedingungen für die Untersuchungen mit den Co-Katalysatoren.**

	<b>TEA-OAc</b>	<b>TBA-Cl</b>
Katalysator	0.077 mmol	0.077 mmol
Co-Katalysator	0.039 – 0.616 mmol	0.039 – 1.23 mmol
Propylenoxid	462 mmol	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C	55 °C
Reaktionszeit	4 h	4 h
Reaktionsdruck	8 bar	8 bar

Bei der Verwendung von Tetraethylammoniumacetat als Nucleophil kommt es zu einer Erhöhung der Induktionszeit mit steigender Co-Katalysatorkonzentration. Der Verlauf ist annähernd exponentiell. Abbildung 108 zeigt die graphische Darstellung dieses Verlaufs.



**Abb. 108: Induktionszeit in Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.**

Bei niedrigen Co-Katalysatorkonzentrationen von 0.039 – 0.077 mmol ist die Induktionszeit relativ konstant, steigt aber zum Ende hin stark an. So ergibt sich bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.539 mmol eine Induktionszeit von 26.5 Stunden. Unter der Annahme, dass die Induktionszeit exponentiell steigt, würde sich bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.616 mmol eine Induktionszeit von 38 Stunden ergeben. Die immer höheren Induktionszeiten deuten auf starke Bindung des Co-Katalysators hin. Bei Verwendung von Tetrabutylammoniumchlorid kann dieser Trend nicht beobachtet werden. Die Induktionszeit ist eher unabhängig von der Co-Katalysatorkonzentration.

In Tabelle 18 sind diese Ergebnisse dargestellt. Bis zu einer Konzentration von 0.308 mmol liegt die Induktionszeit im Bereich von 13 bis 20 Minuten. Bei sehr hohen Co-Katalysatorkonzentrationen wird sie kleiner bzw. ist gar keine Induktionszeit mehr vorhanden. Das Chloridion ist dementsprechend schwächer koordinierend und die Reaktion kann starten. Tetrabutylammoniumacetat liegt als Tetrahydrat vor.<sup>[87]</sup> Der Verdacht lag nahe, dass dieses Kristallwasser den Start der Polymerisation verhindert, wie alle Nucleophile. Die langen Induktionszeiten könnten durch die hohe Konzentration an Nucleophilen erklärt werden. Dieses könnte zur Desaktivierung bzw. Behinderung des Katalysators führen.

**Tabelle 18: Induktionszeiten unter Verwendung von TBA-Cl.**

<b>Eintrag</b>	<b>Co-Katalysatorkonzentration</b>	<b>Induktionszeit [min]</b>
1	0.0	40
2	0.039	15
3	0.154	13
4	0.308	20
5	0.616	5
6	1.232	0

Tabelle 19 können die Ergebnisse unter Verwendung von Tetrabutylammoniumacetat entnommen werden. Die Induktionszeiten sind mit denen von Tetraethylammoniumacetat vergleichbar. Das Tetrabutylammoniumacetat enthält kein Kristallwasser. Dies schließt aus, dass die hohen Induktionszeiten durch Wasser entstehen.

**Tabelle 19: Ergebnisse unter Verwendung von TBA-OAc.**

<b>Eintrag</b>	<b>Co-Katverhältnis</b>	<b>cPC [%]</b>	<b>Induktionszeit [min]</b>	<b>TOF [h<sup>-1</sup>]</b>
1	0.5	6	60	330
2	2.5	7	120	407

Wie im vorherigen Kapitel (3.2.3.1.1) schon beschrieben sind die Ergebnisse einfach zu deuten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation steigt mit erhöhter Co-Katalysatorkonzentration an. Ist die Induktionsphase beendet, ist die Reaktion deutlich schneller als bei kleineren Co-Katalysatorkonzentrationen.

In Abbildung 109 ist der CO<sub>2</sub>-Verbrauch für zwei ausgewählte Experimente bei unterschiedlichen Co-Katalysatorkonzentrationen aus dieser Versuchsreihe aufgetragen. Die Abbildung zeigt die verschiedenen Phasen bei der Copolymerisation. Die Induktionszeit (Phase I), die Startphase (Phase II) und die eigentliche Reaktion (Phase III). Ein Blick auf die Abbildung bestätigt die vorherigen getroffenen Aussagen bezüglich der Abhängigkeit der Induktionszeit und Reaktionsgeschwindigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration. Durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration steigt die Induktionszeit (I). Nach einer Startphase (II)

startet die Reaktion (III) und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt mit der Co-Katalysatorkonzentration.

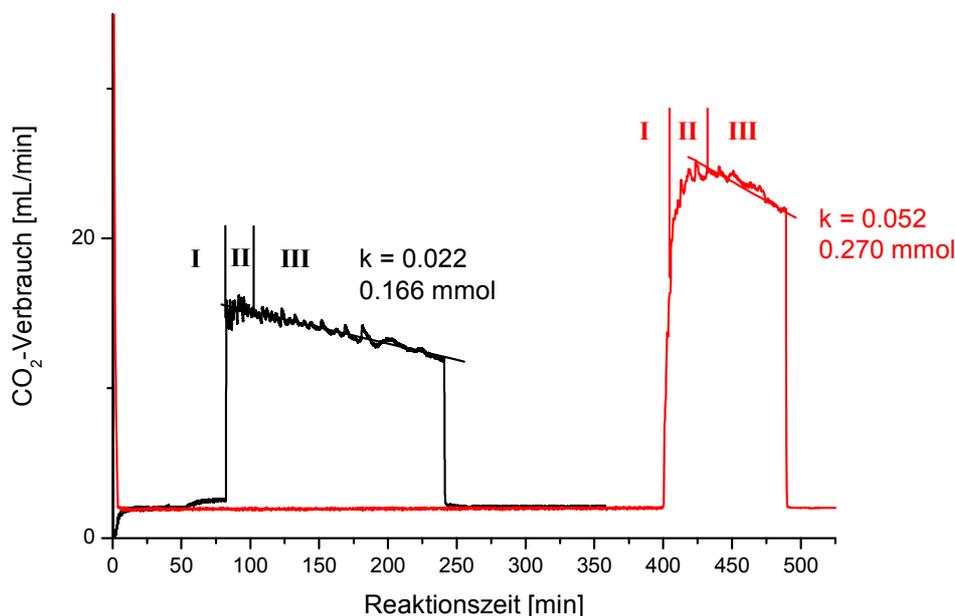
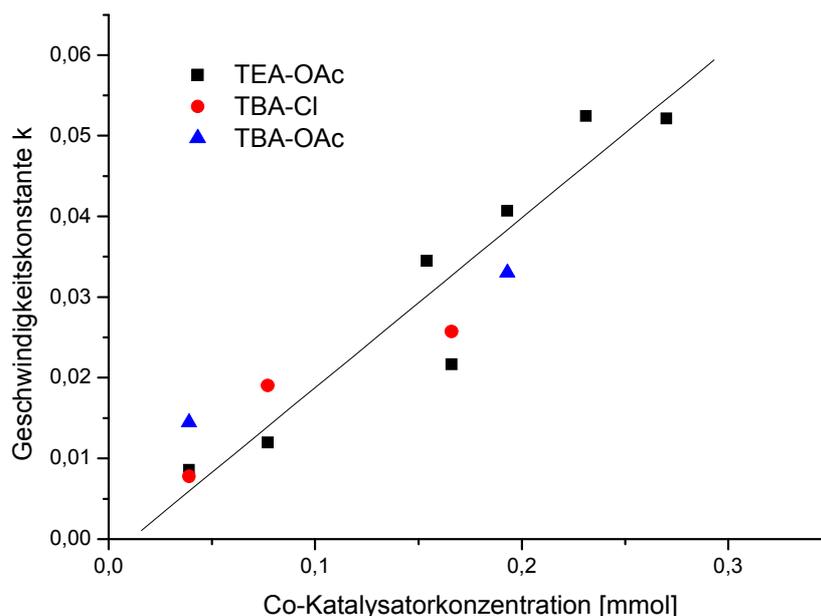


Abb. 109: CO<sub>2</sub>-Verbrauch und Induktionszeiten während der Reaktion.

Die hohen Induktionszeiten können mit dem postulierten Modell erklärt werden. Laut Mechanismus erfolgt zu Beginn je die Koordination des Epoxids und die Koordination des Co-Katalysators an den Metallkomplex (Abb. 101 und 102). Die Koordination des Epoxids ist langsam und das Gleichgewicht liegt auf der Seite der freien Edukte. Propylenoxid ist ein schwach koordinierendes Molekül. Die Geschwindigkeit der Koordination des Co-Katalysators und deren Rückreaktion sind ebenfalls abhängig von den Koordinationseigenschaften des Co-Katalysators. Es handelt sich um dissoziative Gleichgewichte, deren Lage je nach Eigenschaft des Nucleophils entsprechend verschoben ist.

Die hohen Induktionszeiten unter Verwendung von Acetat als Co-Katalysator deuten daraufhin, dass dieses Ion besser an den Katalysator koordinieren kann. Demnach ist das Chlorid eine schwächere Base und koordiniert nur schlecht an den Katalysator. Der Austausch durch Propylenoxid erfolgt hier schneller als unter Verwendung des Acetats. Erst ein an das Metallzentrum koordiniertes Propylenoxid kann die Reaktion starten. Daher führt die Erhöhung der Acetat-Konzentration zu längeren Induktionszeiten.

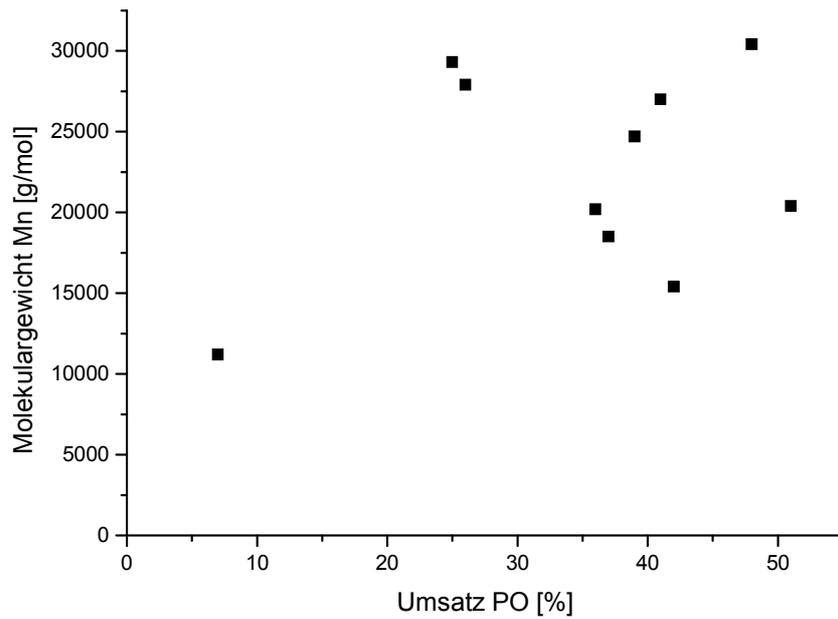


**Abb. 110: Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.**

Abbildung 110 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration. Die Geschwindigkeit steigt annähernd linear mit der Co-Katalysatorkonzentration an.

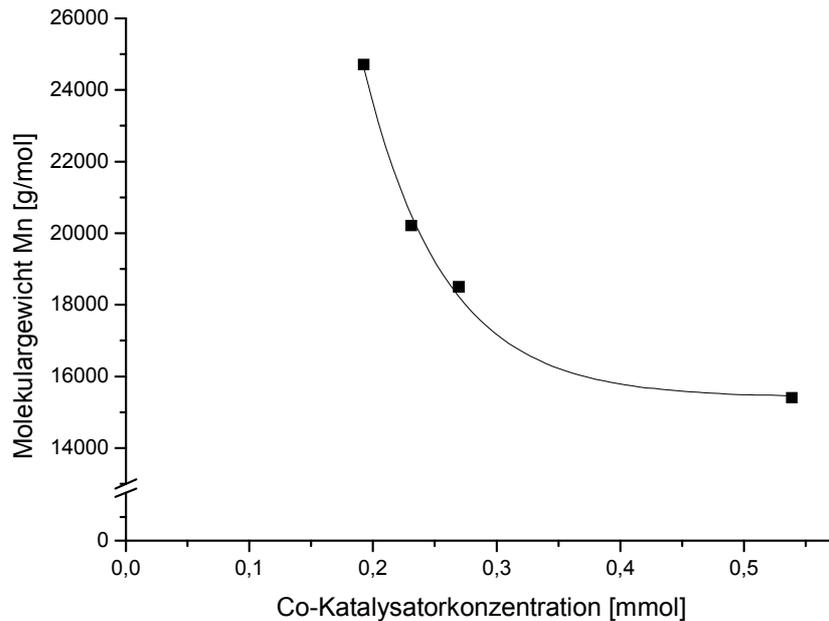
Das Diagramm zeigt die Geschwindigkeitskonstanten der verwendeten Co-Katalysatoren. Bei allen drei Co-Katalysatoren zeigt sich der gleiche Trend. Mit steigender Nucleophilkonzentration steigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies steht ebenfalls in Einklang mit dem postulierten Modell und dem aufgestellten Geschwindigkeitsgesetz. Es ist somit möglich durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration die Aktivität um einen Faktor 5 zu steigern ( $0.039 \text{ mmol (OAc)} = 0.024 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$  und  $0.46 \text{ mmol (OAc)} = 0.13 \text{ kg}_{\text{Polymer}} \cdot \text{t}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ).

Auch bei Verwendung von Katalysator **04** wurde versucht, durch Variation der Co-Katalysatorkonzentration das Molekulargewicht einzustellen. Abbildung 111 zeigt die Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Umsatz an Propylenoxid. Die Polymerisationsbedingungen können Tabelle 16 entnommen werden. Bei nicht ionischen Komplexen steigt das Molekulargewicht linear mit dem Umsatz. Unter Verwendung von Katalysator **04** und Variation der Co-Katalysatorkonzentration (TEA-OAc) kann keine lineare Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Umsatz erhalten werden. Die Werte streuen stark und es ist auf den ersten Blick keine klare Abhängigkeit zu erkennen.



**Abb. 111: Darstellung des Molekulargewichtes in Abhängigkeit vom PO-Umsatz.**

Um eine Gesetzmäßigkeit auszumachen wurden Produkte mit verschiedenen Molekulargewichten, welche bei einem ähnlichen Umsatz (rund 40%) erhalten wurden, ausgewählt. Diese wurden dann gegen die Co-Katalysatorkonzentration aufgetragen.



**Abb. 112: Molekulargewicht gegen Co-Katalysatorkonzentration beim Umsatz von ca. 40%.**

Dieses Ergebnis ist in Abbildung 112 dargestellt. Das Molekulargewicht der Polymere zeigt eine eindeutige Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration. Es sinkt mit steigender Konzentration. Der Verlauf erfolgt annähernd einer exponentiellen Funktion. Bei der höchsten Co-Katalysatorkonzentration von 0.539 mmol konnte ein Molekulargewicht von 15000 g/mol erreicht werden. Durch die exponentielle Abnahme resultiert ein Grenzwert für die niedrigste erhaltene Molmasse. Dieser scheint hier in einem Bereich um 10000 g/mol zu liegen.

Tabelle 20 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die erhaltenen Ergebnisse für die Polymerisationen mit Variation der Co-Katalysatorkonzentration. Die Anzahl der Ketten pro Cobalt steigt mit erhöhter Co-Katalysatorkonzentration an. Bei einer Konzentration von 0.539 mmol erhöht sich die Anzahl der Ketten von zwei (ohne Co-Katalysator) auf 16. Es handelt sich dabei wie im vorherigen Kapitel bei Katalysator **02** erläutert, um eine differentielle Katalyse. Ein Blick auf Eintrag 6 und 10 verdeutlicht die Ergebnisse. Bei gleicher Aktivität können die Ketten pro Metallzentrum um das Doppelte gesteigert und das Molekulargewicht halbiert werden.

**Tabelle 20: Überblick über die gesamten Ergebnisse mit Katalysator 04.**

Eintrag	Co-Katverhältnis	Ketten pro Metall	Aktivität [ $\text{kg}_{\text{Polymer}}/\text{h} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}$ ]
1	0.0	2	0.004
2	0.5	5	0.024
3	1.0	5	0.027
4	1.5	8	0.058
5	2.0	9	0.067
6	2.5	9	0.100
7	3.0	10	0.110
8	3.5	11	0.095
9	6.0	15	0.129
10	7.0	16	0.104

Kat/PO: 1/6000; Co-Kat: TEA-OAc; T = 55 °C; p = 8 bar; t = 4 h.

### 3.2.4 Betrachtungen des cyclischen Propylencarbonat

Während der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid können Nebenreaktionen auftreten. Eines der häufigsten Nebenprodukte ist das cyclische Propylencarbonat (siehe Abbildung 14).

Die Bildung des cyclischen Carbonats ist bisher im postulierten Katalysemodell nicht besprochen. Entlang der üblichen Auffassungen wird auch hier davon ausgegangen, dass es durch „backbiting“ vom Kettenende entsteht.

Abbildung 113 stellt die Abhängigkeit des Anteils an cyclischen Propylencarbonat im Produktgemisch PPC/cPC von der Co-Katalysatorkonzentration dar. Im Falle von Tetraethylammoniumacetat hat die Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration keinen Einfluss auf die Bildung des cyclischen Carbonats. Auch bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.539 mmol ist der Anteil konstant bei etwa 10%. Durch die Erhöhung der Konzentration von Tetrabutylammoniumchlorid bei der Kohlenstoffdioxid - Propylenoxid Katalyse steigt der Anteil an cyclischem Carbonat im Produkt sprunghaft an. Bei einer Co-Katalysatorkonzentration von 0.308 mmol liegt der Anteil bei 47%, bei 0.616 mmol sogar bei 100%.

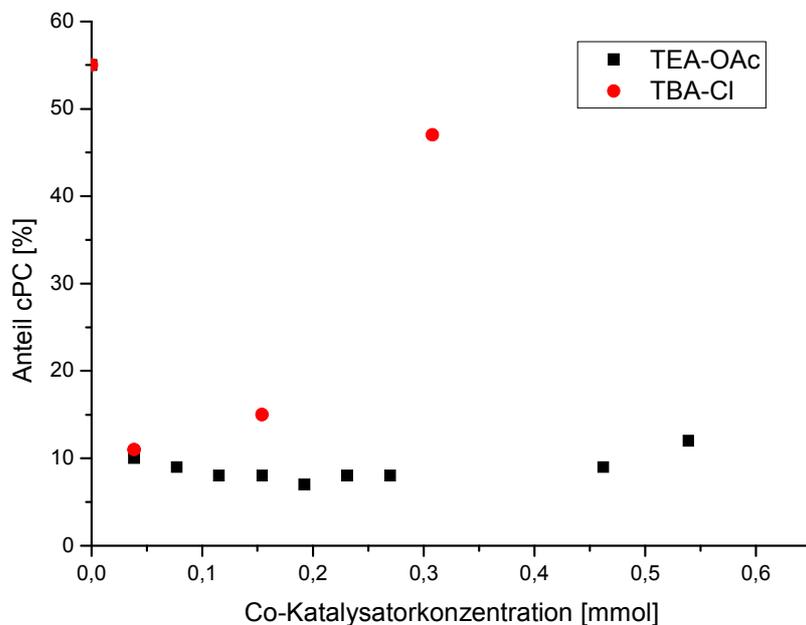


Abb. 113: cPC-Anteil im Produktgemisch in Abhängigkeit von der Co-Katalysatorkonzentration.

Der Abbau durch „backbiting“ zum cyclischen Carbonat wurde erst nach Beendigung der Polymerisation beobachtet. Nach Ablassen des Kohlenstoffdioxid drucks bilden sich reaktive Kettenenden. Diese beschleunigen das „backbiting“ zum cyclischen Propylencarbonat. Bei der Verwendung von Tetraethylammoniumacetat als Nucleophil ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Durch das Kristallwasser könnten hier die Kettenenden protoniert werden und somit wird das „backbiting“ verringert. Mit Zugabe von verdünnter Schwefelsäure und der dadurch resultierenden Protonierung der reaktiven Kettenenden kann im Falle von Tetrabutylammoniumchlorid der Abbau durch „backbiting“ ebenfalls minimiert werden. Eine Publikation von *Nozaki* beschreibt diesen Effekt. Durch Verwendung einer Protonendonatorgruppe (Piperidin) im Ligandsystem werden die reaktiven Kettenenden protoniert. Der erhaltene Anteil an cyclischen Propylencarbonat im Produktgemisch ist gering bei 1-5%.<sup>[85]</sup>

Die Aktivität von Katalysator **04** konnte somit durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid um das Zehnfache gesteigert werden. Dabei konnte vorteilhafterweise eine Regulierung des Molekulargewichtes erreicht werden. Diese ist bis zu einer Molmasse von rund 10000 g/mol (GPC gegen PS) begrenzt bei einem Umsatz von nur 40%. Es handelt sich somit um eine differentielle Katalyse. Die Ketten pro Cobalt konnten um das Achtfache erhöht werden. Es ist so möglich, niedrige Molmassen bei einem guten Umsatz von Propylenoxid zu erhalten. Diese liegen jedoch, für die Verwendung als Präpolymere in der Polyurethansynthese noch zu hoch. Im Falle von Tetraethylammoniumacetat blieb der Anteil an cyclischen Propylencarbonat konstant bei ca. 10%. Dies ist ein entscheidender Vorteil gegenüber den nicht ionischen Chrom-Salen-Komplexen. Wird unter Verwendung dieser Komplexe die Co-Katalysatorkonzentration auf mehr als 1.0 Äquivalent erhöht, konnte kein Polymer mehr erhalten werden. Es bildet sich lediglich cyclisches Propylencarbonat.<sup>[86]</sup>

### 3.3 Verwendung von Lupranol® 1200 als Regulierungsreagenz

In diesem Teil der Dissertation wird die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid in Anwesenheit von sogenannten Startreagenzien untersucht. Als Katalysator diente ein ionischer Cobalt-Salen-Komplex. Ein solches Start-Reagenz ist Lupranol® 1200<sup>[88]</sup>, ein Polypropylenglykol mit der Molmasse von 450 g/mol.

Durch Verwendung solcher Startreagenzien kann es grundsätzlich möglich werden, die Molmasse in einem bestimmten Bereich einzustellen. In diesem Falle sollten die so erhaltenen Oligomere einen Molmassenbereich von 2000-4000 g/mol abdecken. Ebenfalls wichtig ist die Funktionalität der erhaltenen Produkte untersucht werden. Für die spätere Anwendung als Präpolymere für die Polyurethansynthese ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Oligomere an beiden Kettenenden OH-terminiert sind.

#### 3.3.1 Mechanismus

Der Reaktionsweg der Bildung von Oligomeren mit Lupranol® 1200 ist ähnlich dem der normalen Polymerisation. Abbildung 114 zeigt die vereinfachte Darstellung dieses Mechanismus.

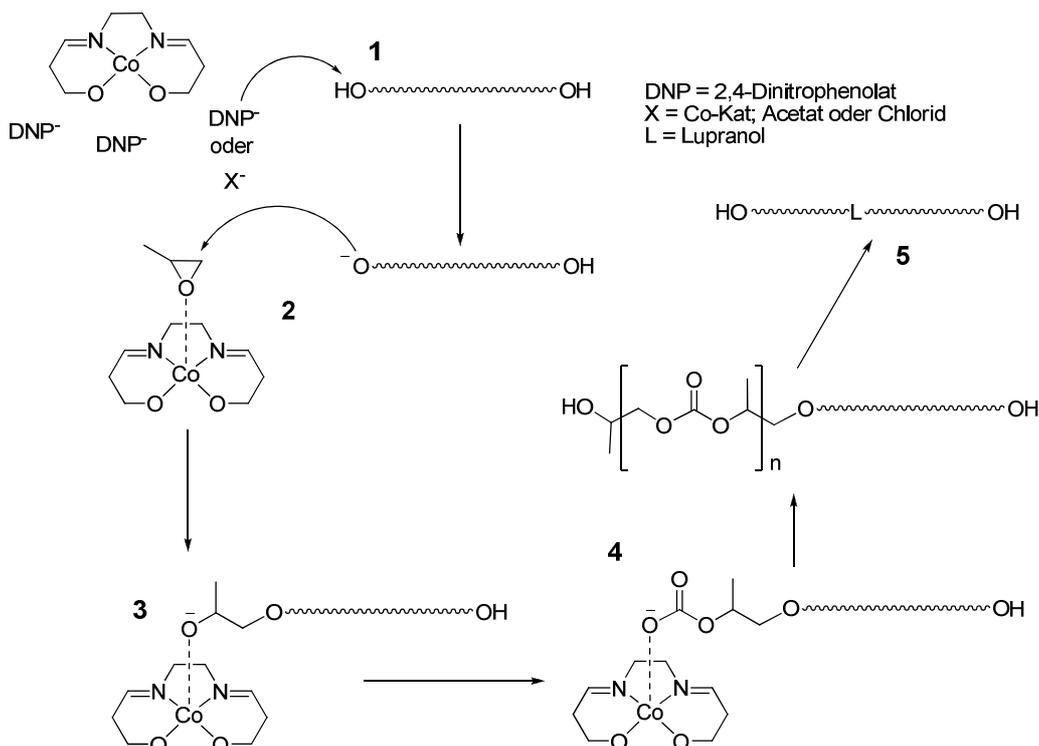


Abb. 114: Möglicher Reaktionsweg bei der Verwendung von Diol-Startern.

Im ersten Schritt erfolgt die Deprotonierung des Lupranols durch das Dinitrophenolat-Anion oder durch das Anion vom Co-Katalysator (1), gegebenenfalls auch bei der Öffnung des Propylenoxids (2). Das so entstandene Alkoholat ist nun in der Lage, ein an einen Katalysator koordiniertes Propylenoxid-Molekül unter Ausbildung eines Alkoxid-Anions (3) zu öffnen (2). An diesem Alkoxid-Anion findet dann die CO<sub>2</sub>-Insertion statt (4) und die Polymerkette wächst weiter. Nach Abspaltung entsteht eine OH-terminierte Polymerkette. Da es sich bei Lupranol<sup>®</sup> 1200 um ein bifunktionelles Molekül handelt, kann die Polymerkette von beiden Seiten wachsen und es sollte so im Idealfall eine Polymerkette mit Lupranol<sup>®</sup> 1200 als Zentraleinheit und jeweils OH-terminierten Kettenenden entstehen (5).<sup>[52,89]</sup>

Es wurden verschiedene Experimente mit unterschiedlichen Lupranolkonzentrationen und Co-Katalysatorkonzentrationen durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt.

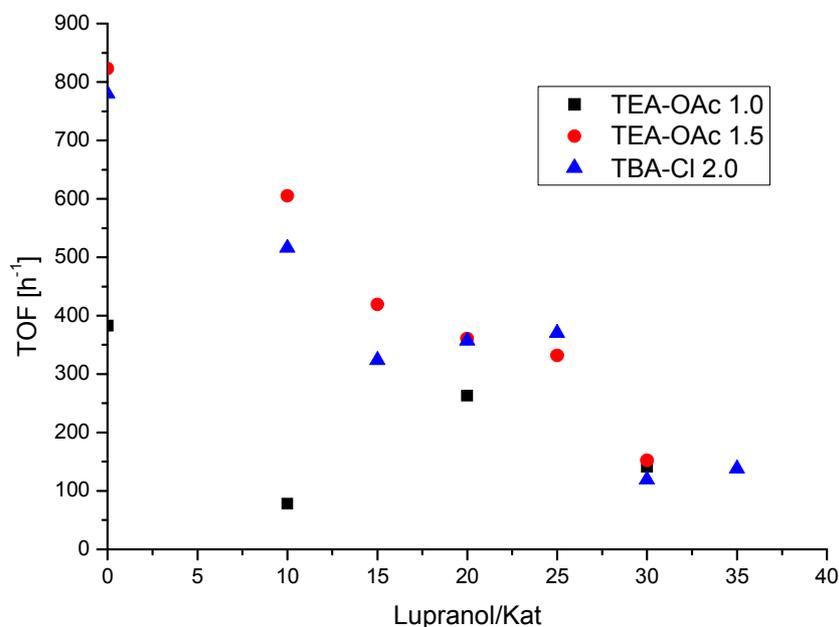
**Tabelle 21: Überblick über die Reaktionsbedingungen.**

Katalysator	<b>04</b> ; 0.077 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc + TBA-Cl; 0.077 – 0.154 mmol
Lupranol <sup>®</sup> 1200	0.77 – 2.70 mmol
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	4 h
Reaktionsdruck	8 bar

### 3.3.2 Einfluss auf die Aktivität

Die nicht ionischen Salen-Komplexe reagieren sehr empfindlich auf andere Reagenzien, besonders OH-funktionalisierte. Die katalytische Aktivität geht zu Null. Im Gegensatz dazu publizierte Lee unter Verwendung des ionischen Cobalt-Salen-Komplexes keinen Aktivitätsverlust bei Einsatz solcher Starter, in dem Falle Dicarbonsäuren.<sup>[51]</sup>

Abbildung 115 zeigt die Abhängigkeit der Umsatzfrequenz von der Lupranolkonzentration bei unterschiedlichen Co-Katalysatoren und Co-Katalysatorkonzentrationen.



**Abb. 115: TOF in Abhängigkeit von der Lupranolkonzentration.**

Mit steigender Lupranolkonzentration sinkt die Umsatzfrequenz. Die blaue Skala hat ohne Lupranol-Zugabe einen Ausgangswert von  $780 \text{ h}^{-1}$ . Bei Zugabe von  $1.16 \text{ mmol}$  Lupranol sinkt dieser Wert um mehr als die Hälfte. Bei einer Lupranol-Zugabe von  $2.70 \text{ mmol}$  sinkt er bis auf einen Wert von  $138 \text{ h}^{-1}$ . Die Abnahme der Aktivität erfolgt nahezu unabhängig von Art und Konzentration des Co-Katalysators. Auch bei Verwendung von Tetraethylammoniumacetat (rot und schwarz) sinkt die Umsatzfrequenz um mehr als die Hälfte.

Die gesamten Ergebnisse der Konzentrationsreihen können Tabelle 21 entnommen werden. Dort ist auch der Anteil an cyclischem Carbonat im Produktgemisch dargestellt. Die Konzentration an Lupranol hat keinen Einfluss auf die Induktionszeit. Diese blieb konstant zwischen 60 und 75 Minuten. Die Anzahl der Ketten pro Cobalt steigt mit zunehmender Lupranolkonzentration, wobei die höchsten Werte bei einer Konzentration von  $1.93 \text{ mmol}$  Lupranol erreicht werden, (Eintrag 9 und 15). Die höhere Anzahl Ketten pro Metallzentrum lässt sich innerhalb des postulierten Modells

erklären, wenn angenommen wird, dass jedes Lupranol-Molekül als schwaches Nucleophil in der Lage ist eine Kette zu starten. Je höher die Lupranolkonzentration, desto mehr Startermoleküle sind vorhanden.

Tabelle 22: Ergebnisse der Polymerisationsreihen mit Lupranol.

Eintrag	Co-Katverhältnis	Lupr./Kat	TOF <sup>1</sup> [h <sup>-1</sup> ]	TOF <sup>2</sup> [h <sup>-1</sup> ]	cPC [%]	Aktivität [kg <sub>Pol</sub> /t*g <sub>Kat</sub> ]	Ketten pro Co
1	1.0	0	383	421	9	0.027	5
2	1.0	10	78	310	75	0.005	7
3	1.0	20	263	365	28	0.019	21
4	1.0	30	141	282	50	0.010	26
5	1.5	0	823	895	8	0.058	8
6	1.5	10	605	729	17	0.043	10
7	1.5	15	419	517	19	0.030	18
8	1.5	20	361	435	17	0.026	19
9	1.5	25	332	420	21	0.023	28
10	1.5	30	152	304	70	0.011	21
11	2.0	0	780	918	15	0.055	8
12	2.0	10	516	637	19	0.036	16
13	2.0	15	324	469	31	0.023	18
14	2.0	20	357	503	29	0.025	22
15	2.0	25	380	579	36	0.026	36
16	2.0	30	119	383	69	0.008	14
17	2.0	35	138	354	61	0.010	21

1: ohne Induktionszeit nur auf das Polymer bezogen

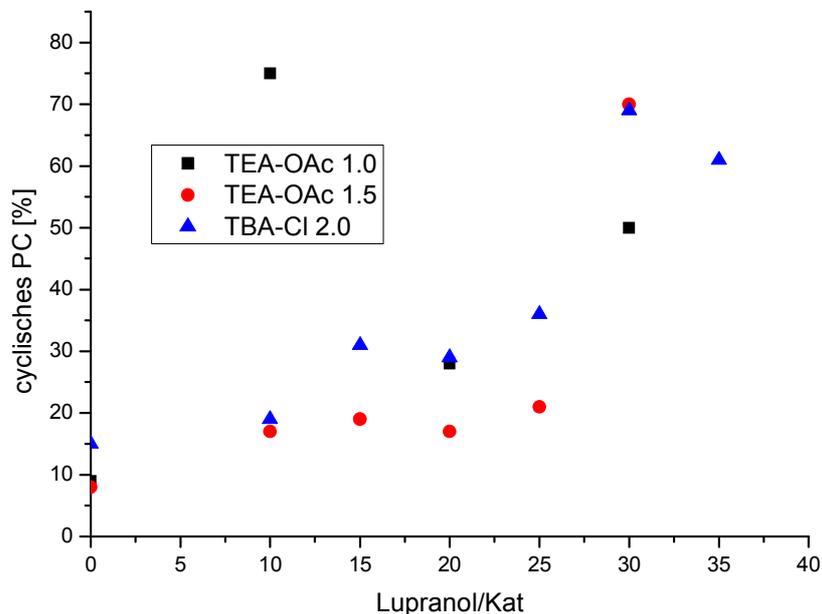
2: ohne Induktionszeit auf Gesamtausbeute bezogen

grau: Tetrabutylammoniumchlorid als Co-Kat

weiß: Tetraethylammoniumacetat als Co-Kat

Die sinkenden Umsatzfrequenzen mit steigender Lupranolkonzentration sind ebenfalls in Tabelle 22 dargestellt. Die Gesamtausbeute ist höher als die reine Polymerausbeute. Das hängt mit dem Anteil an cyclischen Propylencarbonat zusammen. Mit steigender Lupranolkonzentration erhöht sich auch der Anteil an gebildetem Propylencarbonat. Mit Tetraethylammoniumacetat als Co-Katalysator

steigt der Anteil sogar bis auf 69% an (Eintrag 16). Dieser Trend ist in Abbildung 116 dargestellt.



**Abb. 116: Abhängigkeit des cPC-Anteils von der Lupranolkonzentration.**

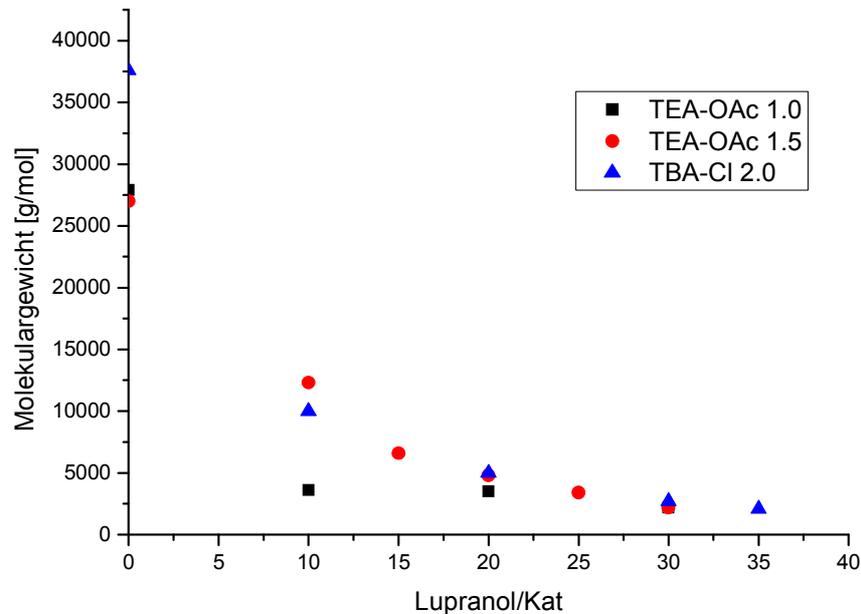
Die Zunahme des Anteils an Propylencarbonat ist nahezu unabhängig von der Co-Katalysatorkonzentration und Art. Bei beiden verwendeten Co-Katalysatoren steigt der Anteil bis auf annähernd 70% an.

Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200<sup>[88]</sup> den Katalysator inhibiert. Die Aktivität sinkt mit steigender Lupranolkonzentration. Dies könnte mit den alkoholischen Endgruppen zusammenhängen. Diese koordinieren vermutlich an den Ionen und dem Metallzentrum und führen zur Desaktivierung. Dieses Problem ist ebenfalls bei den nicht ionischen Komplexen bekannt. Dort ist es bisher überhaupt nicht gelungen, eine Molekulargewichtskontrolle mit Startreagenzien zu erzielen.<sup>[85]</sup>

### 3.3.2 Einfluss auf die Molmasse

Die Molmasse sollte sich unter Verwendung von Lupranol<sup>®</sup> 1200<sup>[88]</sup> auf einen bestimmten Bereich einstellen lassen. Abbildung 117 zeigt die Abhängigkeit der Molmasse von der Lupranolkonzentration.

Die Molmasse nimmt mit steigender Lupranolkonzentration ab. Die Abnahme erfolgt annähernd exponentiell. Diese Beobachtung lässt sich mit Hilfe des katalytischen Mechanismus erklären. Lupranol dient als Startermolekül und initiiert somit den Kettenstart. Mit steigender Lupranolkonzentration wächst die Anzahl an gestarteten Ketten und die Molmasse wird im Mittel kleiner.



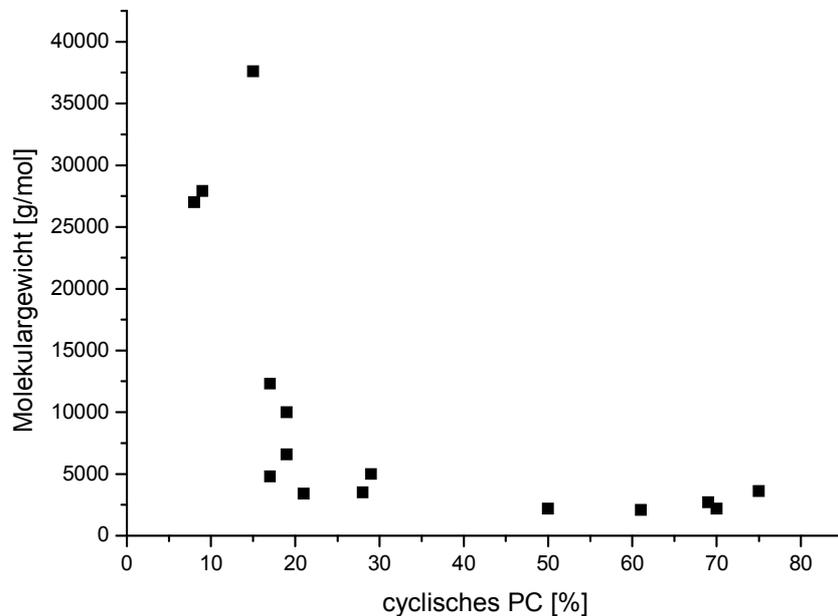
**Abb. 117: Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Lupranol-Zugabe.**

Die Abnahme der Molmasse ist unabhängig von der Co-Katalysatorart und Konzentration. Alle drei Kurven haben annähernd den gleichen Verlauf. Bei ungefähr 2000 g/mol scheint ein Grenzwert erreicht zu sein. Die erreichte Molmasse veränderte sich durch Erhöhung der Lupranolkonzentration nur noch gering.

Es ist somit gelungen über die Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 Einfluss auf die Molmasse zu nehmen. Dabei sinkt die Aktivität mit steigender Lupranolkonzentration und der Anteil an cyclischen Propylencarbonat wächst. Die Anzahl der Ketten steigt mit zunehmender Lupranolkonzentration und die erreichbaren Molmassen liegen im gewünschten Bereich von 2000-4000 g/mol.

Der hohe Anteil an cyclischen Propylencarbonat bei steigender Lupranolkonzentration ist ungewöhnlich. Zunächst ist es unverständlich, dass die Zugabe von Lupranol Einfluss auf das „backbiting“ hat. Abbildung 118 zeigt einen Zusammenhang zwischen erhaltener Molmasse und Anteil an cyclischen Propylencarbonat. Mit sinkender Molmasse steigt der Anteil an cyclischem Carbonat

erheblich an. Bei hohen Molmassen um die 25000-40000 g/mol ist der Anteil gering bei ca. 10%. Sinkt jedoch die Molmasse unter 5000 g/mol nimmt der Anteil an Propylencarbonat stark zu (bis zu 75%).

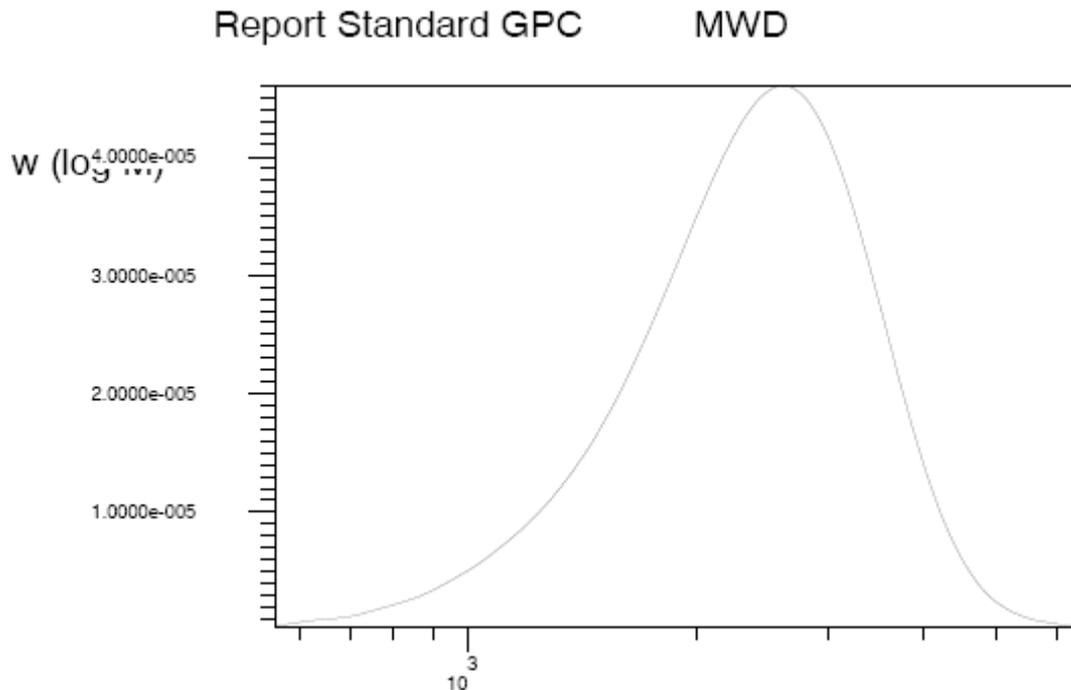


**Abb. 118: Molekulargewicht in Zusammenhang mit dem cPC-Anteil.**

Es gibt somit einen Zusammenhang des hohen cPC-Anteils mit den niedrigen Molmassen. Diese Beobachtung ist einfach zu erklären. Die niedrig molekularen Ketten haben mehr Kettenenden die nicht stabil gegenüber dem „backbiting“ sind. Über die Geschwindigkeit des „backbiting“ ist wenig bekannt, insbesondere nicht welchen Einfluss die funktionelle Gruppe ausübt. DFT-Rechnungen oder gezielte Experimente in Richtung Schutzgruppen oder Einsatz von Aktivierungsreagenzien könnten Aufschlüsse über die ablaufenden Reaktionen geben.

Abbildung 119 zeigt die Molmassenverteilung unter Verwendung von Lupranol als Startreagenz. Sie zeigt, im Gegensatz zu denen in Kapitel 3.2 erhaltenen bimodalen Verteilungen, eine monomodale Verteilung. Die Polymerketten werden vom Lupranol und Dinitrophenolat gestartet. Die Konzentration an Lupranol im Vergleich zum Dinitrophenolat ist sehr viel größer. Pro Katalysator sind nur drei Moleküle Dinitrophenolat vorhanden. Somit ist die Anzahl an Polymerketten die biaxial von Lupranol aus wachsen deutlich höher und es ergibt sich mit erhöhter

Lupranolkonzentration allmählich eine engere monomodale Verteilung des Molekulargewichtes.<sup>[52]</sup>



**Abb. 119: GPC-Kurve einer Probe bei Kat 04; Kat/PO: 1/6000; TBA-Cl (2.0); Lupranol/Kat: 35; t = 4 h; p = 8 bar und T = 55 °C.**

Die monomodale Molmassenverteilung ist besonders für die Anwendung in der Polyurethansynthese wichtig. Die engen Molmassenverteilungen ermöglichen es, Polyurethane mit homogenen Strukturen und gleichmäßigem Verhalten zu erhalten.

### 3.3.3 Endgruppenbestimmung

Für die Verwendung der so hergestellten Oligomere als Präpolymere für die Polyurethansynthese ist die Funktionalität sehr wichtig. Wie in Kapitel 1.4 schon beschrieben, werden Polyurethane aus einer Polyol und einer Polyisocyanatkomponente hergestellt.<sup>[54]</sup> Da es sich dabei um eine Additionsreaktion handelt ist es von entscheidender Bedeutung, dass alle Kettenenden OH-terminiert sind. Durch die Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 als Regler sollte diese Funktionalität gegeben sein. Es gibt aber auch Möglichkeiten, die OH-Terminierung experimentell zu bestimmen. Eine solche Methode ist die Bestimmung der OH-Zahl. Dabei werden die OH-Gruppen acetyliert und die dabei entstehende Essigsäure wird anschließend mit Kaliumhydroxidlösung rücktitriert.<sup>[90]</sup>

Es gibt unterschiedliche Methoden zur OH-Zahl Bestimmung, die alle nach DIN-Normen verlaufen. Für diese Untersuchungen kam die DIN-Norm 53240-2 zum Einsatz.<sup>[90]</sup> Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 dargestellt. Es wurde für drei ausgewählte Beispiele die OH-Zahl bestimmt.

**Tabelle 23: Ermittelten OH-Zahlen.**

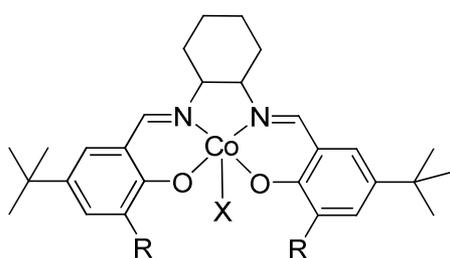
<b>Eintrag</b>	<b>OH-Zahl berechnet [mg/g]</b>	<b>OH-Zahl bestimmt [mg/g]</b>
1	15.7	17.2
2	46.0	46.8
3	28.8	27.5

### 3.4 Copolymerisation mit nicht ionischen Cobalt-Salen-Komplexen

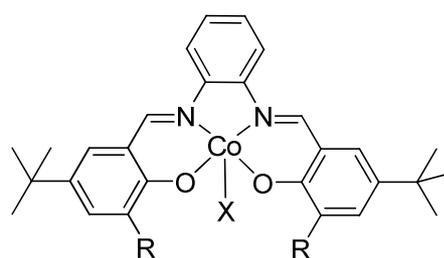
In diesem Teil der Arbeit sollte die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid mit bereits bekannten, nicht ionischen Katalysatorsystemen weiter untersucht werden. Dabei ging es vor allem darum, die Reaktionsbedingungen so zu variieren, dass eine Molekulargewichtskontrolle erreicht werden kann. Ebenfalls sollte in einem weiteren Teil ein Polypropylencarbonat mit möglichst hohem Etheranteil im Polymer erhalten werden. Dieser hohe Etheranteil ist gerade in Bezug auf die Verwendung als Präpolymer interessant. Polypropylenoxid hat einen Tg von  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$  und somit sollte die anschließende Verarbeitung bei der Polyurethansynthese deutlich einfacher sein.

#### 3.4.1 Direktsynthese von Oligocarbonatdiolen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten zur Darstellung von Oligocarbonatdiolen. Erstens kann das hochmolekulare PPC chemisch durch geeignete Abbruchreagenzien abgebaut werden. Zweitens bietet die Umsetzung mit weiteren Monomeren zu Terpolymeren eine geeignete Möglichkeit für Sollbruchstellen, die dann auch wieder durch verschiedene Reagenzien gespalten werden können. Eine weitere und die auf den ersten Blick einfachste Methode ist die Direktsynthese. Hierbei ist es nicht notwendig, in einem ersten Schritt das PPC herzustellen und es dann anschließend wieder abzubauen.



**106 = Kat 08:** R = H, X = 2,4-DNP  
**107 = Kat 09:** R = Me, X = 2,4-DNP  
**108 = Kat 10:** R = *t*-Bu, X = 2,4-DNP



**109 = Kat 11:** R = *t*-Bu, X = 2,4-DNP  
**110 = Kat 12:** R = Me, X = 2,4-DNP  
**111 = Kat 13:** R = *t*-Bu, X = 2,6-DNP  
**112 = Kat 14:** R = Me, X = 2,6-DNP  
**113 = Kat 15:** R = H, X = 2,4-DNP  
**114 = Kat 16:** R = H, X = 2,6-DNP  
**115 = Kat 17:** R = *t*-Bu, X = Cl

Abb. 120: Dargestellte Cobalt-Salen Komplexe.

Die in Abbildung 120 dargestellten Cobalt-Katalysatoren wurden in der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid verwendet, um eine Molekulargewichtskontrolle zu erreichen. Dazu wurde zu Beginn ein Einfluss der Ligandenstruktur untersucht. Der Rest in *ortho*-Position zum Alkohol wurde variiert und ebenfalls das Gegenion am Metall. Die Ergebnisse können Tabelle 24 entnommen werden.

**Tabelle 24: Ergebnisse aus der Direktsynthese mit nicht ionischen Cobalt-Komplexen.**

Eintrag	Kat	Umsatz [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	cPC [%]	Mn [g/mol]	Ketten pro Co
1	<b>11</b>	17	120	8	23200	2.1
2	<b>13</b>	16	109	10	19600	2.3
3	<b>12</b>	15	81	32	16500	2.0
4	<b>14</b>	16	97	21	23400	1.7
5	<b>15</b>	-	-	-	-	-
6	<b>16</b>	-	-	-	-	-
7	<b>08</b>	3	-	100	-	-
8	<b>10</b>	-	-	-	-	-

460 mmol PO, 8 bar, 55 °C, Kat/PO: 1/3000, Co-Kat: TEA-OAc (2/1)

Durch Verringerung der sterischen Ausdehnung am Liganden sinkt die Aktivität bezogen auf das Polymer. Der Umsatz an Propylenoxid bleibt gleich, aber der Anteil an cyclischem Carbonat steigt mit geringerem Substitutionsgrad. (Eintrag 1-4). Das Ligandensystem kann die Polymerkette anscheinend nicht gut stabilisieren und der Abbau durch „backbiting“ ist bevorzugt. Befinden sich in *ortho*-Position keine Substituenten, zeigt der Katalysator keine Aktivität (Eintrag 5-7). Unter dieser Ligandenstruktur könnte es zur Reduktion des Cobalt(III) zum Cobalt(II) kommen. Dieses wäre für die Katalyse von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid nicht mehr aktiv. Eine Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Substitutionsgrad konnte nicht festgestellt werden. Die Zahl der Ketten pro Metallzentrum blieb unabhängig von der Ligandenstruktur. Der Wert betrug annähernd zwei. Die Polydispersitäten lagen alle in einem Bereich von 1.1-1.2.

Tabelle 25 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen der Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Co-Katalysator.

Tabelle 25: Ergebnisse durch Wahl des Co-Katalysators.

Eintrag	Kat	Co-Kat	TOF [ $\text{h}^{-1}$ ]	cPC [%]	Mn [g/mol]	Ketten pro Co
1	11	TEA-OAc	153	5	21300	2.9
2	11	TBA-Cl	122	8	16400	3.0
3	11	DMAP	20	23	8300	1.0
4	11	Et <sub>4</sub> NDNP	16	7	5300	1.2
5	17	TEA-OAc	75	15	16700	1.8
6	17	TBA-Cl	56	43	13200	1.7
7	17	DMAP	3	69	-	-

460 mmol PO, 8 bar, 55 °C, Kat/PO: 1/3000, Co-Kat/Kat: 1/2

Es lässt sich keine Steuerung des Molekulargewichtes durch den Co-Katalysator erzielen. Die Molekulargewichte bei der Verwendung von DMAP (Eintrag 3) und Tetraethylammoniumdinitrophenolat (Eintrag 4) sinken. Dies hängt mit der niedrigen Aktivität zusammen, welche bei diesen Versuchen erzielt wurde. Die Ketten pro Cobalt liegen unter Verwendung dieser Co-Katalysatoren bei eins, was auf eine lebende Polymerisation hindeutet.

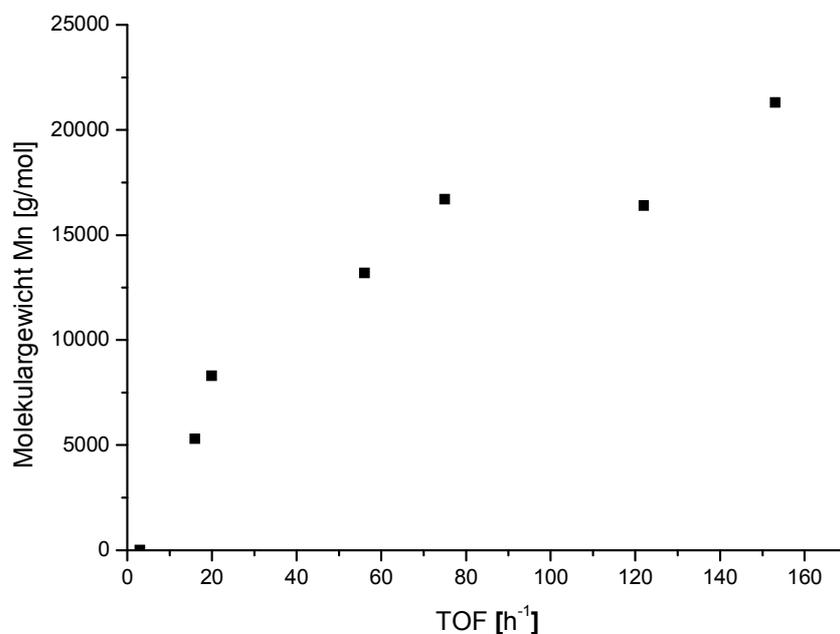


Abb. 121: Molekulargewicht in Abhängigkeit von der TOF.

Abbildung 121 zeigt die Abhängigkeit des Molekulargewichtes von der Umsatzfrequenz. Der Anstieg erfolgt annähernd linear mit steigender Umsatzfrequenz. Dementsprechend sind kleine Molekulargewichte nur bei niedrigen Umsätzen möglich

### 3.4.2 Verwendung von Cobalt-Salen-Dinitrophenolat

In diesem Abschnitt wurde das Verhalten des Katalysators **11** (Abbildung 120) bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid untersucht. Es wurden verschiedene Polymerisationsreihen mit unterschiedlichen Drücken und Lupranolkonzentrationen durchgeführt.

#### 3.4.2.1 Synthese

Dieser Katalysator ist einfach und in guten Ausbeuten durch eine dreistufige Syntheseroute zugänglich. Abbildung 122 zeigt die 1. Stufe der Synthese.

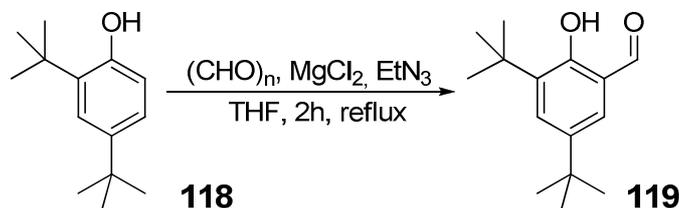


Abb. 122: *ortho*-Formylierung zum Aldehyd.

Dabei handelt es sich wie in Abschnitt 3.2.1 erwähnt um eine *ortho*-Formylierung nach der Vorschrift nach *Hansen* und *Skatebool*.<sup>[60]</sup> Der 2,4-Di-*tert*-butylphenol **118** wird mit Paraformaldehyd, Magnesiumchlorid und Triethylamin unter Rückfluss erhitzt. Durch saure Aufarbeitung konnte das Produkt 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **119** in fast quantitativen Ausbeuten erhalten werden. Diese Reaktion kann unter Normalbedingungen durchgeführt werden. Absolutierte Lösungsmittel sind nicht notwendig. Die sterisch anspruchsvollen *tert*-Butylgruppen lassen nur die Reaktion in *ortho*-Position zum Alkohol zu.

Im nächsten Schritt erfolgt die Umsetzung mit dem Amin. Dabei handelt es sich um eine Schiff'sche-Base Kondensation. Die Reaktion ist in Abbildung 123 dargestellt.

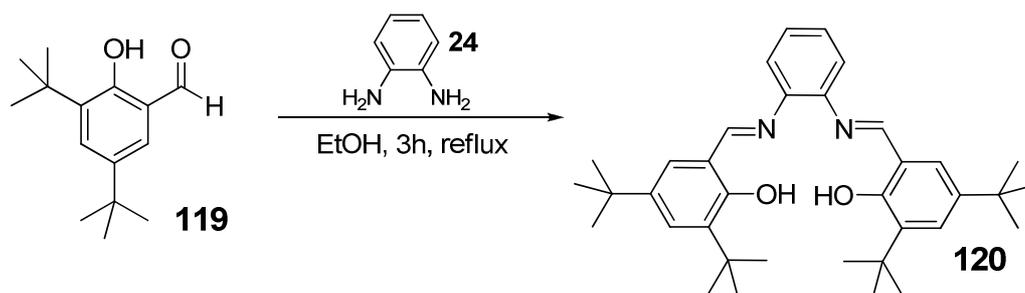


Abb. 123: Darstellung des Liganden.

Dazu wird der Aldehyd **119** in Ethanol gelöst und mit dem Amin **24** unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt *N,N*-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicylidene)-1,2-phenylenediamin **120** konnte nach Filtration und Umkristallisation in Aceton in guten Ausbeuten erhalten werden.

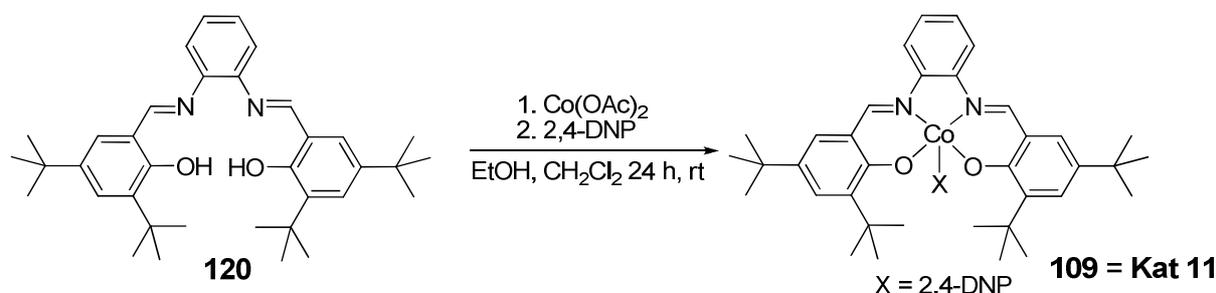


Abb. 124: Komplexierung mit dem Metall und Ligandenaustausch.

Als letztes erfolgten die Komplexierung mit dem Metall und ein Ligandenaustausch, dargestellt in Abbildung 124. Der Ligand **120** wird in Ethanol gelöst und mit Cobalt(II)acetat unter Inertgas gerührt. Anschließend erfolgten die Oxidation mit Luftsauerstoff und der Ligandenaustausch durch Zugabe von 2,4-Dinitrophenol und Rühren bei Raumtemperatur. Das Produkt **109** konnte durch Umkristallisation in Acetonitril in sehr guten Ausbeuten erhalten werden.

Insgesamt ist es gelungen, den Katalysator 1,2-Phenylenediamino-*N,N*-bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicylidene)-cobalt(III)-2,4-dinitrophenolat **11** in einer einfachen dreistufigen Syntheseroute herzustellen. Die Gesamtausbeute betrug 55%.

### 3.4.2.2 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid

Speziell über den Katalysator **11** wurde in der bisherigen Literatur noch nicht berichtet. Es gibt Untersuchungen eines ähnlichen Katalysators, der sich darin

unterscheidet, dass die Amin-Brücke nicht aromatisch, sondern aliphatisch ist.<sup>[91]</sup> Dort wurden Untersuchungen mit verschiedenen Co-Katalysatoren durchgeführt. Zentral ist dabei die Frage, welcher Co-Katalysator (ionisch oder nicht ionische Liganden) die beste Aktivität erreicht. Sie erzielten mit einem Äquivalent [PPN]Cl bei 45 °C und 20 bar Druck eine TOF von 1400 h<sup>-1</sup> bei 3% Anteil an cyclischem Carbonat. Das erhaltene Molekulargewicht lag bei 25900 g/mol.<sup>[91,92]</sup> Es stellte sich heraus, dass organische Ammoniumsalze die besten Ergebnisse lieferten. Auch konnten sie feststellen, dass durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration die Aktivität gesteigert werden kann. Es wurde festgestellt, dass mit der Co-Katalysatorkonzentration auch der Anteil an cyclischen Propylencarbonat stieg. Neben [PPN]Cl als Co-Katalysator erzielte auch MTBD als starke organische Base sehr gute Ergebnisse.<sup>[92]</sup> Bezüglich des Etheranteils und der Steuerung des Molekulargewichts wurde nichts erwähnt.

Wie in Kapitel 3.4.1 beschrieben, wurde Katalysator **11** erfolgreich für die Direktsynthese eingesetzt. In diesem Abschnitt wird über die Copolymerisation mit diesem Katalysator eingehender berichtet. Vor allem die Druckabhängigkeit des Katalysators und auch der Einfluss unter Verwendung eines Lösungsmittels wurden betrachtet. Das Verhalten des Katalysators wurde zum Letzten auch mit Startreagenzien getestet. Die erhaltenen Ergebnisse wurden im Rahmen einer von mir betreuten Bachelorarbeit von *Jos Tasche* erhalten.<sup>[93]</sup>

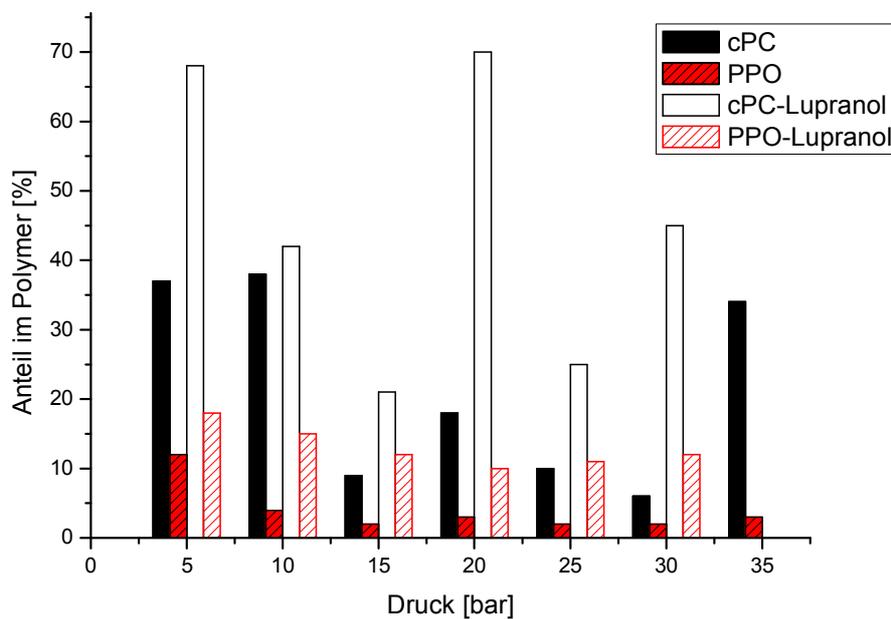
Die Reaktionsbedingungen können Tabelle 26 entnommen werden. Es wurden zwei Polymerisationsreihen bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Bei der zweiten Reihe wurden jeweils 2.34 mmol Lupranol<sup>®</sup> 1200 zum Polymerisationsansatz gegeben.

**Tabelle 26. Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Katalysator 11.**

Katalysator	<b>11</b> ; 0.234 mmol
Co-Katalysator	TEA-OAc; 0.468 mmol
Lupranol <sup>®</sup> 1200	2.34 mmol
Propylenoxid	462 mmol
Reaktionstemperatur	55 °C
Reaktionszeit	4 h
Reaktionsdruck	5 – 35 bar

Durch einen höheren Etheranteil im Polymer sinkt die Glasstemperatur. Die Etherverknüpfungen resultieren in einer höheren Beweglichkeit der Ketten als bei den Carbonatvernetzungen. Wie schon erwähnt, wird die Verarbeitung als Präpolymer für die Polyurethansynthese dadurch einfacher.

Der Ethergehalt im resultierenden Polymer wurde als Funktion des Kohlenstoffdioxid-Drucks kartiert. Im Diagramm 125 ist die Zusammensetzung des Polymeransatzes in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Es wurden Polymerisationsreihen ohne und mit Zugabe von Lupranol® 1200 durchgeführt.

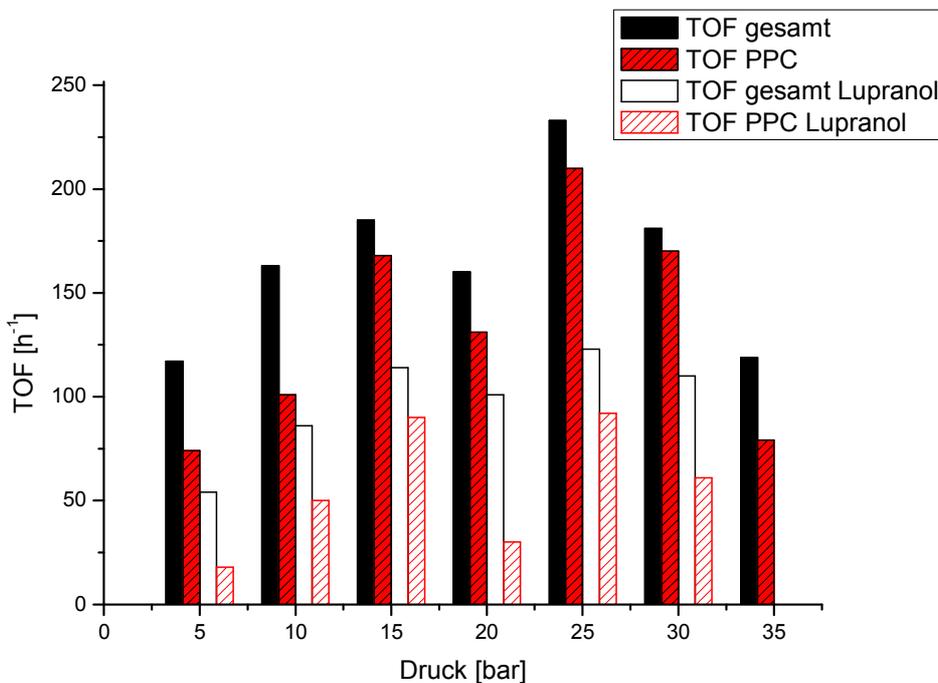


**Abb. 125: Zusammensetzung des Polymers in Abhängigkeit vom Druck.**

Der Anteil an Etherverknüpfungen zeigt eine Druckabhängigkeit. Bei niedrigen Kohlenstoffdioxid-Drücken ist der Anteil im Polymer größer und sinkt ab 15 bar auf einen annähernd konstanten Wert von 3% (ohne Lupranol-Zugabe) und 11% (mit Lupranol-Zugabe). Je größer der CO<sub>2</sub>-Druck, desto mehr wird die Homopolymerisation von Propylenoxid unterdrückt. Durch Zugabe von Lupranol® 1200 erhöht sich der Anteil an Etherverknüpfungen im Polymer. Bei Lupranol® 1200 handelt es sich um ein Polypropylenglycol. Bei 5 bar konnte ein Maximalwert an Etherverknüpfung von 12% (ohne Lupranol) und 18% (mit Lupranol) erhalten werden. Für den Anteil an cyclischem Carbonat lässt sich keine Druckabhängigkeit feststellen. Dieser variiert stark. Zwischen 15 und 30 bar ist der Anteil niedrig, steigt

aber bei 35 bar wieder an (ohne Lupranol). Durch Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 erhöht sich der Anteil an cyclischem Carbonat. Aber auch hier lässt sich keine Abhängigkeit vom Druck feststellen. Bei 15 und 25 bar ist der Anteil niedriger (21 bzw. 25%), wogegen gerade bei 5 und 20 bar die Werte im Vergleich sehr hoch sind (68 bzw. 70%). Dies lässt sich ohne weitere Untersuchungen über das „backbiting“ nicht erklären.

Abbildung 126 zeigt die Abhängigkeit der Umsatzfrequenz vom Druck. Auch hier wurden Polymerisationsreihen mit unterschiedlichen Drücken durchgeführt. Weiterhin sind zwei TOF-Werte gezeigt. Der TOF-Wert bezogen auf die reine Polymerausbeute und der TOF-Wert der gesamten Ausbeute, Polymer plus cPC.

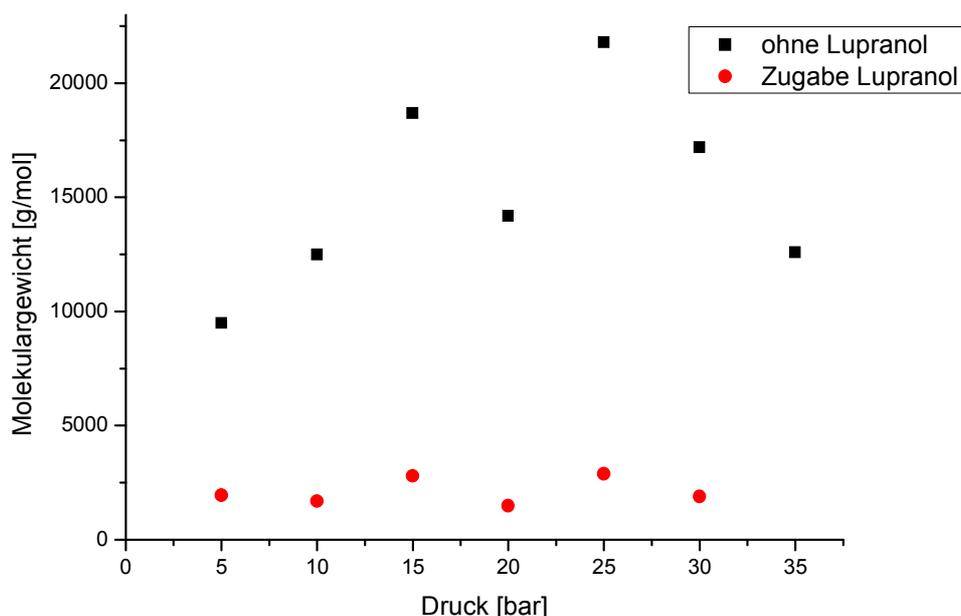


**Abb. 126: TOF in Abhängigkeit vom Druck.**

Die Umsatzfrequenz steigt mit höher werdendem Druck an. Sie erreicht bei 15 bar ein Maximum und fällt dann leicht ab. Der gleiche Trend zeigt sich ebenfalls bei der Polymerisationsreihe mit Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200. Die Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 senkt die Aktivität auf fast die Hälfte. Die Umsatzfrequenz bezogen auf die Gesamtausbeute ist immer höher als die Werte für das reine Polymer. Dies geht auf den Anteil an cyclischen Propylencarbonat zurück.

Es konnte somit eine Druckabhängigkeit des Etheranteils im Polymer und der Umsatzfrequenz gezeigt werden. Dabei ist der Katalysator auch bei Zugabe von Lupranol® 1200 als Startreagenz noch aktiv. Der Anteil an Etherverknüpfungen im Polymer konnte auf einen Wert von 18% gesteigert werden.

Abbildung 127 zeigt die Abhängigkeit des Molekulargewichtes vom Druck beider Polymerisationsreihen.



**Abb. 127: Molekulargewicht in Abhängigkeit vom Druck.**

Die Molekulargewichte der Polymerisationsreihe ohne Lupranol-Zugabe steigen mit höher werdendem Druck. Sie liegen in einem Bereich zwischen 9500 und 22000 g/mol. Die erhaltenen Molekulargewichte sind abhängig von der Aktivität. Sie steigen mit dem Umsatz an Propylenoxid. Es ergibt sich der gleiche Verlauf wie für die Umsatzfrequenzen in Abbildung 126. Bei 25 bar wird ein Maximum erreicht und ab 30 bar sinkt die Molmasse wieder.

Durch Zugabe von Lupranol® 1200 (2.34 mmol), das 13fache an Katalysatorkonzentration, zeigt sich eine deutliche Abnahme des Molekulargewichtes. Hier liegen die Werte in einem Bereich von 1500 – 2900 g/mol. Diese erhaltenen Molekulargewichte sind nahezu unabhängig vom Druck.

Es ist demnach möglich, durch Zugabe von Lupranol® 1200 als Startreagenz auch unter Verwendung eines nicht ionischen Katalysators **11** das Molekulargewicht

einzustellen. Die Gründe können anhand des ablaufenden Mechanismus erklärt werden und sind in Kapitel 3.3 erläutert.

Tabelle 27 gibt einen Überblick über die Ketten pro Cobalt beider Polymerisationsreihen. Die Ketten pro Metallzentrum steigen mit Zugabe von Lupranol® 1200 zum Polymerisationsansatz.

**Tabelle 27: Vergleich der Ketten pro Cobalt.**

Eintrag	Druck [bar ]	Ketten pro Co	Ketten pro Co mit Lupranol
1	5	3.2	3.6
2	10	3.3	11.9
3	15	3.6	13.0
4	20	3.7	8.2
5	25	3.9	12.9
6	30	4.0	12.8

Bei 10 bar konnte ein Polymer mit einem Etheranteil ohne Lupranol-Zugabe von 6% erhalten werden. Die Regulierung des Molekulargewichtes wurde hier näher untersucht. Dazu wurde die Konzentration des Lupranols® 1200 variiert. Die Ergebnisse dieser Konzentrationsreihe sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

Mit einer Lupranolkonzentration von 2.34 mmol konnte das Molekulargewicht um das Zehnfache gesenkt werden. Eine Erhöhung der Konzentration auf das Doppelte (4.68 mmol) konnte das Molekulargewicht nicht mehr erheblich verändern.

**Tabelle 28: Ergebnisse der Polymerisation bei 10 bar.**

Eintrag	Lupranol [mmol]	cPC [%]	PPO [%]	TOF [h <sup>-1</sup> ]	TOF gesamt [h <sup>-1</sup> ]	Mn [g/mol]	Ketten pro Co
1	0	38	4	101	163	12500	3,3
2	2.34	42	15	50	86	1700	11,9
3	4.68	40	40	56	93	1400	16,1

Der Anteil an cyclischem Carbonat ist dabei nahezu unabhängig von der Lupranolkonzentration. Die Umsatzfrequenz sinkt mit Zugabe von Lupranol® 1200. Die OH-Gruppen wirken desaktivierend auf den Katalysator. Der Anteil an

Etherverknüpfungen im Polymer steigt durch Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 bis auf 40% an.

Die Glaspunkte sind in Tabelle 29 dargestellt. Diese sind mit Werten von 9.5 bis -22 ° C deutlich niedriger als herkömmliches PPC. Zum Vergleich: Eintrag 1, ohne Lupranol-Zugabe, hat einen Glaspunkt von 36.5 °C. Nach Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 sinkt dieser auf -11.2 (Eintrag 2) bzw. -21.9 (Eintrag 3) ab.

**Tabelle 29: Übersicht über die erhaltenen Glaspunkte.**

<b>Eintrag</b>	<b>Lupranol/Kat</b>	<b>Druck [bar]</b>	<b>Tg [°C]</b>
1	0	10	36.5
2	10	10	-11.2
3	20	10	-21.9
4	10	5	-18.8
5	10	15	8.58
6	10	20	-15.2
7	10	25	9.44
8	10	30	-7.4

Durch Verwendung eines Cobalt-Salen-Komplexes **11** konnte unter Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 eine Molekulargewichtsregulierung erreicht werden. Die erhaltenen Molmassen liegen im gewünschten Bereich um 2000 g/mol. Die Glastemperatur konnte durch Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 und Druckminderung erniedrigt werden. Die so erhaltenen Präpolymere erfüllen somit alle Vorraussetzungen für den Einsatz in der Polyurethansynthese.

## Kapitel 4

### Zusammenfassung

Im Verlauf der vorliegenden Arbeit wurde die Verwendung von Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein untersucht: In diesem Fall die Copolymerisation mit Propylenoxid unter Verwendung von homogenen Metall-Salen-Katalysatoren. Die Bearbeitung erfolgte in drei Teilgebieten.

In einem ersten Teil der Arbeit wurden neue Synthesewege für die Darstellung von ionischen Cobalt-Salen Komplexen zugänglich gemacht. Dabei wurden folgende Kriterien angelegt: günstige Edukte, keine aufwendigen Synthesen und möglichst wenige Stufen zum Katalysator. Ausgehend von drei verschiedenen Edukten wurden unterschiedliche Synthesewege generiert und untersucht. Als Edukte kamen *4-tert*-Butylphenol, *o*-Cresol und 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd zum Einsatz. Insgesamt konnten über verschiedene Ansätze sieben Salen-Komplexe synthetisiert werden. Dabei zeigte sich, dass die Synthese ausgehend von *4-tert*-Butylphenol die vorher gestellten Ansprüche nicht erfüllt. Das Edukt zwar ist günstig, aber die Synthesen sind sehr aufwendig und die gesamte Syntheseroute ist mit zwölf Stufen zu lang und die Gesamtausbeute zu niedrig (5%). *o*-Cresol erfüllt die Anforderungen an einen guten Ausgangsstoff für die Synthese von ionischen Salen-Komplexen. Durch Verwendung von unterschiedlichen Säurechloriden konnte eine Variabilität der Kettenlänge und -struktur erreicht werden. Die Gesamtausbeuten über neun Synthesestufen liegen zwischen 19 und 23%. 4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd erfüllt viele der in der Motivation gestellten Anforderungen an ein gutes Edukt für die Synthese von ionischen Salen-Komplexen. Es konnten in neun bzw. acht Stufen zwei verschiedene Salen-Komplexe mit vier ionischen Gruppen in Ausbeuten von 12-18% dargestellt werden. Ebenfalls konnte über einen anderen Ansatz in 10 Stufen ein Salen-Komplex mit zwei ionischen Gruppen in einer Gesamtausbeute von 10% dargestellt werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit wurden die hergestellten Salen-Komplexe für die Copolymerisation von Propylenoxid und Kohlenstoffdioxid getestet. Zu Beginn wurden alle Komplexe bezüglich ihrer Aktivität untersucht. Die Salen-Komplexe **01**, **05** und **06** zeigten keine Aktivität für die Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid. Es konnte gezeigt werden, dass die Alkylkettenlänge keinen Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Katalysator **02** (TOF: 312 h<sup>-1</sup>) und **04** (TOF: 376 h<sup>-1</sup>) zeigen ähnliche Aktivitäten. Sie unterscheiden sich durch eine CH<sub>2</sub>-Gruppe in der Seitenkette. Die Einführung von Funktionalität an der Seitenkette dagegen zeigt deutlichen Einfluss. So erzielte Katalysator **03** (TOF: 571 h<sup>-1</sup>) die höchste Aktivität. Er trägt zusätzlich eine Hydroxidfunktion. Hingegen zeigte Komplex **05** mit einem Furanyling an der Seitenkette keine Aktivität für die Copolymerisation mit Propylenoxid. Die Erhöhung der ionischen Gruppen im Ligandsystem führte zu keiner Aktivitätssteigerung (Katalysator **07**; TOF: 318 h<sup>-1</sup>).

Das Verhalten der Katalysatoren **02** und **04** bei der Copolymerisation wurde genauer untersucht. Durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration konnte eine bis zu 10fache Aktivitätssteigerung erreicht werden. Die dabei entstehende Induktionszeit ist abhängig von der Art des Co-Katalysators. Ein stark koordinierender Co-Katalysator (OAc) erzeugt deutlich höhere Induktionszeiten als ein schwach koordinierender (Cl). Die erzielten Molmassen waren nicht mehr linear abhängig vom Umsatz sondern fielen annähernd linear mit steigender Co-Katalysatorkonzentration. So konnte durch Erhöhung der Co-Katalysatorkonzentration Polypropylencarbonat mit einem Molekulargewicht von 13000 g/mol bei einem Propylenoxidumsatz von 35% dargestellt werden. Es konnte ein Katalysemodell postuliert und ein Geschwindigkeitsgesetz generiert werden, welche in Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen stehen:

$$v = \frac{d[PPC]}{dt} = k \cdot [PO]^1 \cdot [Kat]^1 \cdot [Co - Kat]^1 \cdot [CO_2]^d$$

Im dritten Teil der Arbeit wurde unter Verwendung von Katalysator **04** der Einfluss von Startreagenzien auf die Aktivität und die Molmasse untersucht. Als Startreagenz diente Lupranol<sup>®</sup> 1200, ein Polypropylenglycol mit einer Molmasse von 450 g/mol. Durch Zugabe von Lupranol<sup>®</sup> 1200 konnte eine Regulierung des Molekulargewichtes erreicht werden. Die erhaltenen Molmassen lagen in einem Bereich von 2000-4000 g/mol. Die Umsatzfrequenzen sanken mit steigender Konzentration an

Lupranol® 1200 von  $780 \text{ h}^{-1}$  auf bis zu  $138 \text{ h}^{-1}$ . Der Anteil an cyclischen Propylencarbonat stieg bis zu 75% an. Der Anteil an cyclischen Propylencarbonat ist abhängig vom Molekulargewicht. Ab einer Molmasse von ca.  $10000 \text{ g/mol}$  stieg der Anteil an cyclischem Carbonat auf bis zu 75% an.

Unter Verwendung eines nicht ionischen Cobalt-Salen Komplexes **11** konnte ebenfalls eine Molekulargewichtsregulierung mit Lupranol® 1200 erreicht werden. Die erhaltenen Molmassen lagen in einem Bereich von  $1500 - 3000 \text{ g/mol}$ . Die Umsatzfrequenz sank ebenso mit Erhöhung der Lupranolkonzentration. Durch Senkung des Kohlenstoffdioxid drucks während der Reaktion konnte ein Anteil an Etherverknüpfungen im Polymer von 18% erreicht werden. Die dargestellten Oligocarbonatdiolen haben eine enge Molmassenverteilung und die Glaspunkte liegen im Bereich von  $-21$  bis  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## Kapitel 5

### Summary

It was the aim of the present thesis to investigate the use of carbon dioxide as building block for polymers, in this special case the copolymerisation with propylene oxide catalysed by homogeneous metal-salen complexes. The investigation consists of three parts.

In the first part, new pathways were being explored for the synthesis of ionic cobalt-salen complexes. These new pathways had to meet the following requirements: low price starting materials, simple reactions and preferably just a few steps to the catalyst. Based on three different starting materials, various reaction pathways were generated and investigated. The following reactants were used: 4-*tert*-butylphenol, *o*-cresol and 4-methoxy-3-methylbenzaldehyde. Altogether, seven different complexes could be synthesised. The synthesis using 4-*tert*-butylphenol as starting material failed to meet the previously established requirements. 4-*tert*-butylphenol is inexpensive but the specific syntheses were too complicated, the whole reaction pathway comprises twelve steps and showed an overall yield of 5%. Using *o*-cresol as starting material was more successful: It meets the requirements as a good starting material for the synthesis of ionic salen complexes. Various complexes could be generated in nine steps. It was possible to synthesise complexes with different chain lengths and structures using various acid chlorides. The overall yield was found to be between 19 and 23%. 4-methoxy-3-methylbenzaldehyde met many of the requirements for a good starting material established in the task description. Two complexes could be synthesised in eight, respectively nine steps with four ionic groups in the ligand framework. Overall yields achieved values between 12-18%. In addition to this, another complex with two ionic groups could be synthesised via a different ten-step pathway with an overall yield of 10%.

The second part of this thesis describes the examination of the different complexes for the copolymerisation of carbon dioxide and propylene oxide. At the beginning, all complexes were tested with regard to their activity. Complex **01**, **05** and **06** showed

no activity toward the copolymerisation of carbon dioxide and propylene oxide. It could be demonstrated that the alkyl chain length had no effect on the activity of the catalyst. Catalysts **02** (TOF: 312 h<sup>-1</sup>) and **04** (TOF: 376 h<sup>-1</sup>), differing from each other by one CH<sub>2</sub>-group, showed similar activities. The activity could be influenced by using functionalized alkyl chains. The highest TOF could be achieved by catalyst **03** (TOF: 571 h<sup>-1</sup>) with a hydroxide group. In contrast to this, complex **05**, with a furanyl ring inserted into a side chain, showed no activity. An increase in the number of ionic groups in the ligand framework did not lead to a higher activity (catalyst **03**; TOF: 318 h<sup>-1</sup>). The specific behaviour of catalysts **02** and **04** during the copolymerisation was explored in more detail. By increasing the concentration of the co-catalyst, a tenfold increase in activity could be achieved. The resulting induction time depends on the type of co-catalyst. A higher coordinating co-catalyst (OAc) caused a longer induction time than a lower coordinating co-catalyst (Cl). The observed molecular weights showed no linear dependency on propylene oxide turnover but decreased approximately exponentially with higher co-catalyst concentration. A propylene oxide turnover of 35% gave polymers with a molecular weight of 13,000 g/mol.

In the third part, the behaviour of catalyst **04** with regard to activity and molar mass was examined using Lupranol<sup>®</sup> 1200 as starting reagent - a polypropylene glycol with a molecular weight of 450 g/mol. A regulation of the molecular weight could be achieved. The molar masses ranged from 2,000 to 4,000 g/mol. The turnover frequency decreased with higher concentration of Lupranol<sup>®</sup> 1200 (from 780 h<sup>-1</sup> to 138 h<sup>-1</sup>). It was found that the percentage of cyclic propylene carbonate depends on the molecular weight. Especially below 10,000 g/mol, the percentage increased to values of up to 75%. Using the non-ionic co-catalyst **11**, a regulation of the molecular weight could also be achieved with Lupranol<sup>®</sup> 1200. The molecular weight obtained ranged from 1,500-3,000 g/mol. Again, the activity decreased with higher Lupranol concentration. A decrease in carbon dioxide pressure gave a higher percentage of ether linkages in the polymer: up to 18%. The illustrated oligocarbonate diols showed a narrow molecular weight distribution and glass transition temperatures from -21°C to 10°C.

## **Kapitel 6**

### **Experimenteller Teil**

#### **6.1 Katalysatorsynthese**

##### **6.1.1 Allgemeines**

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders angegeben unter Anwendung der Standardschlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas diente Argon von der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99.996%, welches zur weiteren Reinigung durch eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim geleitet wurde.

##### **6.1.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien**

Dichlormethan wurde mehrere Tage über Calciumhydrid erhitzt, abdestilliert und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt.

Diethylether wurde mehrere Tage über Natrium erhitzt, abdestilliert und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt.

Ethanol wurde nach mehrtägigem Erhitzen über Magnesium abdestilliert und unter Argon-Schutzgas gelagert.

Tetrahydrofuran wurde über Kalium zwei Tage erhitzt, abdestilliert und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt.

Triethylamin wurde mehrere Tage über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt, abdestilliert und unter Argon-Schutzgas gelagert.

Folgende absoluten Lösungsmittel wurden käuflich erworben:

Methanol – Sigma Aldrich Nr. 65542 (absolut über Molsieb; H<sub>2</sub>O < 0.01%)

Acetonitril – Fluka Nr. 00695 (absolut über Molsieb; H<sub>2</sub>O = 0.001%)

Dimethylformamid – Sigma Aldrich Nr. 40248 (absolut über Molsieb; H<sub>2</sub>O < 0.01%)

Pyridin – Fluka Nr. 82704 (absolut über Molsieb; H<sub>2</sub>O = 0.001%)

Alle anderen Lösungsmittel wurden vor Gebrauch destilliert.

### **Edukte**

4-*tert*-Butylphenol wurde von der Firma Aldrich Nr. B99901 (99% zur Synthese) erworben und ohne weitere Reinigung verwendet.

*o*-Cresol wurde von der Firma Merck Nr. 809692 (zur Synthese) erworben und bei Bedarf vor Gebrauch destilliert.

4-Hydroxybenzoesäure wurde von der Firma Merck Nr. 821814 (zur Synthese) erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd wurde von der Firma Aldrich Nr. 152129 (99% zur Synthese) bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Folgende Feinchemikalien wurden käuflich erworben und unter Argon-Schutzgas aufbewahrt:

Cobalt(II)-acetat – Aldrich Nr. 399973 (99.995%)

Chrom(II)-chlorid – Merck Nr. 802482 (zur Synthese)

Vinylmagnesiumbromid – Aldrich Nr. 225584 (1.0 M in THF)

Allylmagnesiumbromid – Aldrich Nr. 225754 (1.0 M in Diethylether)

Bortribromid – Aldrich Nr. 419508 (>99%)

Boran-THF-Komplex – Aldrich Nr. 176192 (1.0 M in THF)

### **5.1.1.2 Chromatographie und Geräte**

#### **6.1.1.2.1 Dünnschichtchromatographie (DC)**

Es wurde Kieselgelfolie (Merck DC Alufolie 60 F<sub>254</sub>) verwendet. Die Detektion erfolgte mit einer UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm.

#### **6.1.1.2.2 Präparative Säulenchromatographie**

Diese Trennung erfolgte nach dem Flash-Verfahren mit leichtem Druck über eine Säule. Als Trennmaterial diente Kieselgel der Firma Macherey-Nagel Nr. 815330.25 mit einer Korngröße 0.063-0.2 mm.

#### **6.1.1.2.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)**

Alle dargestellten Verbindungen wurden mittels <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Spektroskopie mit einem Bruker Ultrashield 400 Spektrometer charakterisiert. Die chemische Verschiebung wurde auf das jeweilige Lösungsmittelsignal bezogen. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden bei 400 MHz in einem 5-mm-Röhrchen über einen Messbereich von 0 bis 14 ppm vermessen. Die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren erfolgte bei 101 MHz in einem Messbereich von 0 bis 220 ppm. Die Zuordnung der Signale erfolgte durch Aufnahme von zweidimensionalen NMR-Spektren (H,H-COSY, C,H-COSY).

#### **6.1.1.2.4 Massenspektrometrie (MS)**

Die EI-Massenspektren wurden mit einem doppelfokussierenden VG Analytical VG/70-250 S-Spektrometer aufgenommen. Die FAB-Massenspektren mit einem doppelfokussierenden Spektrometer VG/70-250 F der Firma VG Analytical.

### 6.1.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften (AVV)

#### *Formylierung der Phenol-Derivate (AVV 1)*

Eine Lösung aus 2,4-Di-*tert*-butylphenol, Paraformaldehyd (2.5 Äq.), Magnesium(II)-chlorid (2 Äq.) und abs. Triethylamin (2 Äq.) in abs. THF wurde für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die gelbe Suspension mit Salzsäure (5%) versetzt. Nach Extraktion mit Diethylether wurden die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das jeweilige Produkt als Öl erhalten. Die Reinigung erfolgte falls notwendig säulenchromatographisch mit EE/PE (1/7) als Laufmittel.

#### *Methylierung der Phenol-Derivate (AVV 2)*

Das jeweilige Phenol-Derivat wurde in Aceton gelöst, mit Kaliumcarbonat (3 Äq.) und Methyljodid (1 Äq.) versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die farblose Suspension mit Wasser versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigung als Flüssigkeit erhalten.

#### *Hydrierung (AVV 3)*

Die Carbonylverbindung wurde in Ethanol gelöst, mit Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) versetzt und unter Wasserstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktion wurde mit NMR-Spektroskopie verfolgt und nach Beendigung der Reaktion die Suspension über Celite filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das jeweilige Produkt als Flüssigkeit erhalten werden.

### *Demethylierung der geschützten Phenol-Derivate (AVV 4)*

Das Edukt wurde unter Argonschutzgas in abs. Dichlormethan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Nach Zugabe von Bortribromid (1.2 Äq.) wurde die Reaktionslösung langsam auf RT erwärmt und anschließend eine Stunde gerührt. Unter Eiskühlung wurde das überschüssige Bortribromid vorsichtig mit Eis hydrolisiert. Das Produkt wurde mit Ethylacetat extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als Flüssigkeit erhalten und bei Bedarf destilliert.

### *Darstellung der Salen-Liganden (AVV 5)*

Der jeweilige Aldehyd wurde unter Argonschutzgas in abs. Ethanol gelöst, mit 1,2-Diaminocyclohexan (1.1 Äq.) versetzt und für 12 Stunden bei RT gerührt. Dabei bildete sich ein gelbes Öl. Das überschüssige Ethanol wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei Bedarf wurde aus Methanol umkristallisiert.

### *Friedel-Crafts-Acylierung der geschützten Phenol-Derivate (AVV 6)*

Unter Argonschutzgas wurde Aluminiumchlorid (1.5 Äq.) in abs. Dichlormethan suspendiert, auf -20 °C gekühlt und mit dem jeweiligen Säurechlorid (1.1 Äq.) versetzt. Anschließend wurde das geschützte Phenol-Derivat langsam über eine halbe Stunde zugetropft und die Suspension weitere drei Stunden bei -20 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das überschüssige Aluminiumchlorid vorsichtig mit Wasser hydrolisiert und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Produkt wurde als Feststoff nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten.

### *Einführung der ionischen Gruppen (AVV 7)*

Der jeweilige Salen-Ligand wurde unter Schutzgasatmosphäre in abs. Acetonitril gelöst, mit dem jeweiligen Amin (2 Äq.) versetzt und für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit abs. Diethylether coevapuiert. Der Rückstand wurde in abs. Ethanol gelöst, mit Silbertetrafluoroborat (2 Äq.) versetzt und für 12 Stunden im Dunkeln bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wurde als Feststoff erhalten.

### *Darstellung der ionischen Katalysatoren (AVV 8)*

Der jeweilige ionische Ligand wurde in abs. Ethanol gelöst, mit Cobalt(II)-acetat (1 Äq.) und für zwei Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der rote Rückstand dreimal mit Diethylether coevapuiert. Nach Zugabe von Dichlormethan wurde die Lösung mit 2,4-Dinitrophenol (1 Äq.) versetzt und für zwei Stunden unter Luftzufuhr gerührt. Nun wurde die Lösung mit Natriumdinitrophenolat (3 Äq.) versetzt und über Nacht bei RT gerührt. Die Reaktionssuspension wurde über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt wurde als brauner Feststoff erhalten.

### *Grignard-Reaktion (AVV 9)*

Das Grignard-Reagenz (1-2 Äq.) wurde auf 0 °C gekühlt und langsam mit dem Edukt, gelöst in abs. Tetrahydrofuran, versetzt so dass die Temperatur 5 °C nicht überschritt. Anschließend wurde die Suspension für vier Stunden bei RT gerührt und dann mit gesättigter Ammoniumchloridlösung versetzt. Das Produkt wurde mit Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Es wurde ein Feststoff erhalten, der bei Bedarf säulenchromatographisch mit EE/PE (1/9) als Laufmittel gereinigt wurde.

*Hydroborierung (AVV 10)*

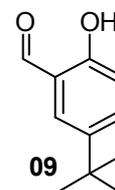
Unter Argonschutzgasatmosphäre wurde der entsprechende Alkohol in abs. Tetrahydrofuran gelöst, auf 0 °C gekühlt und langsam mit Boran-THF-Addukt (1 M Lsg. in THF) versetzt. Die Lösung wurde anschließend auf RT erwärmt und für 12 Stunden gerührt. Danach wurde die Lösung bei 0 °C mit einer Lösung aus Natriumhydroxid und Wasserstoffperoxid im Verhältnis 1:1 versetzt und bei RT weitere vier Stunden gerührt. Das Produkt wurde mit Ether extrahiert und die organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde säulenchromatographisch an DCM/MeOH (9/1) gereinigt.

**6.1.3 Synthesen***Darstellung von 5-tert-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd 09*

Ausbeute: 22.0 g (124 mmol) 93%

Molekulargewicht: 178.23 g/mol

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 20.0 g 4-*tert*-Butylphenol **08** (133 mmol), 25.4 g Magnesiumchlorid (266 mmol), 10.0 g Paraformaldehyd (333 mmol), 37.4 mL Triethylamin (266 mmol) und 200 mL THF eingesetzt. Das Produkt **09** konnte als gelbes Öl erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 10.88 (s, 1H; OH), 9.89 (s, 1H; CHO), 7.59 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; H-Aromat), 7.52 (d, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1H; H-Aromat), 6.94 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; H-Aromat), 1.33 (s, 9H; *t*-Bu).

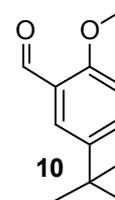
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 196.9 (CHO), 159.6, 142.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 134.7 (C-Aromat), 129.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 120.2, 117.2 (C-Aromat), 33.9 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu), 31.1 (CH<sub>3</sub>-*t*-Bu).

*Darstellung von 5-tert-Butyl-2-methoxybenzaldehyd 10*

Ausbeute: 8.55 g (44.5 mmol) 99%

Molekulargewicht: 192.25 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 2** durchgeführt. Es wurden 8.00 g 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **09** (44.9 mmol), 18.0 g Kaliumcarbonat (135 mmol), 2.79 mL Methyljodid (44.9 mmol) und 150 mL Aceton eingesetzt. Das Produkt **10** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 10.47 (s, 1H; CHO), 7.85 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.3 Hz, 1H; H-Aromat), 7.59 (dd, <sup>2</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.4 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; H-Aromat), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 1H; H-Aromat), 3.91 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 1.31 (s, 9H, *t*-Bu).

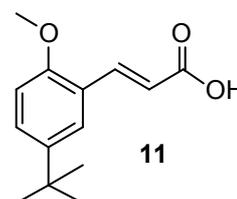
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 194.3 (CHO), 159.6, 142.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 134.7 (C-Aromat), 130.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 120.2, 117.2 (C-Aromat), 56.9 (CH<sub>3</sub>-O), 33.9 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu), 31.1 (CH<sub>3</sub>-*t*-Bu).

*Darstellung von 3-(5-tert-Butyl-2-methoxyphenyl)acrylsäure 11*

Ausbeute: 25.1 g (107 mmol) 74%

Molekulargewicht: 234.29 g/mol

Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>



Es wurden 5-*tert*-Butyl-2-methoxybenzaldehyd **10** (27.9 g, 145 mmol) und Malonsäure (30.2 g, 290 mmol) in Pyridin (200 mL) gelöst, mit Piperidin (6.02 mL) versetzt und für zwei Stunden bei 85 °C erhitzt. Anschließend wurde die gelbe Lösung für weitere zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde das Produkt **11** durch Zugabe von kalter Salzsäure (2 M) als gelber Feststoff gefällt, abfiltriert, mit kaltem dest. Wasser gewaschen und getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.09 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1H; CH-vinyl), 7.54 (s, 1H; H-Aromat), 7.4 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1H; H-Aromat), 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 1H; H-Aromat), 6.60 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 16.1$  Hz, 1H; CH-vinyl), 3.88 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 1.32 (s, 9H; *t*-Bu).

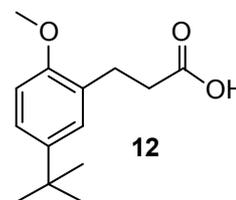
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 173.4 (COOH), 157.0, 143.8 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 143.4 (CH-vinyl), 129.4, 126.8 (C-Aromat), 122.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 118.0 (CH-vinyl), 111.3 (C-Aromat), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 34.5 ( $\text{C}_q\text{-}t\text{-Bu}$ ), 31.8 ( $\text{CH}_3\text{-}t\text{-Bu}$ ).

### Darstellung von 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propansäure **12**

Ausbeute: 25.3 g (107 mmol) 100%

Molekulargewicht: 236.31 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_3$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 3** durchgeführt. Es wurden 25.1 g 3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)acrylsäure **11** (107 mmol), 2.51 g Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) und 200 mL Ethanol verwendet. Das Produkt **12** konnte nach Entfernen als farbloser Feststoff erhalten werden.

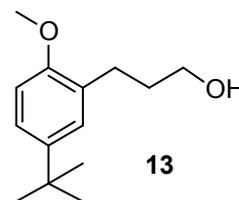
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.37 (bs, 1H; COOH), 7.20 (m, 2H; H-Aromat), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.80 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 2.94 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.65 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.29 (s, 9H; *t*-Bu).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 178.5 (COOH), 157.1, 143.9 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 129.4, (C-Aromat), 128.9 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 126.8 (C-Aromat), 112.3 (C-Aromat), 56.1 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 39.2 ( $\text{CH}_2$ ), 34.5 ( $\text{C}_q\text{-}t\text{-Bu}$ ), 31.8 ( $\text{CH}_3\text{-}t\text{-Bu}$ ), 28.7 ( $\text{CH}_2$ ).

**Darstellung von 3-(5-tert-Butyl-2-methoxyphenyl)propan-1-ol **13****

Ausbeute: 23.2 g (105 mmol) 98%

Molekulargewicht: 222.32 g/mol

 Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>


Unter Schlenkbedingungen wurde eine Lösung aus 3-(5-tert-Butyl-2-methoxyphenyl)propansäure **12** (25.3 g, 107 mmol) in abs. Diethylether (100 mL) langsam zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (10.8 g, 285 mmol) in abs. Diethylether getropft. Nach vollständiger Zugabe wurde die graue Suspension für zwölf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde die Suspension vorsichtig mit Ethylacetat versetzt und das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig mit dest. Wasser hydrolysiert. Die Reaktionslösung wurde filtriert und mit viel Ethylacetat nachgespült. Das Filtrat wurde getrocknet und nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte ein farbloses Öl **13** erhalten werden.

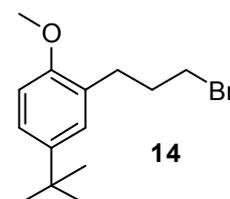
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.24-7.09 (m, 2H; H-Aromat), 6.79 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz, 1H; H-Aromat), 3.82 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 3.61 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.1 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>-OH), 2.72 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.92-1.75 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 9H; t-Bu).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157.1, 143.9 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.4, (C-Aromat), 129.0 (C<sub>q</sub>-Aromat), 126.8 (C-Aromat), 112.3 (C-Aromat), 70.1 (CH<sub>2</sub>-OH), 56.1 (CH<sub>3</sub>-O), 39.2 (CH<sub>2</sub>), 34.5 (C<sub>q</sub>-t-Bu), 31.8 (CH<sub>3</sub>-t-Bu), 30.7, 28.4 (CH<sub>2</sub>).

**Darstellung von 3-(3-Bromopropyl)-4-tert-butyl-methoxybenzol **14****

Ausbeute: 15.5 g (54.5 mmol) 98%

Molekulargewicht: 285.22 g/mol

 Summenformel: C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>BrO


3-(5-*tert*-Butyl-2-methoxyphenyl)propan-1-ol **13** (23.2 g, 105 mmol) wurde in Toluol gelöst, mit Phosphortribromid (19.7 mL, 209 mmol) versetzt und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit ges. Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen und mit Ethylacetat extrahiert. Das Produkt **14** konnte durch säulenchromatographische Reinigung an PE/EE als Laufmittel im Verhältnis 10/1 als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.19 (m, 2H; H-Aromat), 6.77 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.79 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.40 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 2.75 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19-2.06 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.30 (s, 9H; *t*-Bu).

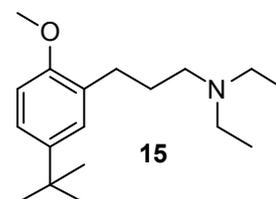
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.1, 143.9 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 129.4, (C-Aromat), 129.0 (C-Aromat), 127.8 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 112.3 (C-Aromat), 56.1 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 34.5 ( $\text{C}_q\text{-}t\text{-Bu}$ ), 33.8 ( $\text{CH}_2\text{-Br}$ ), 32.5 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_3\text{-}t\text{-Bu}$ ), 28.5 ( $\text{CH}_2$ ).

#### *Darstellung von 4-tert-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)methoxybenzol 15*

Ausbeute: 13.3 g (47.9 mmol) 88%

Molekulargewicht: 277.44 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{31}\text{NO}$



Es wurden 3-(3-Bromopropyl)-4-*tert*-butyl-methoxybenzol **14** (15.5 g, 54.5 mmol), Diethylamin (11.4 mL, 109 mmol) und Kaliumcarbonat (15.1 g, 109 mmol) in Acetonitril gelöst und für 24 Stunden bei 80 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen. Nach Zugabe von verd. Salzsäure (5%) wurde die wässrige Phase mit Natriumhydroxidlösung (1M) alkalisch gemacht und mit Dichlormethan extrahiert. Das Produkt **15** konnte nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten werden, der bei Bedarf aus Ether/Aceton (1/1) umkristallisiert wurde.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.22 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.12 (d,  $^2J_{\text{H,H}} = 2.0$  Hz, 1H; H-Aromat), 6.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.81 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.15-2.92 (m, 6H;  $\text{CH}_2\text{-Ethyl}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.69 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.37 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3\text{-Ethyl}$ ), 1.29 (s, 9H; *t*-Bu).

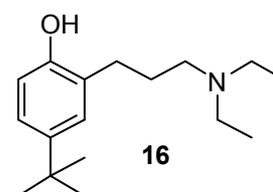
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.1, 143.9 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 129.4, (C-Aromat), 129.0 (C-Aromat), 127.8 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 112.3 (C-Aromat), 56.1 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 54.2 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 50.3 ( $\text{CH}_2\text{-Ethyl}$ ), 34.5 ( $\text{C}_q\text{-t-Bu}$ ), 31.8 ( $\text{CH}_3\text{-t-Bu}$ ), 28.5, 24.7 ( $\text{CH}_2$ ) 10.3 ( $\text{CH}_3\text{-Ethyl}$ ).

*Darstellung von 4-tert-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)phenol 16*

Ausbeute: 8.01 g (30.4 mmol) 63%

Molekulargewicht: 263.42 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{NO}$



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 13.3 g 4-*tert*-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)-methoxybenzol **15** (47.9 mmol), 9.87 mL Bortribromid (57.5 mmol) und 100 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **16** wurde nach Umkristallisation als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 10.18 (bs, 1H; OH), 7.11-6.95 (m, 3H; H-Aromat), 3.12-3.05 (m, 6H;  $\text{CH}_2\text{-Ethyl}$ ,  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 2.73 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.16-2.04 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.34 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 6H;  $\text{CH}_3\text{-Ethyl}$ ), 1.25 (s, 9H; *t*-Bu).

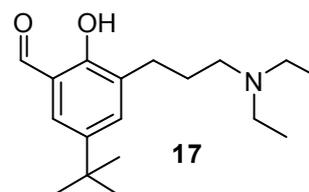
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 152.4, 143.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 127.3 (C-Aromat), 125.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 125.1, 116.3 (C-Aromat), 51.3 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 47.5 (2x $\text{CH}_2\text{-Ethyl}$ ), 34.4 ( $\text{C}_q\text{-t-Bu}$ ), 32.0 ( $\text{CH}_3\text{-t-Bu}$ ), 28.6, 24.3 ( $\text{CH}_2$ ), 9.1 ( $\text{CH}_3\text{-Ethyl}$ ).

*Darstellung von 5-tert-Butyl-3-(3-(diethylamino)propyl)-2-hydroxybenzaldehyd 17*

Ausbeute: 3.68 g (12.6 mmol) 42%

Molekulargewicht: 291.43 g/mol

Summenformel: C<sub>18</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 8.01 g 4-tert-Butyl-2-(3-(diethylamino)propyl)phenol **16** (30.4 mmol), 5.79 g Magnesiumchlorid (60.8 mmol), 2.28 g Paraformaldehyd (76.0 mmol) und 150 mL THF eingesetzt. Das Produkt **17** konnte durch Umkristallisation als beiger Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 11.63 (bs, 1H; OH), 9.89 (s, 1H; CHO), 7.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H; H-Aromat), 7.43 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.2 Hz, 1H; H-Aromat), 3.18-3.08 (m, 4 H; CH<sub>2</sub>-Ethyl), 3.08-3.00 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-N), 2.76 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.4 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.22-2.16 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>-Ethyl), 1.33 (s, 9H; t-Bu).

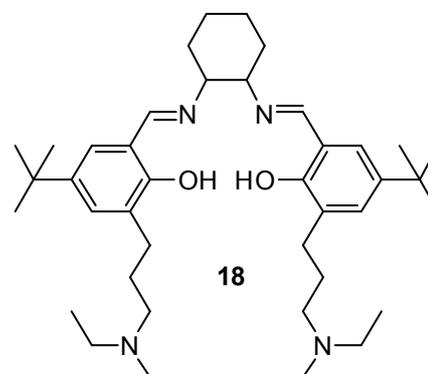
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 197.5 (CHO), 157.7, 143.3 (C<sub>q</sub>-Aromat), 135.6, 129.9 (C-Aromat), 128.1, 120.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 51.1 (CH<sub>2</sub>-N), 47.2 (2xCH<sub>2</sub>-Ethyl), 34.5 (C<sub>q</sub>-t-Bu) 31.6 (CH<sub>3</sub>-t-Bu), 27.3, 23.5 (CH<sub>2</sub>), 9.03 (CH<sub>3</sub>-Ethyl).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(5-tert-butyl-3-(3-(diethylamino)propyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin 18*

Ausbeute: 1.60 g (2.42 mmol) 65%

Molekulargewicht: 661.01 g/mol

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 2.18 g 5-tert-Butyl-3-(3-(diethylamino)propyl)-2-hydroxybenzaldehyd **17** (7.48 mmol), 0.450 mL (±)-trans-1,2-Diaminocyclohexan **06** (3.74 mmol) und 15 mL Ethanol eingesetzt. Es konnte ein gelber Feststoff **18** erhalten werden.

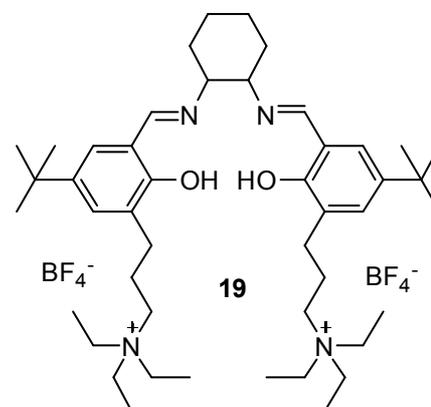
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.31 (s, 2H; CH-N), 7.18-7.15 (m, 2H; H-Aromat), 7.08-7.04 (m, 2H; H-Aromat), 3.37-3.35 (m, 2H; cyclohexyl-CH), 3.08-2.98 (m, 8H; 4xNCH<sub>2</sub>), 2.76-2.71 (4H; 2xNCH<sub>2</sub>), 2.67-2.62 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 2.11-2.07 (m, 4H; 4xCH<sub>2</sub>), 1.92-1.90 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.80-1.78 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.72-1.70 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.49-1.46 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.29 (s, 2xt-Bu), 1.24 (s, 12H; 4xCH<sub>3</sub>).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-trans-*N,N'*-Bis-(5-*tert*-butyl-3-(3-(triethylammonium)propyl)salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin-bistetrafluoroborat **19***

Ausbeute: 2.16 g (2.42 mmol) 100%

Molekulargewicht: 892.75 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_2$



( $\pm$ )-1,2-trans-*N,N'*-Bis-(5-*tert*-butyl-3-(3-(diethylamino)propyl)salicyliden)-1,2-cyclo-

hexyldiamin **18** (2.55 g, 3.86 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Ethyliodid (0.62 mL, 7.72 mmol) versetzt und für drei Stunden bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in Ethanol gelöst, mit Silbertetrafluoroborat (1.50 g, 7.72 mmol) versetzt und 12 Stunden bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Celite filtriert. Das Produkt **19** konnte als gelber Feststoff nach Entfernen des Lösungsmittels erhalten werden.

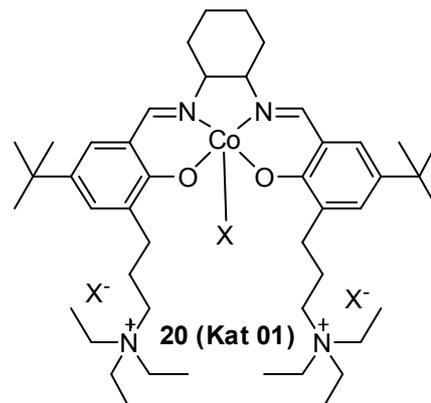
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.40 (s, 2H; CH-N), 7.27-7.25 (m, 2H; H-Aromat), 7.13-7.11 (m, 2H; H-Aromat), 3.72-3.70 (m, 2H; cyclohexyl-CH), 3.23-3.18 (m, 12H; 4xNCH<sub>2</sub>), 2.78-2.74 (4H; 2xNCH<sub>2</sub>), 2.70-2.68 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 2.10-2.06 (m, 4H; 4xCH<sub>2</sub>), 2.02-2.01 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.87-1.85 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.81-1.78 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.55-1.53 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 2xt-Bu), 1.23 (s, 18H; 6xCH<sub>3</sub>).

*Darstellung von (((±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(5-tert-butyl-3-(3-(triethylammonium)propyl)salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin)bis(2,4-dinitrophenolat))-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **20** (Kat 01)*

Ausbeute: 3.21 g (2.42 mmol) 100%

Molekulargewicht: 1325.35 g/mol

Summenformel: C<sub>64</sub>H<sub>88</sub>CoN<sub>10</sub>O<sub>14</sub>



X = 2,4-Dinitrophenolat

Das Edukt **19** (3.45 g, 3.86 mmol) wurde in abs. Ethanol gelöst, mit Cobalt(II)acetat (0.68 g, 3.86 mmol) versetzt und unter Luftausschluss zwei Stunden bei RT gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der rote Rückstand zweimal mit Diethylether coevapuiert, in Dichlormethan gelöst, mit 2,4-Dinitrophenol (0.71 g, 3.86 mmol) versetzt und zwei Stunden unter Luftzufuhr bei RT gerührt. Anschließend wurde Natriumdinitrophenolat (2.39 g, 11.58 mmol) dazugegeben und die braune Suspension weitere 12 Stunden bei RT gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernen. Das Produkt **20** konnte ohne weitere Reinigung als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.74 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 8.15 (s, 2H; CH-N), 7.70 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 7.63-7.56 (m, 2H; H-Aromat), 7.40-7.33 (m, 2H; H-Aromat), 6.88 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 3.72-3.70 (m, 2H; cyclohexyl-CH), 3.23-3.18 (m, 12H; 4xNCH<sub>2</sub>), 2.78-2.74 (4H; 2xNCH<sub>2</sub>), 2.70-2.68 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 2.10-2.06 (m, 4H; 4xCH<sub>2</sub>), 2.02-2.01 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.87-1.85 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.81-1.78 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.55-1.53 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 2xt-Bu), 1.23 (s, 18H; 6xCH<sub>3</sub>).

MS (FAB+) m/z: 1314.4 (5), 1007.6 (35), 967.4 (11), 831.5 (15), 718.4 (100), 690.4 (20), 618.3 (15), 558.3 (42), 546.3 (10).

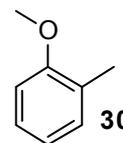
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (58.60), H (6.46), N (10.57); gefunden: C (52.70), H (6.18), N (10.10).

*Darstellung von 1-Methoxy-2-methylbenzol 30*

Ausbeute: 22.3 g (183 mmol) 99%

Molekulargewicht: 122.07 g/mol

Summenformel: C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O



Die Reaktion wurde nach **AVV 2** durchgeführt. Es wurden 20.0 g *o*-Cresol **29** (185 mmol), 76.7 g Kaliumcarbonat (555 mmol), 11.5 mL Methyljodid (185 mmol) und 500 mL Aceton eingesetzt. Das Produkt **30** wurde als farblose Flüssigkeit erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.14 (m, 2H-H-Aromat), 6.83 (m, 2H; H-Aromat), 3.80 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 2.22 (s, CH<sub>3</sub>).

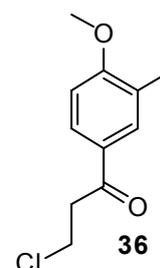
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 131.1, 127.3 (C-Aromat), 127.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 120.8, 110.4 (C-Aromat), 55.7 (CH<sub>3</sub>-O), 16.7 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 3-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-propan-1-on 36*

Ausbeute: 3.43 g (16.1 mmol) 99%

Molekulargewicht: 212.67 g/mol

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 6** durchgeführt. Es wurden 2.00 g Methylanisol **30** (16.4 mmol), 3.28 g Aluminiumchlorid (24.6 mmol), 1.56 mL 3-Chlorpropionsäurechlorid **31** (16.4 mmol) und 25 mL Dichlormethan verwendet. Das Produkt **36** wurde als grünlicher Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.81 (m, 2H; H-Aromat), 6.86 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; H-Aromat), 3.92 (m, 5H; CH<sub>3</sub>-O, CH<sub>2</sub>-Cl), 3.41 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.25 (CH<sub>3</sub>).

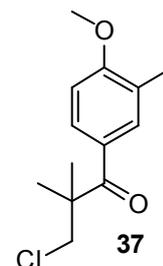
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 196.0 (C-Carbonyl), 162.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 131.1 (C-Aromat), 129.4 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 128.7 (C-Aromat), 127.4 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 109.7 (C-Aromat), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 41.3 ( $\text{CH}_2$ ), 39.5 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 16.7 ( $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 3-Chloro-2,2-dimethyl-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-propan-1-on 37*

Ausbeute: 3.00 g (12.5 mmol) 100%

Molekulargewicht: 240.73 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{ClO}_2$



Diese Reaktion wurde nach der **AVV 6** durchgeführt. Es wurden 1.53 g 2-Methylanisol **30** (12.5 mmol), 2.51 g Aluminiumchlorid (18.8 mmol), 1.63 mL 3-Chloro-2,2-dimethylpropanoylchlorid **32** (12.5 mmol) und 20 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **37** konnte als grünlicher Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.67 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.60 (s, 1H; H-Aromat), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.87 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.81 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.24 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ), 1.48 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ).

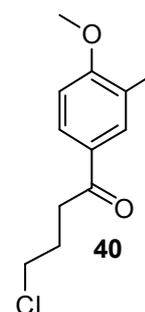
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 177.2 (C-Carbonyl), 162.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 131.1 (C-Aromat), 129.4 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 128.7 (C-Aromat), 127.4 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 109.7 (C-Aromat), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 54.6 ( $\text{C}_q\text{-CR}_3$ ), 50.8 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 23.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.7 ( $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ).

*Darstellung von 4-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-butan-1-on 40*

Ausbeute: 18.1 g (78.0 mmol) 99%

Molekulargewicht: 226.70 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{ClO}_2$



Diese Reaktion wurde nach der **AVV 6** durchgeführt. Es wurden 9.80 g

2-Methylanisol **30** (80.2 mmol), 16.1 g Aluminiumchlorid (121 mmol), 9.05 mL 4-Chlorbutansäurechlorid **35** (80.2 mmol) und 150 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **40** konnte als lilafarbener Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.87 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.81 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 0.7$ , 2.2 Hz, 1H; H-Aromat), 6.88 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.92 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.69 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 3.15 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ), 2.24 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

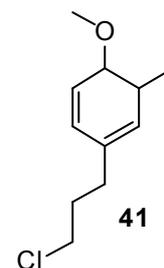
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 196.0 (C-Carbonyl), 162.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 131.1 (C-Aromat), 129.4 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 128.7 (C-Aromat), 127.4 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 109.7 (C-Aromat), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 41.3 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 39.5, 32.6 (2x $\text{CH}_2$ ), 16.7 ( $\text{CH}_3$ ).

#### *Darstellung von 4-(3-Chlorpropyl)-1-methoxy-2-methylbenzol **41***

Ausbeute: 1.91 g (9.61 mmol) 60%

Molekulargewicht: 200.71 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ClO}$



Die Reaktion wurde nach **AVV 3** durchgeführt. Es wurden 3.40 g 3-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-propan-1-on **36** (16.0 mmol), 0.340 g Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) und 100 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **41** wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.97 (m, 2H; H-Aromat), 6.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.80 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.52 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.68 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.04 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

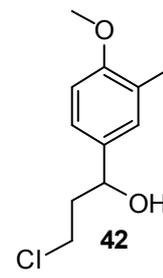
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.1, 134.4 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 132.3, 126.6 (C-Aromat), 126.2 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 109.9 (C-Aromat), 55.3 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 44.3, 34.3 ( $\text{CH}_2$ ), 31.8 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 4-(3-Chloro-1-hydroxypropyl)-1-methoxy-2-methylbenzol 42*

Ausbeute: 1.37 g (6.40 mmol) 40%

Molekulargewicht: 214.69 g/mol

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 3** durchgeführt. Es wurden 3.40 g 3-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-propan-1-on **36** (16.0 mmol), 0.340 g Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) und 100 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **42** wurde als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.10-7.05 (m, 2H; H-Aromat), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; H-Aromat), 4.96 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; CH-OH), 3.88 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 3.77-3.72 (m, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 3.62-3.58 (m, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.28 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.23-2.20 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 2.15-2.11 (m, 1H; CH<sub>2</sub>).

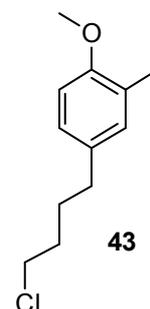
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158.5, 133.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 130.9, 128.1 (2xC-Aromat), 121.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 110.8 (C-Aromat), 73.5 (CH-OH), 56.2 (CH<sub>3</sub>-O), 43.4 (CH<sub>2</sub>-Cl), 38.0 (CH<sub>2</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(4-Chlorobutyl)-1-methoxy-2-methylbenzol 43*

Ausbeute: 12.1 g (56.9 mmol) 95%

Molekulargewicht: 212.72 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ClO



Die Reaktion wurde nach **AVV 3** durchgeführt. Es wurden 13.6 g 4-Chloro-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)-butan-1-on **40** (59.9 mmol), 1.36 g Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) und 250 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **43** wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.03-7.01 (m, 2H; H-Aromat), 6.81 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.9$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.86 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.60 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.62 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.27 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.88-1.77 (m, 4H;  $2 \times \text{CH}_2$ ).

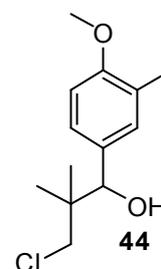
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.5, 134.0 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 131.2, 126.9 ( $\text{C-Aromat}$ ), 115.3 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 110.4 ( $\text{C-Aromat}$ ), 55.8 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 45.5 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 34.7, 32.6, 29.4 ( $3 \times \text{CH}_2$ ), 16.2 ( $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 4-(3-Chloro-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyl)-1-methoxy-2-methylbenzol **44***

Ausbeute: 3.21 g (14.2 mmol) 81%

Molekulargewicht: 242.73 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ClO}_2$



Die Reaktion wurde nach **AVV 3** durchgeführt. Es wurden 4.20 g 3-Chloro-2,2-dimethyl-1-(4-methoxy-3-methylphenyl)propan-1-on **37** (17.5 mmol), 0.42 g Palladium auf Aktivkohle (10 wt%) und 150 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **44** wurde als farbloses Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.16 (m, 1H, H-Aromat), 7.13 (s, 1H; H-Aromat), 6.80 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H; H-Aromat), 4.68 (s, 1H;  $\text{CH-OH}$ ), 3.85 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 3.38 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ), 1.03 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

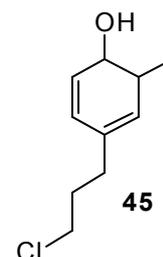
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 162.5, 133.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 131.1, 128.7 ( $2 \times \text{C-Aromat}$ ), 122.4 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 109.7 ( $\text{C-Aromat}$ ), 73.8 ( $\text{CH-OH}$ ), 56.0 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 50.8 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 23.3 ( $\text{CH}_3$ ), 16.7 ( $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ).

*Darstellung von 4-(3-Chloropropyl)-2-methylphenol **45***

Ausbeute: 2.46 g (13.2 mmol) 98%

Molekulargewicht: 186.68 g/mol

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO



Die Reaktion wurde nach **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 2.69 g 4-(3-Chloropropyl)-1-methoxy-2-methylbenzol **41** (13.5 mmol), 2.79 mL Brotribromid (16.3 mmol) und 15 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **45** wurde als braunes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.91 (m, 2H; H-Aromat), 6.69 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz), 1H; H-Aromat), 3.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.67 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.03 (dt, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.7, 13.7 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>).

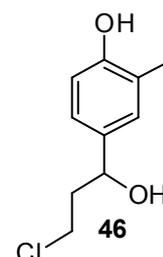
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 156.1, 134.4 (C<sub>q</sub>-Aromat), 132.3, 126.6 (C-Aromat), 126.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 109.9 (C-Aromat), 44.3, 34.3 (CH<sub>2</sub>), 31.8 (CH<sub>2</sub>-Cl), 16.2 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(3-Chloro-1-hydroxypropyl)-2-methylphenol **46***

Ausbeute: 1.26 g (6.27 mmol) 98%

Molekulargewicht: 200.66 g/mol

Summenformel: C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ClO<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 1.37 g 4-(3-Chloro-1-hydroxybutyl)-1-methoxy-2-methylbenzol **42** (6.40 mmol), 1.32 mL Bortribromid (7.68 mmol) und 20 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **46** wurde als braunes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.10-7.05 (m, 2H; H-Aromat), 6.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.6 Hz, 1H; H-Aromat), 4.98 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.5 Hz, 1H; CH-OH),

3.79-3.74 (m, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 3.62-3.58 (m, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.25 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.24-2.20 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 2.15-2.11 (m, 1H; CH<sub>2</sub>).

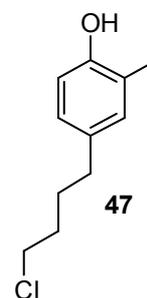
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158.7 (C<sub>q</sub>-Aromat), 133.0 (C<sub>q</sub>-Aromat), 130.8, 127.1 (2xC-Aromat), 121.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 110.8 (C-Aromat) 73.5 (CH-OH), 42.4 (CH<sub>2</sub>-Cl), 38.0 (CH<sub>2</sub>), 15.6 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(4-Chlorobutyl)-2-methylphenol **47***

Ausbeute: 10.8 g (54.1 mmol) 98%

Molekulargewicht: 198.69 g/mol

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClO



Die Reaktion wurde nach **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 11.3 g 4-(4-Chlorobutyl)-1-methoxy-2-methylbenzol **43** (56.9 mmol), 11.7 mL Brotribromid (68.3 mmol) und 200 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **47** wurde als braunes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.94-6.86 (m, 2H; H-Aromat), 6.70-6.67 (m, 1H; H-Aromat), 3.86 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 3.51 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.5 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.67 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.52-2.43 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.10-1.97 (m 1H; CH<sub>2</sub>), 1.65-1.53 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 1.28-1.25 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 0.92 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.3 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>).

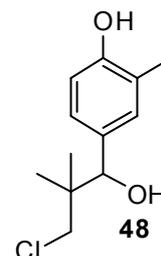
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 156.5, 134.0 (C<sub>q</sub>-Aromat), 131.2, 126.9 (C-Aromat), 115.3 (C<sub>q</sub>-Aromat), 110.4 (C-Aromat), 55.8 (CH<sub>3</sub>-O), 45.5 (CH<sub>2</sub>-Cl), 34.7, 32.6, 29.4 (3xCH<sub>2</sub>), 16.2 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(3-Chloro-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyl)-2-methylphenol 48*

Ausbeute: 3.20 g (14.0 mmol) 99%

Molekulargewicht: 228.62 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 3.21 g 4-(3-Chloro-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyl)-1-methoxy-2-methyl-benzol **44** (14.2 mmol), 2.91 mL Brotribromid (17.0 mmol) und 75 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **48** wurde als braunes Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.05-6.99 (m, 2H, H-Aromat), 6.72 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 1H; H-Aromat), 4.68 (s, 1H; CH-OH), 3.71 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.6 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 3.38 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 10.6 Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-Cl), 2.25 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-Aromat), 1.03 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 0.92 (s, 3H; CH<sub>3</sub>).

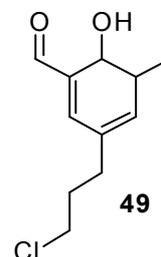
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 159.5, 133.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 131.1, 128.7 (2xC-Aromat), 122.4 (C<sub>q</sub>-Aromat), 114.8 (C-Aromat), 73.8 (CH-OH), 50.8 (CH<sub>2</sub>-Cl), 23.3 (CH<sub>3</sub>) 16.7 (CH<sub>3</sub>-Aromat).

*5-(3-Chloropropyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 49*

Ausbeute: 2.78 g (12.9 mmol) 92%

Molekulargewicht: 214.69 g/mol

Summenformel: C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß der **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 2.60 g 4-(3-Chloropropyl)-2-methylphenol **45** (14.1 mmol), 4.02 g Magnesiumchlorid (42.2 mmol), 1.27 g Paraformaldehyd (42.2 mmol), 5.94 mL Triethylamin (42.2 mmol) und 75 mL THF eingesetzt. Das Produkt **49** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE im Verhältnis 7/1 als Laufmittel, als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.13 (s, 1H; OH), 9.84 (s, 1H; CHO), 7.22 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 10.9$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.53 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.74 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.06 (dt,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.6, 13.4$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

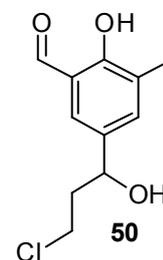
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.0 (CHO), 158.9 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 138.7 (C-Aromat), 131.6 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 131.0 (C-Aromat), 127.4, 120.2 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 44.8 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 35.4 ( $\text{CH}_2\text{-Aromat}$ ), 35.1 ( $\text{CH}_2$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ).

**5-(3-Chloro-1-hydroxypropyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 50**

Ausbeute: 1.78 g (7.78 mmol) 92%

Molekulargewicht: 228.67 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$



Diese Reaktion wurde gemäß der **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 1.70 g 4-(3-Chloro-1-hydroxypropyl)-2-methylphenol **46** (8.46 mmol), 1.61 g Magnesiumchlorid (16.9 mmol), 0.635 g Paraformaldehyd (21.2 mmol), 2.38 mL Triethylamin (16.9 mmol) und 50 mL THF eingesetzt. Das Produkt **50** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE im Verhältnis 7/1 als Laufmittel, als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.13 (s, 1H; OH), 9.84 (s, 1H; CHO), 7.22 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.9$  Hz, 2H; H-Aromat), 4.98 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 4.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; CH-OH), 3.79-3.74 (m, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 3.62-3.58 (m, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.24-2.20 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.15-2.11 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ).

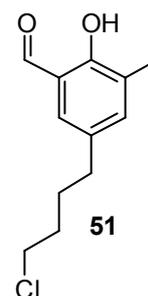
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.1 (CHO), 158.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 138.7 (C-Aromat), 133.0 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 121.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 73.2 (CH-OH), 46.5 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 37.6 ( $\text{CH}_2$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ).

*5-(4-Chlorobutyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 51*

Ausbeute: 6.24 g (27.5 mmol) 51%

Molekulargewicht: 226.70 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß der **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 10.6 g 4-(4-Chlorobutyl)-2-methylphenol **47** (53.6 mmol), 10.2 g Magnesiumchlorid (107 mmol), 4.02 g Paraformaldehyd (134 mmol), 15.1 mL Triethylamin (107 mmol) und 200 mL THF eingesetzt. Das Produkt **51** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE im Verhältnis 7/1 als Laufmittel, als gelbes Öl erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 11.11 (s, 1H; OH), 9.82 (s, 1H; CHO), 7.18 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.7 Hz, 2H; H-Aromat), 3.19 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-Cl), 2.57 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.23 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 1.86-1.80 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.74-1.69 (m, 2H; CH<sub>2</sub>).

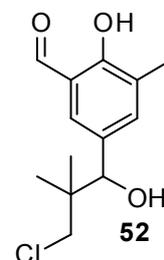
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 197.1 (CHO), 158.7 (C<sub>q</sub>-Aromat), 138.7 (C-Aromat), 133.0 (C<sub>q</sub>-Aromat), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 120.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 46.0 (CH<sub>2</sub>-Cl), 34.0 (CH<sub>2</sub>-Aromat), 33.2, 32.5 (2xCH<sub>2</sub>), 15.5 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(3-Chloro-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 52*

Ausbeute: 3.41 g (13.3 mmol) 95%

Molekulargewicht: 256.52 g/mol

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>ClO<sub>3</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß der **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 3.20 g 4-(3-Chloro-2,2-dimethyl-1-hydroxypropyl)-2-methylphenol **48** (14.0 mmol), 3.11 g Magnesiumchlorid (32.6 mmol), 1.22 g Paraformaldehyd (40.8 mmol), 4.58 mL

Triethylamin (32.6 mmol) und 75 mL THF eingesetzt. Das Produkt **52** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE im Verhältnis 7/1 als Laufmittel, als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.15 (s, 1H; OH), 9.85 (s, 1H; CHO), 7.25 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 10.8$  Hz, 2H; H-Aromat), 4.68 (s, 1H; CH-OH), 3.72 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 3.36 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.6$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.03 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

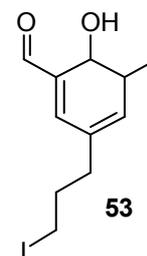
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 198.3 (CHO), 159.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 138.7 (C-Aromat), 133.0 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 131.0 (C-Aromat), 127.5, 121.3 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 73.2 (CH-OH), 46.5 ( $\text{CH}_2\text{-Cl}$ ), 37.6 ( $\text{CH}_2$ ), 23.3 ( $\text{CH}_3$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ).

#### *Darstellung von 2-Hydroxy-5-(3-iodopropyl)-3-methylbenzaldehyd **53***

Ausbeute: 3.22 g (10.5 mmol) 82%

Molekulargewicht: 306.14 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{IO}_2$



5-(3-Chloropropyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **49** (2.78 g, 12.9 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Natriumiodid (5.99 g, 40.0 mmol) versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit dest. Wasser versetzt, das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach Trocknem und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt **53** als braunes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.13 (s, 1H; OH), 9.84 (s, 1H; CHO), 7.22 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 7.4$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.16 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.69 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.10 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

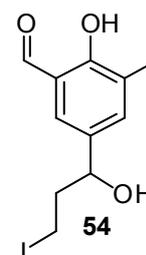
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.1 (CHO), 158.7 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 138.7 (C-Aromat), 133.0 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 120.2 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 34.0 ( $\text{CH}_2$ -Aromat), 33.2, 32.5 (2 $\times\text{CH}_2$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ), 6.5 ( $\text{CH}_2$ -I).

*Darstellung von 2-Hydroxy-5-(1-hydroxy-3-iodopropyl)-3-methylbenzaldehyd **54***

Ausbeute: 2.35 g (7.34 mmol) 94%

Molekulargewicht: 320.12 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{IO}_2$



5-(3-Chloro-1-hydroxypropyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **50** (1.78 g, 7.78 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Natriumiodid (3.50 g, 23.3 mmol) versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit dest. Wasser versetzt, das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach Trocknen und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt **54** als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.13 (s, 1H; OH), 9.84 (s, 1H; CHO), 7.22 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 10.9$  Hz, 2H; H-Aromat), 4.98 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 4.7$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.5$  Hz, 1H; CH-OH), 3.18-3.13 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ -I), 3.12-3.08 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ -I), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.24-2.20 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 2.15-2.11 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ).

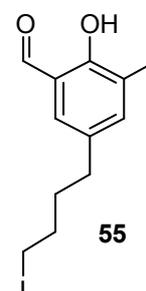
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.1 (CHO), 158.7 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 138.7 (C-Aromat), 133.0 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 121.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 73.2 (CH-OH), 37.6 ( $\text{CH}_2$ ), 15.6 ( $\text{CH}_3$ ), 6.5 ( $\text{CH}_2$ -I).

*Darstellung von 2-Hydroxy-5-(4-iodobutyl)-3-methylbenzaldehyd **55***

Ausbeute: 8.50 g (26.7 mmol) 97%

Molekulargewicht: 318.15 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{IO}_2$



5-(4-Chlorobutyl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **51** (6.24 g, 27.5 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Natriumiodid (12.4 g, 82.6 mmol) versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit dest. Wasser versetzt, das Produkt mit Dichlormethan extrahiert und mit Natriumthiosulfatlösung gewaschen. Nach Trocknem und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Produkt **55** als gelbes Öl erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.11 (s, 1H; OH), 9.82 (s, 1H; CHO), 7.18 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 17.0$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.14 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.57 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.23 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.86-1.80 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 1.74-1.69 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

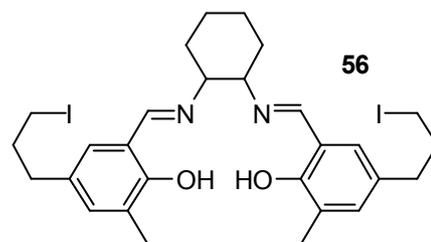
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.1 (CHO), 158.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 138.7 (C-Aromat), 133.0 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 120.2 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 34.0 ( $\text{CH}_2\text{-Aromat}$ ), 33.2, 32.5 (2x $\text{CH}_2$ ), 15.5 ( $\text{CH}_3$ ), 7.8 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(3-iodopropyl)-3-methyl)salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **56***

Ausbeute: 1.49 g (2.17 mmol) 66%

Molekulargewicht: 686.41 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_2$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 1.00 g 2-Hydroxy-5-(3-iodopropyl)-3-methylbenzaldehyd **53** (3.29 mmol), 0.197 mL ( $\pm$ )-trans-1,2-Diaminocyclohexan **06** (1.64 mmol) und 10 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **56** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.5 (bs, 2H; 2xOH), 8.24 (s, 2H; 2xN=CH), 6.98 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$  Hz, 2H; 2xH-Aromat), 6.84 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, 2H; 2xH-Aromat), 3.33-3.31 (m, 2H; cyclohexyl-CH), 3.12 (td,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$  Hz, 4H; 2x $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.59 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 4H; 2x $\text{CH}_2\text{-Aromat}$ ), 2.24 (s, 6H; 2x $\text{CH}_3$ ), 2.09-1.99

(m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 1.96-1.88 (m, 4H; 2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.74-1.72 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.51-1.47 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>).

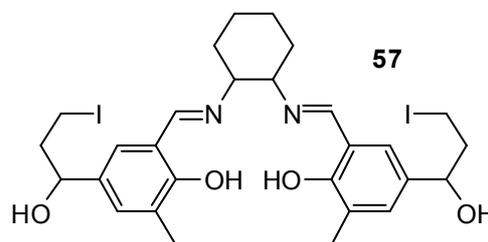
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.2 (N=CH), 158.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 134.0 (C-Aromat), 130.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.1 (C-Aromat), 126.2, 118.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 73.1 (cyclohexyl-CH), 35.5, 35.4 (2xCH<sub>2</sub>), 24.6 (2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 6.8 (CH<sub>2</sub>-I).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(1-hydroxy-3-iodopropyl)-3-methyl)salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin 57*

Ausbeute: 1.77 g (2.52 mmol) 34%

Molekulargewicht: 718.41 g/mol

Summenformel: C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 2.35 g 2-Hydroxy-5-(1-hydroxy-3-iodopropyl)-3-methylbenzaldehyd **54** (7.34 mmol), 0.440 mL (±)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (3.67 mmol) und 15.0 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **57** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.5 (bs, 2H; 2xOH), 8.24 (s, 2H; 2xN=CH), 6.98 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.6 Hz, 2H; 2xH-Aromat), 6.84 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.1 Hz, 2H; 2xH-Aromat), 4.88 (dd, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 4.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.3 Hz, 2H; 2xCH-OH), 3.33-3.31 (m, 2H; cyclohexyl-CH), 3.12 (td, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 1.1 Hz, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-I), 2.59 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.2 Hz, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-Aromat), 2.24 (s, 6H; 2xCH<sub>3</sub>), 1.96-1.88 (m, 4H; 2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.74-1.72 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.51-1.47 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>).

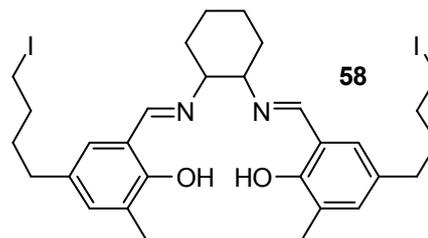
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.2 (N=CH), 158.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 134.0 (C-Aromat), 130.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.1 (C-Aromat), 126.2, 118.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 73.1 (cyclohexyl-CH) 71.8 (CH-OH), 35.4 (CH<sub>2</sub>), 24.6 (2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 6.8 (CH<sub>2</sub>-I).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(4-iodobutyl)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **58***

Ausbeute: 5.62 g (7.86 mmol) 50%

Molekulargewicht: 714.46 g/mol

Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 5.00 g 2-Hydroxy-5-(4-iodobutyl)-3-methylbenzaldehyd **55** (15.7 mmol), 0.940 mL (±)-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (7.86 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **58** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.4 (bs, 2H; 2xOH), 8.23 (s, 2H; 2xN=CH), 6.93 (bs, 2H; 2xH-Aromat), 6.79 (bs, 2H; 2xH-Aromat), 3.34-3.25 (m, 2H; 2xcyclohexyl-CH), 3.15 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.9 Hz, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-I), 2.47 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.5 Hz) 4H; CH<sub>2</sub>-Aromat), 2.21 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.89-1.80 (m, 4H; 2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.78-1.76 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 1.68-1.61 (m 6H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub> + 2xCH<sub>2</sub>), 1.48-1.43 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>).

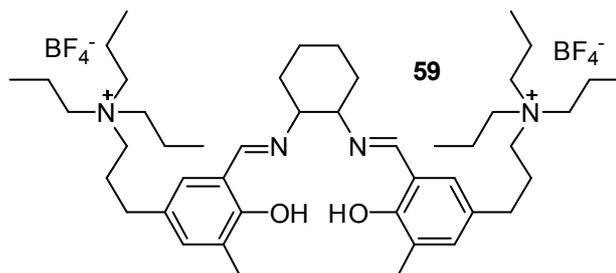
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.5 (N=CH), 158.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 133.8 (C-Aromat), 130.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.1 (C-Aromat), 126.2, 118.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 73.1 (cyclohexyl-CH), 35.5, 35.4, 32.5 (3xCH<sub>2</sub>), 24.6 (2xcyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 15.9 (CH<sub>3</sub>), 6.8 (CH<sub>2</sub>-I).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(3-tetrapropylammonium))-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiaminbis(tetrafluoroborat) **59***

Ausbeute: 1.92 g (2.15 mmol) 99%

Molekulargewicht: 892.75 g/mol

Summenformel: C<sub>46</sub>H<sub>78</sub>B<sub>2</sub>F<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 7** durchgeführt. Es wurden 1.49 g ( $\pm$ )-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((5-(3-iodopropyl)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **56** (2.17 mmol), 1.24 mL Tripropylamin (6.51 mmol), 0.845 g Silbertetrafluoroborat (4.34 mmol), 15.0 mL Acetonitril und 15.0 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **59** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

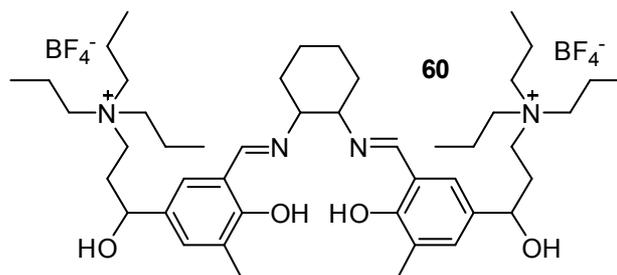
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.92 (s, 2H; N=CH), 7.31 (bs, 2H; H-Aromat), 7.21 (bs, 2H; H-Aromat), 3.65-3.61 (m, 2H; 2xcyclohexyl-CH), 3.43-3.40 (m, 16H;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.16-3.12 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 2.59-2.56 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.02-2.00 (m, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.81 (m, 4H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.55-1.53 (m, 6H;  $\text{CH}_2$  + cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 0.92-0.89 (m, 18H;  $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((5-(1-hydroxy-3-tetrapropylammonium)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiaminbis(tetrafluoroborat) **60***

Ausbeute: 2.33 g (2.52 mmol) 100%

Molekulargewicht: 924.75 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_4\text{O}_4$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 7** durchgeführt. Es wurden 1.77 g ( $\pm$ )-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((5-(1-hydroxy-3-iodopropyl)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **56** (2.52 mmol), 0.960 mL Tripropylamin (5.04 mmol), 0.980 g Silbertetrafluoroborat (5.04 mmol), 10.0 mL Acetonitril und 10.0 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **60** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

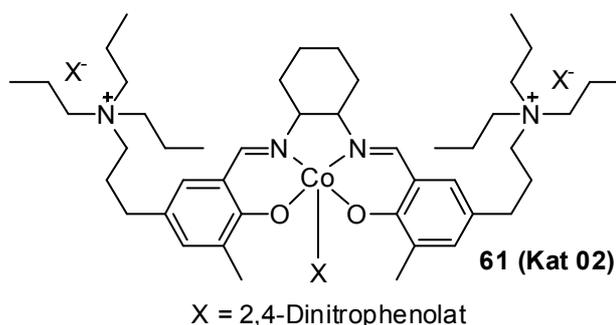
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.93 (s, 2H; N=CH), 7.32 (s, 2H; H-Aromat), 7.27 (s, 2H; H-Aromat), 3.63-3.59 (m, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.50 (bs, 6H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.20 (bs, 2H;  $\text{CH-OH}$ ), 3.13 (bs, 6H;  $\text{NCH}_2$ ), 3.02-2.97 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2.62 (s, 6H;  $\text{CH}_3\text{-Aromat}$ ), 2.05-1.98 (m, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.80 (m, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.57 (m, 16H;  $\text{CH}_2$ ), 0.92-0.88 (m, 18H;  $\text{CH}_3$ ).

Darstellung von ((±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(3-tetrapropylammonium)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin)bis(2,4-dinitrophenolat))-2,4-dinitrophenolat)-cobalt(III) **61** (Kat 02)

Ausbeute: 2.48 g (1.87 mmol) 87%

Molekulargewicht: 1325.35 g/mol

Summenformel: C<sub>64</sub>H<sub>85</sub>CoN<sub>10</sub>O<sub>17</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 1.92 g (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(3-tetrapropylammonium)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin-bis(tetrafluorborat) **59** (2.15 mmol), 0.381 g Cobalt(II)acetat (2.15 mmol), 0.396 g 2,4-Dinitrophenol (2.15 mmol), 1.33 g Natriumdinitrophenolat (6.45 mmol), 20.0 mL Ethanol und 20.0 mL Dichlormethan. Das Produkt **61** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8.62 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 7.93 (s, 2H; N=CH), 7.85 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 7.32 (s, 2H; H-Aromat), 7.27 (s, 2H; H-Aromat), 6.42 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 3.63-3.59 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 3.50 (bs, 6H; NCH<sub>2</sub>), 3.22-3.19 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 3.13 (bs, 6H; NCH<sub>2</sub>), 3.02-2.97 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6H; CH<sub>3</sub>-Aromat), 2.05-1.98 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.85-1.80 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.57 (m, 16H; CH<sub>2</sub>), 0.92-0.88 (m, 18H; CH<sub>3</sub>).

MS (FAB+) m/z: 1325.4 (3) 1294.2 (8), 1009.0 (10), 605.6 (100), 535.5 (15).

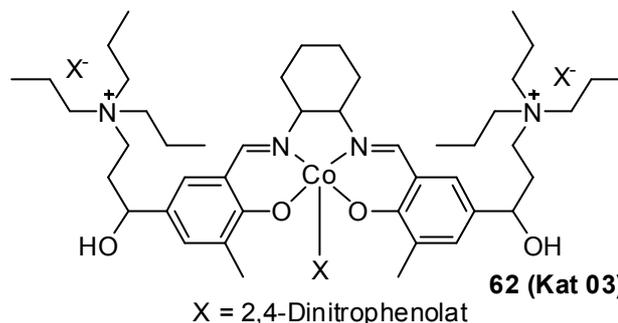
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (58.00), H (6.46), N (10.57); gefunden: C (56.93), H (7.02), N (8.98).

Darstellung von ((±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(1-hydroxy-3-tetrapropylammonium)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamino)bis(2,4-dinitrophenolat))-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **62 (Kat 03)**

Ausbeute: 3.30 g (2.43 mmol) 96%

Molekulargewicht: 1357.35 g/mol

Summenformel: C<sub>64</sub>H<sub>85</sub>CoN<sub>10</sub>O<sub>19</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 2.33 g (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(1-hydroxy-3-tetrapropylammonium)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiaminbis(tetrafluoroborat) **60** (2.52 mmol), 0.450 g Cobalt(II)acetat (2.52 mmol), 0.460 g 2,4-Dinitrophenol (2.52 mmol), 1.56 g Natriumdinitrophenolat (7.56 mmol), 25.0 mL Ethanol und 25.0 mL Dichlormethan. Das Produkt **62** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8.62 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 7.93 (s, 2H; N=CH), 7.85 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 7.32 (s, 2H; H-Aromat), 7.27 (s, 2H; H-Aromat), 6.42 (s, 3H; H-Aromat-DNP), 3.63-3.59 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 3.50 (bs, 6H; NCH<sub>2</sub>), 3.20 (bs, 2H; CH-OH), 3.13 (bs, 6H; NCH<sub>2</sub>), 3.02-2.97 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-OH), 2.62 (s, 6H; CH<sub>3</sub>-Aromat), 2.05-1.98 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.85-1.80 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.63-1.57 (m, 16H; CH<sub>2</sub>), 0.92-0.88 (m, 18H; CH<sub>3</sub>).

MS (FAB+) m/z: 1348.4 (5) 1064.5 (22), 1045.6 (32), 862.5 (100), 732.5 (56), 631.4 (46), 604.3 (20), 561.3 (23).

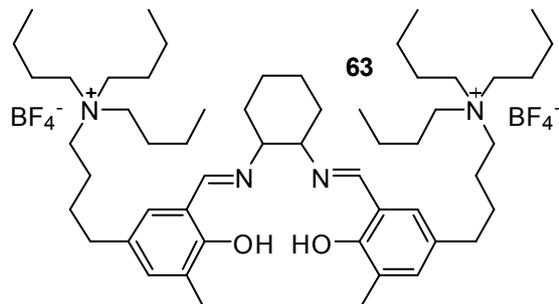
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (56.63), H (6.31), N (10.32); gefunden: C (55.69), H (6.96), N (8.73).

Darstellung von  $(\pm)$ -1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(4-tetrabutylammonium))-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiaminbis(tetrafluoroborat) **63**

Ausbeute: 7.90 g (7.86 mmol) 100%

Molekulargewicht: 1004.96 g/mol

Summenformel:  $C_{54}H_{94}B_2F_8N_4O_2$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 7** durchgeführt. Es wurden 5.61 g  $(\pm)$ -1,2-trans-N,N'-Bis-((5-(4-iodobutyl)-3-methyl)-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **58** (7.86 mmol), 3.78 mL Tributylamin (15.7 mmol), 3.06 g Silbertetrafluoroborat (4.34 mmol), 15.0 mL Acetonitril und 15.0 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **63** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

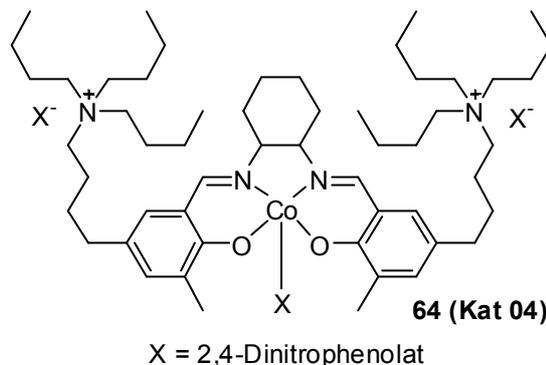
$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.93 (s, 2H; N=CH), 7.29 (bs, 2H; H-Aromat), 7.21 (bs, 2H; H-Aromat), 3.62-3.60 (m, 2H; 2xcyclohexyl-CH), 3.48-3.43 (m, 16H;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.18-3.15 (m, 12H;  $\text{CH}_2$ ), 3.04-3.01 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.59-2.56 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.02-2.00 (m, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.81 (m, 4H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.53 (m, 18H;  $\text{CH}_2$  + cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 0.94-0.088 (m, 18H;  $\text{CH}_3$ ).

Darstellung von  $((\pm)$ -1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(3-tetrabutylammonium))-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamino)bis(2,4-dinitrophenolat))-2,4-dinitrophenolat-cobalt(III) **64 (Kat 04)**

Ausbeute: 10.25 g (7.13 mmol) 87%

Molekulargewicht: 1437.56 g/mol

Summenformel:  $C_{72}H_{101}CoN_{10}O_{17}$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 7.90 g  $(\pm)$ -1,2-trans-N,N'-Bis-(3-methyl-5-(4-tetrabutylammonium))-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiaminbis(tetrafluoroborat) **63** (7.86 mmol), 1.39 g Cobalt(II)acetat (7.86 mmol), 1.45 g 2,4-

Dinitrophenol (7.86 mmol), 4.86 g Natriumdinitrophenolat (23.6 mmol), 100 mL Ethanol und 100 mL Dichlormethan. Das Produkt **64** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 8.62 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 7.93 (s, 2H; N=CH), 7.88 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 7.29 (bs, 2H; H-Aromat), 7.21 (bs, 2H; H-Aromat), 6.45 (bs, 3H; H-Aromat-DNP), 3.62-3.60 (m, 2H; 2xcyclohexyl-CH), 3.48-3.43 (m, 16H;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.18-3.15 (m, 12H;  $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.04-3.01 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.59-2.56 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ ), 2.19 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ ), 2.02-2.00 (m, 4H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.85-1.81 (m, 4H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.59-1.53 (m, 18H;  $\text{CH}_2$  + cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 0.94-0.88 (m, 18H;  $\text{CH}_3$ ).

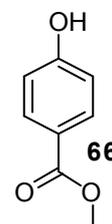
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (60.16), H (7.08), N (9.74); gefunden: C (58.66), H (6.92), N (8.79).

#### *Darstellung von 4-Hydroxybenzoesäuremethylester **66***

Summenformel:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$

Molekulargewicht: 152.15 g/mol

Ausbeute: 54.74 g (359.8 mmol); 99%



Eine Lösung aus 4-Hydroxybenzoesäure **65** (50.19 g, 363.4 mmol) in Methanol (700.0 mL) wurde mit einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure (5.0 mL) versetzt und für 20 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Diethylether aufgenommen und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach Trocknem über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt **66** als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.71$  Hz, 2H; H-Aromat), 6.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.71$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.90 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ).

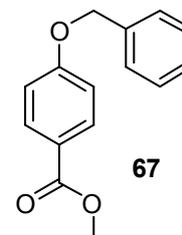
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 167.8 (C-Carbonyl), 160.6 (Cq-Aromat), 132.4 (2×C Aromat), 122.7 (Cq-Aromat), 115.7 (2×C-Aromat), 52.5 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ).

*Darstellung von Methyl-4-benzyloxybenzoat 67*

Ausbeute: 79.9 g (329.9 mmol), 99%

Molekulargewicht: 242.27 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3$



4-Hydroxybenzoesäuremethylester **66** (50.69 g, 333.22 mmol) wurde in Aceton (700 mL) gelöst und mit Kaliumcarbonat (138.07 g, 999 mmol) versetzt. Nach Zugabe von Benzylbromid (56.99 g, 333.2 mmol) wurde die Suspension für 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension mit dest. Wasser, versetzt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen und Entfernung des Lösungsmittels wurde das Produkt **67** als farbloser Feststoff erhalten.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.80$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.39 (m, 5H; H-Aromat-Bn), 6.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.80$  Hz, 2H; H-Aromat), 5.11 (s, 2H;  $\text{CH}_2\text{-Benzyl}$ ), 3.87 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ).

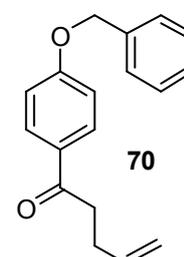
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 167.3 (C-Carbonyl), 162.9 (Cq-Aromat), 136.7 (Cq-Aromat-Bn) 132.0 (2×C Aromat), 129.0 (2×C-Aromat-Bn), 128.6 (C-Aromat-Bn), 127.9 (2×C-Aromat-Bn), 123.2 (Cq-Aromat), 114.9 (2×C-Aromat), 70.5 ( $\text{CH}_2\text{-Bn}$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ).

*Darstellung von 1-(4-Benzyloxyphenyl)-pent-4-en-1-on 70*

Ausbeute: 1.85 g (6.93 mmol), 42%

Molekulargewicht: 266.13 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 9** durchgeführt. Es wurden 4.00 g Methyl-4-benzyloxybenzoat **67** (16.5 mmol), 33.0 mL Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF; 33.0 mmol) und 30.0 mL THF eingesetzt. Das Produkt **70** konnte nach Reinigung mittels Säulenchromatographie an EE/PE (1/9) als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.79$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.37 (m, 5H; H-Aromat-Bn), 6.99 (d,  $^3J$  2H; H-Aromat), 5.89 (m, 1H; CH-vinyl), 5.10 (s, 1H; O- $\text{CH}_2$ ), 5.00 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ -vinyl), 2.99 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.42$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ), 2.47 (dd,  $^2J_{\text{H,H}} = 14.27$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 14.27$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 198.4 (C-Carbonyl), 163.0 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 137.9 (CH-vinyl), 136.6 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 130.7 (2xC-Aromat), 130.6 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 129.1 (2xC-Aromat-Bn), 128.7 (C-Aromat-Bn), 127.9 (2xC-Aromat-Bn), 115.6 ( $\text{CH}_2$ -vinyl), 115.0 (2xC-Aromat), 70.5 ( $\text{CH}_2$ -Bn), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ), 28.8 ( $\text{CH}_2$ ).

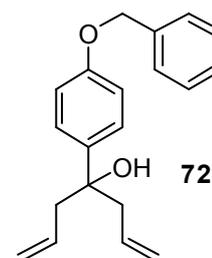
MS (EI) m/z: 266 (6), 211 (7), 91 (100), 65 (8).

#### *Darstellung von 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)hepta-1,6-dien-4-ol **72***

Ausbeute: 8.42 g (28.6 mmol), 99%

Molekulargewicht: 294.39 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 9** durchgeführt. Es wurden 58.0 mL Allylmagnesiumbromid (1 M in THF, 57.8 mmol), 7.00 g Methyl-4-benzyloxybenzoat **67** (28.9 mmol) und 50.0 mL THF. Das Produkt **72** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.37 (m, 7H; H-Aromat), 6.95 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H; H-Aromat), 5.62 (m, 5.62, 2H; CH-vinyl), 5.09 (m, 4H;  $\text{CH}_2$ -vinyl), 5.05 (s, 2H;  $\text{CH}_2$ -Bn), 2.58 (ddd,  $^2J_{\text{H,H}} = 22.1$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3, 13.8$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ ).

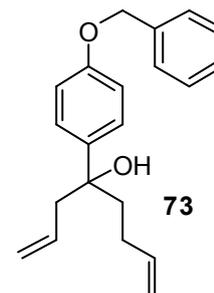
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.9, 138.6, 137.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 134.0 (2xCH-vinyl), 129.0 (2xC-Aromat-Bn), 128.4 (C-Aromat-Bn), 128.0 (2xC-Aromat-Bn), 127.0 (2xC-Aromat), 119.5 (2xCH<sub>2</sub>-vinyl), 114.7 (2xC-Aromat), 75.2 ( $\text{C}_q$ -OH), 70.4 (CH<sub>2</sub>-Bn), 47.3 (2xCH<sub>2</sub>).

*Darstellung von 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)octa-1,7-dien-4-ol 73*

Ausbeute: 5.98 g (19.4 mmol) 97%

Molekulargewicht: 308.44 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2$



Die Reaktion wurde gemäß **AVV 9** durchgeführt. Es wurden 20.0 mL Allylmagnesiumbromid (1 M in THF, 20.0 mmol), 5.32 g 1-(4-(Benzyloxy)phenyl)pent-4-en-1-ol **70** (20.0 mmol) und 25.0 mL in THF. Das Produkt **73** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.35 (m, 7H; H-Aromat), 6.94 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H; H-Aromat), 5.76 (m, 1H; CH-vinyl), 5.57 (m, 1H; CH-vinyl), 5.10 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-vinyl), 5.01 (s, 2H; CH<sub>2</sub>-Bn), 4.90 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-vinyl), 2.57 (ddd,  $^2J_{\text{H,H}} = 22.2$  Hz,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.3, 13.7$  Hz, 2H; CH<sub>2</sub>), 2.09 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 1.84 (m, 2H; CH<sub>2</sub>).

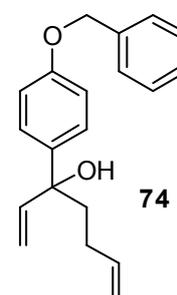
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.9 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 139.3 (CH-vinyl), 138.6, 137.6 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 134.0 (CH-vinyl), 129.0 (2xC-Aromat-Bn), 128.4 (C-Aromat-Bn), 128.0 (2xC-Aromat-Bn), 126.9 (2xC-Aromat), 120.0 (2xCH<sub>2</sub>-vinyl), 114.8 (2xC-Aromat), 75.9 ( $\text{C}_q$ -OH), 70.5 (CH<sub>2</sub>-Bn), 48.0, 42.2, 28.5 (CH<sub>2</sub>).

*Darstellung von 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)hepta-1,6-dien-3-ol 74*

Ausbeute: 1.56 g (5.30 mmol), 94%

Molekulargewicht: 294.16 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_2$



Die Reaktion wurde gemäß **AVV 9** durchgeführt. Es wurden 1.50 g 1-(4-(Benzyloxy)phenyl)-pent-4-en-1-ol **70** (5.64 mmol), 5.64 mL Vinylmagnesiumbromid (1 M in THF, 5.64 mmol) und 15 mL THF verwendet. Das Produkt **74** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.34 (m, 7H; H-Aromat), 6.92 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz; H-Aromat), 6.13 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.7, 17.2$  Hz, 1H; CH-vinyl), 5.79 (m, 1H; CH-vinyl), 5.27 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2$ -vinyl), 5.27 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 10.7$  Hz, 1H;  $\text{CH}_2$ -vinyl), 5.00 (s, 2H;  $\text{CH}_2$ -Bn), 4.92 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ -vinyl), 1.96 (m, 2x $\text{CH}_2$ ).

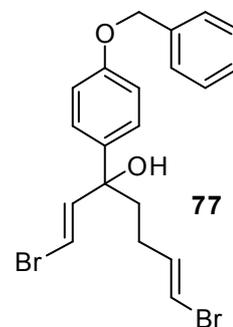
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 158.1 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 144.7 (CH-vinyl), 139.3 (CH-vinyl), 138.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 137.5 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 129.0 (2xC-Aromat-Bn), 128.4 (C-Aromat-Bn), 127.9 (2xC-Aromat), 127.1 (2xC-Aromat-Bn), 114.9 (CH<sub>2</sub>-vinyl) 114.9 (2xC-Aromat), 112.8 (CH<sub>2</sub>-vinyl), 77.1 ( $\text{C}_q$ -OH), 70.4 ( $\text{CH}_2$ -Bn), 41.5 ( $\text{CH}_2$ ), 28.6 ( $\text{CH}_2$ ).

#### *Darstellung von 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)hepta-1,7-dibromo-1,6-dien-4-ol **77***

Ausbeute: 0.250 g (0.811 mmol) 49%

Molekulargewicht: 308.44 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{O}_2$



Eine Lösung aus 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)hepta-1,6-dien-3-ol **74**

(0.490 g, 1.67 mmol) in Dichlormethan wurde mit dem Grubbs-Katalysator 1. Generation (1 mol%; 14.0 mg, 0.0170 mmol) und Allylbromid (0.58 mL; 6.7 mmol) versetzt und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurden 2.0 mL Ethylvinylether zum Abbrechen der Reaktion zugegeben. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und säulenchromatographischer Reinigung an PE/EE (7/1) als Laufmittel, konnte das Produkt **77** als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.52-7.26 (m, 5H; H-Aromat), 7.21 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.05 (m, 1H; CH-vinyl), 6.93 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 2H;

H-Aromat), 6.84-6.77 (m, 1H; CH-vinyl), 5.87 (m, 1H; CH-vinyl), 5.55 (t,  $^3J_{H,H} = 7.5$  Hz, 1H; CH-vinyl), 5.10 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-vinyl), 5.26 (d,  $^3J_{H,H} = 10.9$  Hz, 1H; CH<sub>2</sub>-vinyl) 5.14-5.02 (m, 3H; CH<sub>2</sub>-Bn + CH<sub>2</sub>-vinyl), 3.05 (t,  $^3J_{H,H} = 6.8$  Hz, 2H; CH<sub>2</sub>).

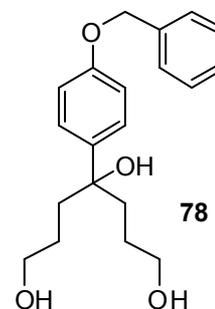
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 158.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 143.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 141.2 (CH-vinyl), 137.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 136.9, 133.6, 131.0 (3xCH-vinyl), 138.6, 137.6 (C<sub>q</sub>-Aromat), 130.3, 129.0, 128.4, 128.1 (4xC-Aromat), 118.1 (CH<sub>2</sub>-vinyl), 114.8 (C-Aromat), 70.5 (CH<sub>2</sub>-Bn), 32.5(CH<sub>2</sub>).

#### Darstellung von 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)heptan-1,4,7-triol **78**

Ausbeute: 0.46 g (1.26 mmol) 42%

Molekulargewicht: 330.18 g/mol

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 10** durchgeführt. Es wurden 1.01 g 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)hepta-1,6-dien-4-ol **72** (2.97 mmol), 5.94 mL Boran-THF-Komplex (1 M in THF, 5.94 mmol), 5.00 mL Natriumhydroxidlösung (10 mmol), 5.00 mL Wasserstoffperoxid (30%ige Lösung) und 15 mL THF eingesetzt. Das Produkt **78** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an Dichlormethan/Methanol im Verhältnis 9/1 als farbloser Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>): δ [ppm] = 7.38 (m, 7H; H-Aromat), 6.96 (d,  $^3J_{H,H} = 8.7$  Hz, 2H; H-Aromat), 5.08 (s, 2H; CH<sub>2</sub>-Bn), 3.48 (t,  $^3J_{H,H} = 6.4$  Hz, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.87 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 1.43 (m, 4H; CH<sub>2</sub>).

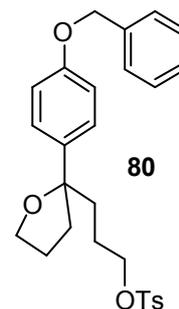
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*<sub>4</sub>): δ [ppm] = 159.1, 140.5, 139.3 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.9 (2xC-Aromat-Bn), 129.2 (C-Aromat-Bn), 129.0 (2xC-Aromat-Bn), 128.2 (2xC-Aromat), 115.7 (2xC-Aromat), 77.6 (C<sub>q</sub>-OH), 71.4 (CH<sub>2</sub>-Bn), 63.9, 63.4 (CH<sub>2</sub>-OH), 44.5, 40.8, 28.4, 21.5 (CH<sub>2</sub>).

Darstellung von 4-[Tetrahydro-2-((4-benzyloxy)phenyl)-2-furanyl]butyl-4-methylsulfonat **80**

Ausbeute: 0.830 g (1.78 mmol) 15%

Molekulargewicht: 466.59 g/mol

Summenformel: C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>O<sub>5</sub>S



4-(4-(Benzyloxy)phenyl)heptan-1,4,7-triol **78** (4.24 g, 12.3 mmol), *p*-Toluolsulfonsäure (4.69 g, 24.6 mmol) und eine katalytische Menge DMAP (4.69 g, 24.6 mmol) wurden in Acetonitril (50 mL) gelöst und bei 0 °C langsam mit Triethylamin (6.86 mL, 49.2 mmol) versetzt. Die farblose Suspension wurde über Nacht bei RT gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und mit Wasser und konz. Schwefelsäure versetzt. Nach Extraktion mit Dichlormethan und anschließender Reinigung durch Säulenchromatographie (PE/EE – 9/1) konnte ein gelblicher Feststoff **80** erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.92 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.4 Hz; 2H; H-Aromat-OTs), 7.35 (m, 9H; H-Aromat), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H; H-Aromat-Bn), 5.05 (s, 2H; CH<sub>2</sub>-Bn), 3.91 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-O), 3.45 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>-OTs), 2.49 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.14 (m, 1H; CH<sub>2</sub>), 1.88 (m, 6H; CH<sub>2</sub>), 1.54 (m, 1H; CH<sub>2</sub>).

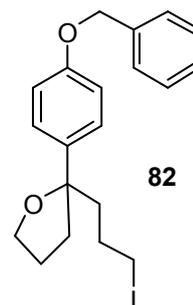
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157.9, 147.2, 142.1, 138.9, 137.5 (C<sub>q</sub>-Aromat), 130.7 (2xC-Aromat-OTs), 129.0 (2xC-Aromat-Bn), 128.4 (C-Aromat-Bn), 128.0 (2xC-Aromat-Bn), 127.5 (2xC-Aromat-OTs), 126.8 (2xC-Aromat), 114.7 (2xC-Aromat), 86.5 (C<sub>q</sub>-OR<sub>3</sub>), 70.4 (CH<sub>2</sub>-Bn), 67.9 (CH<sub>2</sub>-O), 46.0 (CH<sub>2</sub>-OTs), 40.0, 39.2, 28.3, 25.9 (CH<sub>2</sub>), 22.3 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 2-((4-Benzyloxy)phenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **82***

Ausbeute: 0.959 g (2.27 mmol) 75%

Molekulargewicht: 422.30 g/mol

Summenformel: C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>I O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 11** durchgeführt. Es wurden 2.38 g Triphenylphosphin (9.09 mmol), 2.31 g Iod (9.09 mmol), 1.03 g Imidazol (15.2 mmol), 1.00 g 4-(4-(Benzyloxy)phenyl)heptan-1,4,7-triol **78** (3.03 mmol) und 150 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **82** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an PE/EE im Verhältnis 3/1 als gelber Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 7.38 (m, 5H; H-Aromat-Bn), 7.24 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H; H-Aromat), 6.93 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.7 Hz, 2H; H-Aromat), 5.04 (s, 2H; CH<sub>2</sub>-Bn), 3.91 (m, CH<sub>2</sub>-O), 3.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.6 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>-I), 1.85 (m, 8H, 4xCH<sub>2</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 157.4, 138.5, 137.1 (C<sub>q</sub>-Aromat), 128.6 (2xC-Aromat-Bn), 127.9 (C-Aromat-Bn), 127.5 (2xC-Aromat-Bn), 126.3 (2xC-Aromat), 114.3 (2xC-Aromat), 85.9 (C<sub>q</sub>-OR<sub>3</sub>), 70.0 (CH<sub>2</sub>-Bn), 67.5 (CH<sub>2</sub>-O), 43.2, 38.8, 28.8, 25.4 (CH<sub>2</sub>), 7.8 (CH<sub>2</sub>-I).

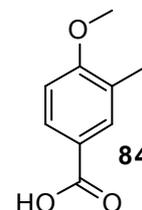
MS (EI) m/z: 422 (6), 253 (100), 239 (6), 162 (4), 120 (5), 91 (87), 65 (12).

*Darstellung von 4-Methoxy-3-methylbenzoesäure **84***

Ausbeute: 1.09 g (6.53 mmol) 98%

Molekulargewicht: 166.17 g/mol

Summenformel: C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>



4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd **83** (1.00 g, 6.66 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit einer Lösung aus Natriumdihydrogenphosphat (0.210 g, 1.80 mmol) in Wasser und Wasserstoffperoxid (30%; 0.700 mL, 7.00 mmol) versetzt und eine Lösung aus

Natriumchlorit (1.07 g, 11.8 mmol) in Wasser wurde vorsichtig zugetropft, so dass die Reaktionstemperatur 10 °C nicht überstieg. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 19 Stunden bei RT gerührt. Durch Zugabe von 0.1 g Natriumsulfit wurde die Reaktion beendet und das Produkt konnte durch Zugabe von 10%iger Salzsäurelösung als farbloser Feststoff ausgefällt werden. Das Produkt **84** wurde abfiltriert mehrmals mit 10%iger Salzsäurelösung gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.97 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.7$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.89 (s, 1H; H-Aromat). 6.87 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.90 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

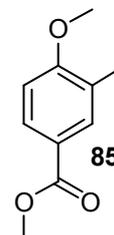
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 172.4 (COOH), 162.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 133.0, 130.6, 127.2, 121.4, 109.7 (5x $\text{C-Aromat}$ ), 55.9 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 16.6 ( $\text{CH}_3$ ).

#### Darstellung von 4-Methoxy-3-methylbenzoesäuremethylester **85**

Ausbeute: 1.73 g (9.57 mmol) 97%

Molekulargewicht: 180.20 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$



4-Methoxy-3-methylbenzoesäuremethylester **84** (1.64 g, 9.87 mmol) wurde in Methanol gelöst, mit einer katalytischen Menge konzentrierter Schwefelsäure versetzt und für 18 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Diethylether extrahiert. Nach Trocken über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum konnte das Produkt **85** als gelblicher Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.89 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.82 (s, 1H; H-Aromat), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.93-3.83 (m, 6H; 2x $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 2.24 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

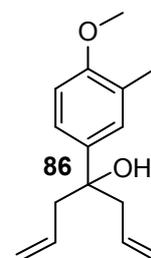
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 167.5 (C-Carbonyl), 161.9 (C<sub>q</sub>-Aromat), 132.4, 129.7, 127.0 (3xC-Aromat), 122.4 (C<sub>q</sub>-Aromat), 109.6 (C-Aromat), 55.9, 52.2 (2xCH<sub>3</sub>-O), 16.6 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylhept-1,6-dien-4-ol **86***

Ausbeute: 6.41 g (27.6 mmol) 82%

Molekulargewicht: 232.32 g/mol

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 9** durchgeführt. Es wurden 6.08 g 4-Methoxy-3-methylbenzoesäuremethylester **85** (33.7 mmol), 67.5 mL Allylmagnesiumbromid (1 M in Diethylether, 67.5 mmol) und 40.0 mL THF eingesetzt. Das Produkt **86** konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.21-7.12 (m, 2H; H-Aromat), 6.78 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.1$  Hz, 1H; H-Aromat), 5.70-5.55 (m, 2H; CH-vinyl), 5.19-4.98 (m, 4H; CH<sub>2</sub>-vinyl), 3.82 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-O), 2.72-2.41 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>), 2.22 (s, 3H; CH<sub>3</sub>).

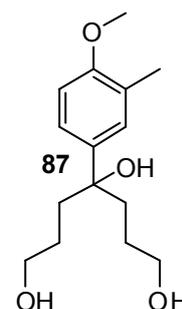
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 137.8 (C-Aromat), 134.1 (CH-vinyl), 128.1, 126.5 (2xC-Aromat), 124.0 (C<sub>q</sub>-Aromat), 109.7 (C-Aromat), 75.1 (C-OH), 55.7 (CH<sub>3</sub>-O), 47.3 (2xCH<sub>2</sub>), 16.9 (CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)heptan-1,4,7-triol **87***

Ausbeute: 4.56 g (17.1 mmol) 62%

Molekulargewicht: 268.35 g/mol

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 10** durchgeführt. Es wurden 6.39 g 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylhept-1,6-dien-4-ol **86** (27.5 mmol), 54.0 mL Boran-THF-Komplex (1 M in THF, 54.0 mmol), 25.0 mL Natriumhydroxidlösung (0.100 mol), 25.0 mL Wasserstoffperoxid (30%, 0.820 mol) und 100 mL THF eingesetzt. Das Produkt **87** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung unter Verwendung von Dichlormethan/Methanol (15/1) als Laufmittel als farbloser Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.21-7.13 (m, 2H; H-Aromat), 6.84 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.80 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.47 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 6.4$  Hz, 4H;  $2\times\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2.19 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 1.96-1.73 (m, 4H;  $2\times\text{CH}_2$ ), 1.61-1.46 (m, 2H;  $2\times\text{CH}_2$ ), 1.39-1.24 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

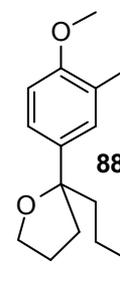
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{MeOH-}d_4$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.1 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 137.6 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 127.5, 125.2 ( $2\times\text{C-Aromat}$ ), 123.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 108.9 (C-Aromat), 75.5 (C-OH), 54.3 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 39.2 ( $2\times\text{CH}_2\text{-O}$ ), 26.5 ( $4\times\text{CH}_2$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **88***

Ausbeute: 3.91 g (10.9 mmol) 73%

Molekulargewicht: 360.23 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{IO}_4$



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 11** durchgeführt. Es wurden 3.97 g 4-(4-Methoxy-3-methylphenyl)heptan-1,4,7-triol **87** (14.8 mmol), 11.6 g Triphenylphosphin (44.4 mmol), 11.3 g Iod (44.4 mmol), 5.03 g Imidazol (74.0 mmol) und 150 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **88** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung (Laufmittel: PE/EE – 6/1) als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.13 (m, 2H; H-Aromat), 6.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.96 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.84 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 3.12 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.94-1.79 (m, 7H;  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.61 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

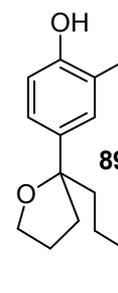
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.3, 137.8 (2x $\text{C}_q$ -Aromat), 126.8, 124.9 (2xC-Aromat), 123.8 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 109.2 (C-Aromat), 86.7 ( $\text{C}_q$ ), 67.8 ( $\text{CH}_2$ -O), 54.2 ( $\text{CH}_3$ -O), 38.7, 34.4, 26.1, 25.9 (4x $\text{CH}_2$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ), 7.2 ( $\text{CH}_2$ -I).

*Darstellung von 2-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **89***

Ausbeute: 3.54 g (10.2 mmol) 77%

Molekulargewicht: 346.20 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{IO}_2$



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 4.80 g 2-(4-Methoxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **88** (13.3 mmol), 4.57 mL Bortribromid (26.7 mmol) und 50 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **89** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.13 (m, 2H; H-Aromat), 6.79 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.3$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.96 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ -O), 3.12 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ -I), 2.25 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.94-1.79 (m, 7H;  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.61 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

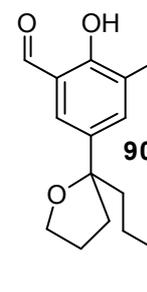
$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 154.3, 137.8 (2x $\text{C}_q$ -Aromat), 126.8, 124.9 (2xC-Aromat), 123.8 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 109.2 (C-Aromat), 86.7 ( $\text{C}_q$ ), 67.8 ( $\text{CH}_2$ -O), 38.7, 34.4, 26.1, 25.9 (4x $\text{CH}_2$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ), 7.2 ( $\text{CH}_2$ -I).

*Darstellung von 2-Hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-(4-iodobutyl)-furan-yl]benzaldehyd **90***

Ausbeute: 1.03 g (2.75 mmol) 27%

Molekulargewicht: 374.21 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{IO}_3$



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 3.54 g 2-(4-Hydroxy-3-methylphenyl)tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furan **89** (10.2 mmol), 0.770 g Paraformaldehyd (25.6 mmol), 1.95 g Magnesiumchlorid (20.5 mmol), 2.88 mL Triethylamin (20.5 mmol) und 50 mL THF eingesetzt. Das Produkt **90** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung an PE/EE (7/1) als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.2 (s, 1H; OH), 9.88 (s, 1H; CHO), 7.38 (m, 1H; H-Aromat), 7.20 (m, 1H; H-Aromat), 3.85 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.10 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.29 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 1H;  $\text{CH}_2$ ), 1.94-1.79 (m, 7H;  $\text{CH}_2$ ), 1.63-1.61 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ ).

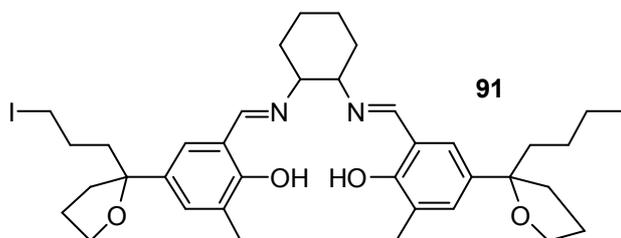
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.5 (CHO), 158.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 138.7 (C-Aromat), 133.1 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.8 (C-Aromat), 127.1, 121.5 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 86.9 ( $\text{C}_q$ ), 67.8 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 38.7, 34.4, 26.1, 25.9 ( $4\times\text{CH}_2$ ), 15.1 ( $\text{CH}_3$ ), 7.2 ( $\text{CH}_2\text{-I}$ ).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-trans-N,N'-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furanyl])-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **91***

Ausbeute: 1.03 g (2.75 mmol) 100%

Molekulargewicht: 826.59 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{48}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_4$



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 1.93 g 2-Hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-(4-iodobutyl)-furanyl]benzaldehyd **90** (2.75 mmol), 0.165 mmol ( $\pm$ )-trans-1,2-Diaminocyclohexan **06** (1.38 mmol) und 15 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **91** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.6 (s, 2H; OH), 8.29 (s, 2H; NH), 7.15 (m, 2H; H-Aromat), 6.93 (m, 2H; H-Aromat), 3.85 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.33 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.12 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2\text{-I}$ ), 2.84-2.80 (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 2.25 (s,

3H; CH<sub>3</sub>), 1.98-1.90 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.84-1.73 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.63-1.61 (m, 2H; CH<sub>2</sub>).

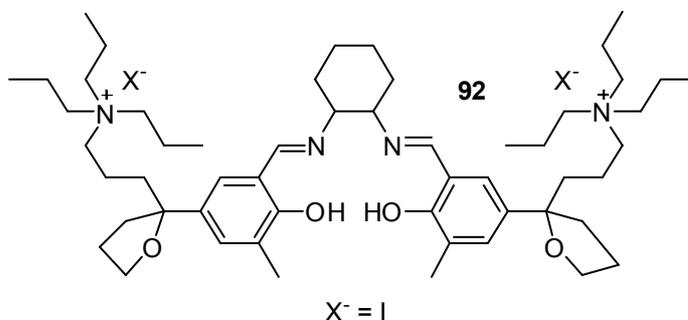
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.5 (2xN=CH), 158.5 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 138.7 (2xC-Aromat), 133.1 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 130.8 (2xC-Aromat), 129.2 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 127.1, 121.5 (4xC<sub>q</sub>-Aromat), 86.9 (2xC<sub>q</sub>), 73.1 (2xCH-cyclohexyl), 67.8 (2xCH<sub>2</sub>-O), 38.7, 34.4, 26.1, 25.9 (8xCH<sub>2</sub>), 24.6 (4xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 15.1 (2xCH<sub>3</sub>), 7.2 (2xCH<sub>2</sub>-I).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-((4-triethylammonium)butyl)furanyl])-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamindiiodid **92***

Ausbeute: 1.39 g (2.75 mmol) 100%

Molekulargewicht: 1113.13 g/mol

Summenformel: C<sub>54</sub>H<sub>90</sub>I<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>



(±)-1,2-*trans*-N,N'-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-(4-iodobutyl)furanyl])-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin **91** (2.27 g, 2.75 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Tripropylamin (1.05 mL, 5.50 mmol) versetzt und für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit Diethylether coevapuiert. Das Produkt **92** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.6 (s, 2H; OH), 8.29 (s, 2H; NH), 7.15 (m, 2H; H-Aromat), 6.93 (m, 2H; H-Aromat), 3.85 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-O), 3.43-3.40 (m, 16H; CH<sub>2</sub>-N), 3.33 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.16-3.12 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 2.84-2.80 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 1.98-1.90 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.84-1.73 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.63-1.61 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 0.92-0.89 (m, 12H; CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.5 (2xN=CH), 158.5 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 138.7 (2xC-Aromat), 133.1 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 130.8 (2xC-Aromat), 129.2 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 127.1, 121.5 (4xC<sub>q</sub>-Aromat), 86.9 (2xC<sub>q</sub>), 73.1 (2xCH-cyclohexyl), 67.8 (2xCH<sub>2</sub>-O),

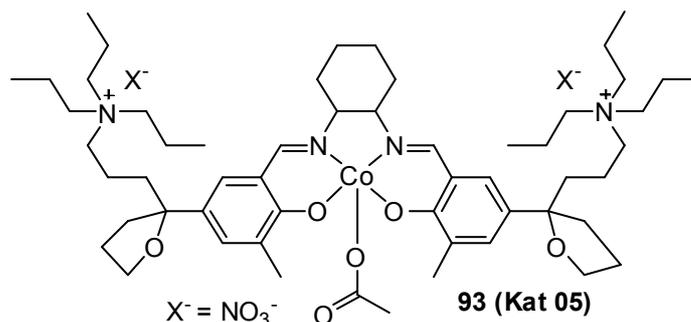
55.3 (8xCH<sub>2</sub>-N), 38.7, 34.4, 27.8, 26.1, 25.9 (14xCH<sub>2</sub>), 24.6 (4xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 15.1 (2xCH<sub>3</sub>), 11.2 (6xCH<sub>3</sub>).

*Darstellung von (((±)-1,2-trans-N,N'-Bis-(2-hydroxy-3-methyl-5-[tetrahydro-2-((4-triethylammonium)butyl)furanyl])-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamin)-dinitrat)-acetat-cobalt(III) **93** (Kat 05)*

Ausbeute: 2.27 g (2.75 mmol) 100%

Molekulargewicht: 826.59 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>I<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>



Es wurde Ligand **92** (3.06 g, 2.75 mmol) in Ethanol gelöst, mit Silbernitrat (0.930 g, 5.50 mmol) versetzt und über Nacht im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, mit Cobalt(II)acetat (0.690 g, 1.70 mmol) versetzt und für zwei Tage unter Luftzufuhr bei RT gerührt. Das Produkt **93** konnte nach Filtration und Trocken als brauner Feststoff erhalten werden.

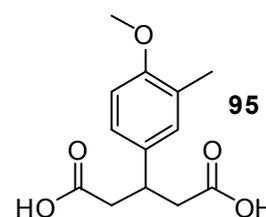
<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = 13.6 (s, 2H; OH), 8.29 (s, 2H; NH), 7.15 (m, 2H; H-Aromat), 6.93 (m, 2H; H-Aromat), 3.85 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-O), 3.43-3.40 (m, 16H; CH<sub>2</sub>-N), 3.33 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.16-3.12 (m, 12H; CH<sub>2</sub>), 2.84-2.80 (m, 8H; CH<sub>2</sub>), 2.25 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.11 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-OAc), 1.98-1.90 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.84-1.73 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.63-1.61 (m, 2H; CH<sub>2</sub>), 0.92-0.89 (m, 12H; CH<sub>3</sub>).

*Darstellung von 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylglutarsäure **95***

Ausbeute: 8.07 g (32.0 mmol) 60%

Molekulargewicht: 252.26 g/mol

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>



4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd **83** (8.00 g, 53.3 mmol), Ethylacetoacetat **94** (15.4 mL, 158 mmol) wurden auf 0 °C gekühlt, mit einer katalytischen Menge Piperidin versetzt und für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der erhaltene gelbe Feststoff wurde aus Ethanol umkristallisiert, mit einer Kaliumhydroxidlösung (80 mL; 20 M) versetzt, für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend noch mal 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Eis und Ethylacetat versetzt und die wässrige Phase durch Zugabe von konz. Salzsäure auf einen pH-Wert < 1 eingestellt. Das Produkt **95** konnte nach Filtration als gelblicher Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = 7.06-6.96 (m, 2H; H-Aromat), 6.78 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.1 Hz, 1H; H-Aromat), 3.82 (s, 3H; O-CH<sub>3</sub>), 3.73-3.63 (m, 1H; CH), 2.76-2.61 (m, 4H; CH<sub>2</sub>), 2.21 (s, 3H; CH<sub>3</sub>).

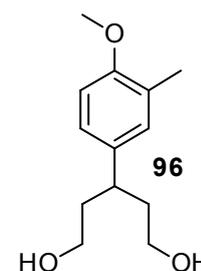
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = 173.3 (COOH), 156.3, 135.32 (C<sub>q</sub>-Aromat), 129.39 (C-Aromat), 126.1 (C-Aromat), 125.4 (C<sub>q</sub>-Aromat), 110.3 (C-Aromat), 55.5 (CH<sub>3</sub>-O), 40.9 (CH<sub>2</sub>), 37.6 (CH), 16.6 (CH<sub>3</sub>).

#### *Darstellung von 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylpentan-1,5-diol* **96**

Ausbeute: 1.74 g (7.77 mmol) 98%

Molekulargewicht: 224.30 g/mol

Summenformel: C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>



Eine Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (1.61 g, 42.4 mmol) in Diethylether wurde vorsichtig mit einer Lösung aus 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylglutarsäure **95** (2.00 g, 7.93 mmol) in THF versetzt. Die Suspension wurde 15 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend durch Zugabe von Eis überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid hydrolysiert. Nach Filtration, Extraktion mit Dichlormethan und anschließendem Trocknen wurde ein braunes Öl **96** erhalten.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.00-6.93 (m, 2H; H-Aromat), 6.75 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.81 (s, 3H; O- $\text{CH}_3$ ), 3.60-3.43 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 2.86-2.76 (m, 1H; CH), 2.20 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ).

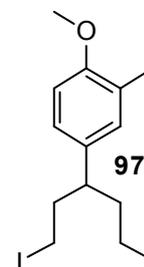
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 156.5, 136.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.1 (C-Aromat), 126.8 (C-Aromat), 126.2 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 110.3 (C-Aromat), 60.8 ( $\text{CH}_2\text{-OH}$ ), 55.7 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 40.9 ( $\text{CH}_2$ ), 39.7 (CH), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ), 16.6 ( $\text{CH}_3$ ).

*Darstellung von 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-methoxy-2-methylbenzol 97*

Ausbeute: 1.87 g (4.22 mmol) 67%

Molekulargewicht: 444.09 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{I}_2\text{O}$



Diese Reaktion wurde nach **AVV 11** durchgeführt. Es wurden 2.16 g Triphenylphosphin (8.24 mmol), 2.09 g Iod (8.23 mmol), 0.93 g Imidazol (14 mmol), 1.23 g 3-(4-Methoxy-3-methyl)phenylpentan-1,5-diol **96** (5.48 mmol) und 100 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt konnte nach Umkristallisation aus Diethylether als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 6.98 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1H; H-Aromat), 6.92 (s, 1H; H-Aromat), 6.76 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$  Hz, 1H; H-Aromat), 3.81 (s, 3H; O- $\text{CH}_3$ ), 3.11-3.00 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.91-2.82 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.82-2.72 (m, 1H; CH), 2.21 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.18-2.00 (m, 4H;  $2\times\text{CH}_2$ )

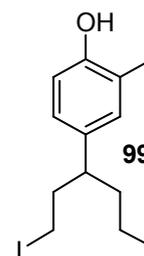
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 157.1, 133.1 ( $2\times\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.0, 127.4 ( $2\times\text{C-Aromat}$ ), 126.6 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 110.5 (C-Aromat), 55.7 ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ), 46.6 (CH), 40.4 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 16.8 ( $\text{CH}_3$ ), 5.2 ( $2\times\text{CH}_2\text{I}$ ).

*Darstellung von 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-hydroxy-2-methylbenzol 99*

Ausbeute: 1.58 g (3.67 mmol) 100%

Molekulargewicht: 430.06 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>I<sub>2</sub>O



Diese Reaktion wurde nach **AVV 4** durchgeführt. Es wurden 1.82 g (4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-methoxy-2-methylbenzol **97** (3.67 mmol), 0.60 mL Bortribromid (6.0 mmol) und 20 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **99** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 6.94-6.83 (m, 2H; H-Aromat), 6.73 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 8.0 Hz, 1H; H-Aromat), 3.10-3.01 (m, 2H; CH<sub>2</sub>I), 2.90-2.81 (m, 2H; CH<sub>2</sub>I), 2.80-2.72 (m, 1H; CH), 2.24 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.18-2.00 (m, 4H; 2xCH<sub>2</sub>).

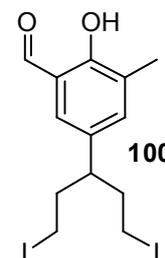
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 153.4, 133.4 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 130.5, 126.7 (2xC-Aromat), 124.7 (C<sub>q</sub>-Aromat), 115.6 (C-Aromat), 46.6 (CH), 40.4 (2xCH<sub>2</sub>), 16.4 (CH<sub>3</sub>), 5.2 (2xCH<sub>2</sub>I).

*Darstellung von 5-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 100*

Ausbeute: 1.51 g (3.30 mmol) 90%

Molekulargewicht: 430.06 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>I<sub>2</sub>O



Diese Reaktion wurde nach **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 1.58 g 4-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-1-hydroxy-2-methylbenzol **99** (3.67 mmol), 0.278 g Paraformaldehyd (9.18 mmol), 0.699 g Magnesiumchlorid (7.34 mmol), 1.03 mL Triethylamin (7.34 mmol) und 100 mL THF verwendet. Das Produkt **100** konnte nach säulenchromatographischer Reinigung mit PE/EE (7/1) als Laufmittel als gelbes Öl erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 11.2 (s, 1H; OH), 9.88 (s, 1H; CHO), 7.48-7.47 (m, 1H; H-Aromat), 7.25-7.23 (m, 1H; H-Aromat), 3.10-3.01 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.88-2.83 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.79-2.72 (m, 1H; CH), 2.24 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.16-2.05 (m, 4H;  $2\times\text{CH}_2$ ).

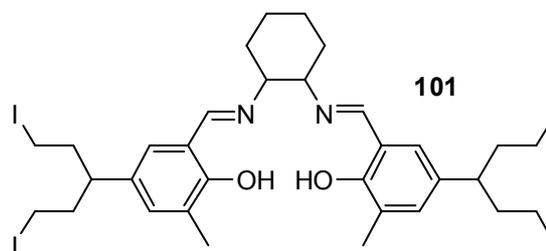
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 197.1 (CHO), 159.5, 153.4, 133.4 ( $3\times\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 130.5, 126.7 ( $2\times\text{C-Aromat}$ ), 124.7 ( $\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 46.6 (CH), 40.4 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 16.4 ( $\text{CH}_3$ ), 5.2 ( $2\times\text{CH}_2\text{I}$ ).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-trans-N,N'-Bis-((3-methyl-5-(1',5'-diiodopentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin **101***

Ausbeute: 1.41 g (1.42 mmol) 43%

Molekulargewicht: 994.31 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{I}_4\text{N}_2\text{O}_2$



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 1.51 g 5-(1,5-Diiodopentan-3-yl)-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **100** (3.30 mmol), 0.20 mL ( $\pm$ )-*trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (2.0 mmol) und 10 mL Ethanol verwendet. Das Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.20 (s, 2H;  $\text{N}=\text{CH}$ ), 6.86 (s, 2H; H-Aromat), 6.78 (s, 2H; H-Aromat), 3.27-3.25 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.92-2.75 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.79-2.72 (m, 2H; CH), 2.72-2.66 (m, 4H;  $\text{CH}_2\text{I}$ ), 2.24 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.00-1.90 (m, 12H;  $4\times\text{CH}_2 + 2\times\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 1.62-1.60 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 1.40 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ).

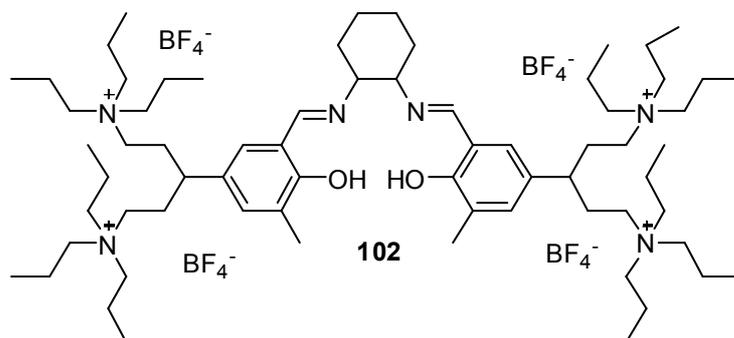
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.5 ( $2\times\text{N}=\text{CH}$ ), 158.7 ( $2\times\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 132.6 ( $2\times\text{C-Aromat}$ ), 132.4 ( $2\times\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 129.0 ( $2\times\text{C-Aromat}$ ), 126.8, 118.2 ( $4\times\text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 73.2 ( $2\times\text{CH-cyclohexyl}$ ), 46.6 ( $2\times\text{CH}$ ), 40.4 ( $2\times\text{CH}_2$ ), 40.2, 40.0 ( $4\times\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 30.1 ( $2\times\text{C}_q$ ), 16.2 ( $2\times\text{CH}_3$ ), 5.0 ( $4\times\text{CH}_2\text{I}$ ).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-(bis(tripropylammonium)-pentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin-tetrakis(tetrafluoroborat) 102*

Ausbeute: 6.84 g (4.86 mmol) 100%

Molekulargewicht: 1406.99 g/mol

Summenformel: C<sub>68</sub>H<sub>126</sub>B<sub>4</sub>F<sub>16</sub> N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß **AVV 7**

durchgeführt. Es wurden 4.83 g (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-diiodopentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin **101** (4.86 mmol), 3.71 mL Tripropylamin (19.4 mmol), 3.78 g Silbertetrafluoroborat (19.4 mmol), 50 mL Acetonitril und 50 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **102** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.20 (s, 2H; N=CH), 6.86 (s, 2H; H-Aromat), 6.78 (s, 2H; H-Aromat), 3.43-3.40 (m, 16H; 8xCH<sub>2</sub>-N), 3.27-3.25 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.16-3.12 (m, 12H; 6xCH<sub>2</sub>), 2.79-2.72 (m, 2H; CH), 2.24 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 2.00-1.90 (m, 12H; 4xCH<sub>2</sub> + 2xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.62-1.60 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 1.40 (m, 2H; CH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 0.92-0.89 (m, 18H; 6xCH<sub>3</sub>).

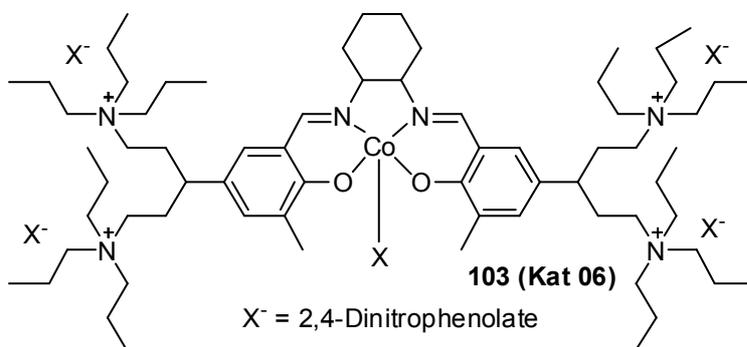
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.5 (2xN=CH), 158.7 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 132.6 (2xC-Aromat), 132.4 (2xC<sub>q</sub>-Aromat), 129.0 (2xC-Aromat), 126.8, 118.2 (4xC<sub>q</sub>-Aromat), 73.2 (2xCH-cyclohexyl), 55.3 (8xCH<sub>2</sub>-N), 46.6 (2xCH), 40.4 (2xCH<sub>2</sub>), 40.2, 40.0 (4xCH<sub>2</sub>-cyclohexyl), 30.1 (2xC<sub>q</sub>), 27.8, 26.3 (6xCH<sub>2</sub>), 16.2 (2xCH<sub>3</sub>), 11.2 (6xCH<sub>3</sub>).

*Darstellung von (((±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-(bis(triethylammonium))-pentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin)-tetrakis(2,4-dinitrophenolat))-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **103** (Kat 06)*

Ausbeute: 4.69 g (2.31 mmol) 48%

Molekulargewicht: 2032.18 g/mol

Summenformel: C<sub>98</sub>H<sub>139</sub>CoN<sub>16</sub>O<sub>27</sub>



Diese Reaktion wurde gemäß

**AVV 8** durchgeführt. Es wurden 6.84 g Ligand **102** (4.86 mmol), 0.86 g Cobalt(II)acetat (4.86 mmol), 0.89 g 2,4-Dinitrophenolat (4.86 mmol), 5.01 g Natriumdinitrophenolat (24.3 mmol), 25 mL Ethanol und 50 mL Dichlormethan eingesetzt. Das Produkt **103** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ [ppm] = 8.95 (bs, 5H; H-Aromat-DNP), 8.06 (bs, 5H; H-Aromat-DNP), 7.86 (bs, 2H; CH=N), 7.07 (bs, 5H; H-Aromat-DNP), 6.89 (s, 2H; H-Aromat), 6.83 (s, 2H; H-Aromat), 3.50 (bs, 4H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 3.38-3.25 (m, 32H; NCH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6H; CH<sub>3</sub>-Aromat), 2.32 (bs, 2H; CH), 2.12-2.10 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 2.00-1.98 (m, 2H; cyclohexyl-CH<sub>2</sub>), 1.61-1.56 (m, 24 H; CH<sub>2</sub>), 1.25-1.21(m, 8H; CH<sub>2</sub>), 0.88 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 0.88 Hz, 36 H; CH<sub>3</sub>).

MS (ESI) m/z: 333.25 (45), 144.2 (100).

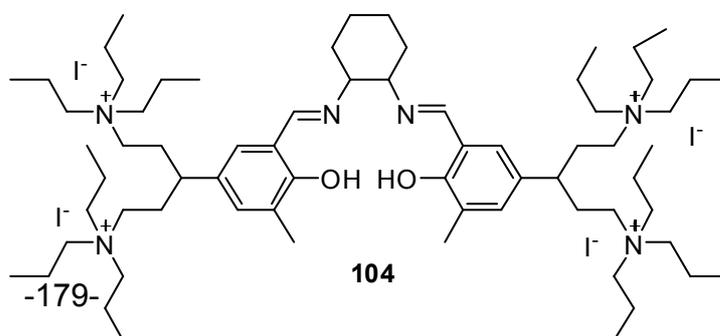
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (57.92), H (6.89), N (11.03); gefunden: C (52.66), H (6.49), N (10.78).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-diammoniumpentan-3-yl))-salicyliden)-1,2-cyclohexyldiamintetraiodat **104***

Ausbeute: 1.14 g (0.73 mmol) 100%

Molekulargewicht: 1567.62 g/mol

Summenformel: C<sub>68</sub>H<sub>126</sub>I<sub>4</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>



(±)-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-diiodopentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin **101** (0.73 g, 0.73 mmol) wurde in Acetonitril gelöst, mit Tripropylamin (0.56 mL, 2.9 mmol) versetzt und für drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit Diethylether coevapuiert. Das Produkt **104** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.4 (s, 2H; OH), 8.20 (s, 2H; N=CH), 6.86 (s, 2H; H-Aromat), 6.78 (s, 2H; H-Aromat), 3.43-3.40 (m, 16H;  $8 \times \text{CH}_2\text{-N}$ ), 3.27-3.25 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 3.16-3.12 (m, 12H;  $6 \times \text{CH}_2$ ), 2.79-2.72 (m, 2H; CH), 2.24 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ ), 2.00-1.90 (m, 12H;  $4 \times \text{CH}_2 + 2 \times \text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 1.62-1.60 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 1.40 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 0.92-0.89 (m, 18H;  $6 \times \text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.5 ( $2 \times \text{N}=\text{CH}$ ), 158.7 ( $2 \times \text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 132.6 ( $2 \times \text{C-Aromat}$ ), 132.4 ( $2 \times \text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 129.0 ( $2 \times \text{C-Aromat}$ ), 126.8, 118.2 ( $4 \times \text{C}_q\text{-Aromat}$ ), 73.2 ( $2 \times \text{CH-cyclohexyl}$ ), 55.3 ( $8 \times \text{CH}_2\text{-N}$ ), 46.6 ( $2 \times \text{CH}$ ), 40.4 ( $2 \times \text{CH}_2$ ), 40.2, 40.0 ( $4 \times \text{CH}_2\text{-cyclohexyl}$ ), 30.1 ( $2 \times \text{C}_q$ ), 27.8, 26.3 ( $6 \times \text{CH}_2$ ), 16.2 ( $2 \times \text{CH}_3$ ), 11.2 ( $6 \times \text{CH}_3$ ).

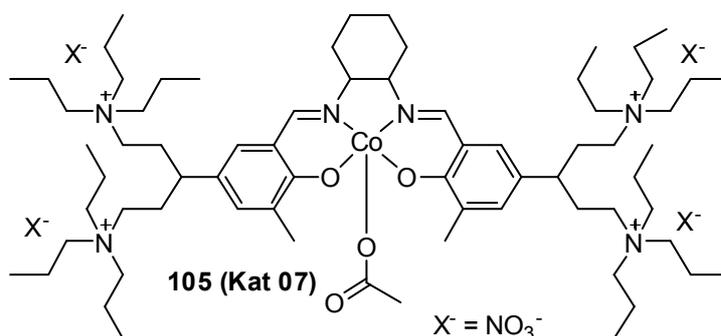
*Darstellung von (((±)-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((3-Methyl-5-(1',5'-(bis(triethylammonium))-pentan-3-yl))-salicyliden))-1,2-cyclohexyldiamin)-tetranitrat-acetatcobalt(III)*

### **105 (Kat 07)**

Ausbeute: 0.80 g (0.56 mmol) 77%

Molekulargewicht: 1423.75 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{70}\text{H}_{127}\text{CoN}_{10}\text{O}_{16}$



Es wurde Ligand **104** (1.14 g, 0.73 mmol) in Ethanol gelöst, mit Silbernitrat (0.50 g, 2.9 mmol) versetzt und über Nacht im Dunkeln gerührt. Anschließend wurde die Suspension über Celite filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst, mit Cobalt(II)acetat (0.18 g, 0.73 mmol)

versetzt und für zwei Tage unter Luftzufuhr bei RT gerührt. Das Produkt **105** konnte nach Filtration und Trocken als brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.59 (s, 2H; CH=N), 7.09-7.29 (m, 4H; H-Aromat), 3.59 (bs, 2H, cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.37 (bs, 2H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 3.35-3.20 (m, 32H;  $\text{NCH}_2$ ), 2.54 (bs, 6H;  $\text{CH}_3$ -Aromat), 2.05-1.84 (m, 4H; cyclohexyl- $\text{CH}_2$ ), 1.45-1.30 (m, 32H;  $\text{CH}_2$ ), 0.75-0.71 (m, 36H;  $\text{CH}_3$ )

MS (FAB+) m/z: 1474 (5), 961 (20), 856 (23), 792 (32), 684 (21), 382 (100), 369 (70).

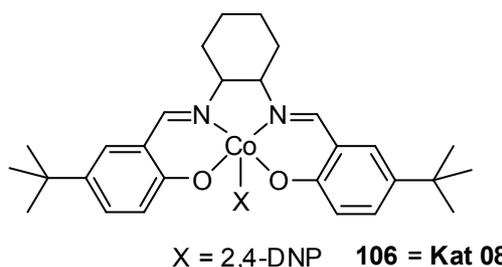
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (59.05), H (8.99), N (9.84); gefunden: C (54.53), H (7.99), N (8.71).

*Darstellung von ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((5-tert-butyl)-salicyliden)-cyclohexyldiamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **106** (Kat 08)*

Ausbeute: 0.212 g (0.315 mmol); 99%

Molekulargewicht: 674.63 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{CoN}_4\text{O}_7$



Die Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Für die Reaktion wurden 0.138 g ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((5-tert-butyl)-salicyliden)-cyclohexyldiamin **121** (0.318 mmol), 0.0563 g Cobalt(II)acetat (0.318 mmol), 0.0585 g 2,4-Dinitrophenol (0.318 mmol) und 15 mL Ethanol benötigt. Das Produkt **106** wurde als brauner Feststoff erhalten.

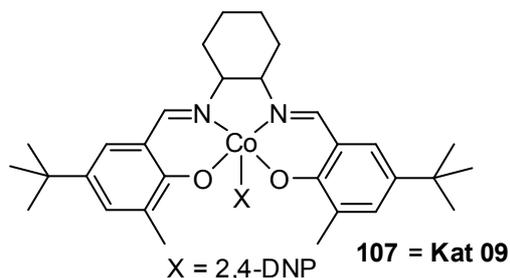
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (60.53), H (5.83), N (8.30); gefunden: C (60.21), H (5.53), N (8.15).

*Darstellung von ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((5-tert-butyl-3-methyl)-salicyliden)-cyclohexyl-diamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **107** (Kat 09)*

Ausbeute: 0.219 g (0.311 mmol); 98%

Molekulargewicht: 702.68 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>43</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Für die Reaktion wurden 0.147 g ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((5-tert-butyl-3-methyl)-salicyliden)-cyclohexyldiamin **123** (0.318 mmol), 0.0563 g Cobalt(II)acetat (0.318 mmol), 0.0585 g 2,4-Dinitrophenol (0.318 mmol) und 15 mL Ethanol benötigt. Das Produkt **107** wurde als brauner Feststoff erhalten.

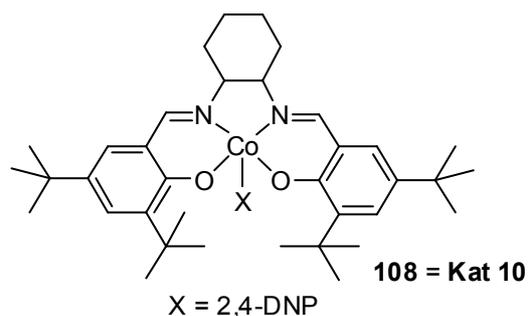
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (61.53), H (6.17), N (7.97); gefunden: C (61.05), H (6.63), N (8.03).

*Darstellung von ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-cyclohexyl-diamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) **108** (Kat 10)*

Ausbeute: 0.244 g (0.311 mmol); 98%

Molekulargewicht: 786.84 g/mol

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>55</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 8** durchgeführt.

Für die Reaktion wurden 0.174 g ((±)-1,2-trans-N,N-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-cyclohexyldiamin **124** (0.318 mmol), 0.0563 g Cobalt(II)acetat (0.318 mmol), 0.0585 g 2,4-Dinitrophenol (0.318 mmol) und 15 mL Ethanol benötigt. Das Produkt **108** wurde als brauner Feststoff erhalten.

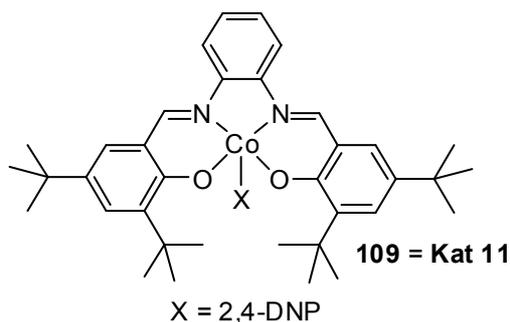
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (64.11), H (7.05), N (7.12); gefunden: C (63.99), H (7.63), N (7.50).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) 109 (Kat 11)*

Ausbeute: 19.1 g (24.4 mmol); 99%

Molekulargewicht: 780.79 g/mol

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 13.3 g *N,N*-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **120** (24.6 mmol), 4.35 g Cobalt(II)acetat (24.7 mmol), 4.53 g 2,4-Dinitrophenol (24.6 mmol) und 250 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **109** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 8.70 (s, 2H; NH), 8.50 (s, 1H; H-Aromat-DNP), 8.39 (s, 1H; H-Aromat-DNP), 8.21 (s, 1H; H-Aromat-DNP), 7.42 (s, 2H; H-Aromat), 7.33 (s, 4H; H-Aromat), 7.26 (s, 2H; H-Aromat), 7.15 (s, 2H; H-Aromat), 1.55 (s, 9H; *t*-Bu), 1.11 (s, 9H; *t*-Bu).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 145.1 (CH=N), 142.4 (C-Aromat-DNP), 136.9 (C-Aromat-DNP), 131.3 (C-Aromat), 130.2 (C-Aromat-DNP), 128.4 (C-Aromat), 128.4 (C-Aromat), 117.7 (C-Aromat), 36.3 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu), 34.1 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu), 31.6 (*t*-Bu), 30.6 (*t*-Bu).

MS (FAB+) *m/z*: 1211.4 (10), 597.3 (100), 582.2 (56), 542.2 (17), 366.1 (7).

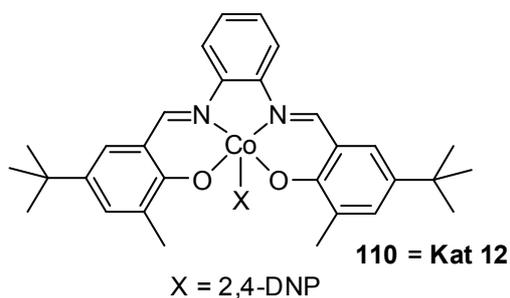
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (64.61), H (6.33), N (7.18); gefunden: C (62.21), H (6.53), N (5.15).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((5-tert-butyl-3-methyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) 110 (Kat 12)*

Ausbeute: 0.219 g (0.315 mmol); 99%

Molekulargewicht: 696.63 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 0.145 g *N,N*-Bis-((5-*tert*-butyl-3-methyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **125** (0.318 mmol), 0.0563 g Cobalt(II)acetat (0.318 mmol), 0.0585 g 2,4-Dinitrophenol (0.318 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **110** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

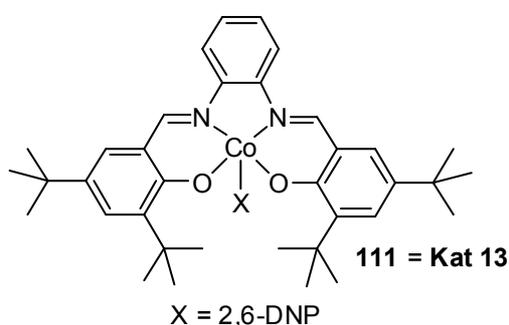
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (62.07), H (5.35), N (8.04); gefunden: C (61.53), H (6.01), N (8.25).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,6-dinitrophenolatcobalt(III) 111 (Kat 13)*

Ausbeute: 0.492 g (0.630 mmol); 99%

Molekulargewicht: 780.79 g/mol

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>49</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 0.344 g *N,N*-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **120** (0.636 mmol), 0.126 g Cobalt(II)acetat (0.636 mmol), 0.170 g 2,6-Dinitrophenol (0.636 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **111** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

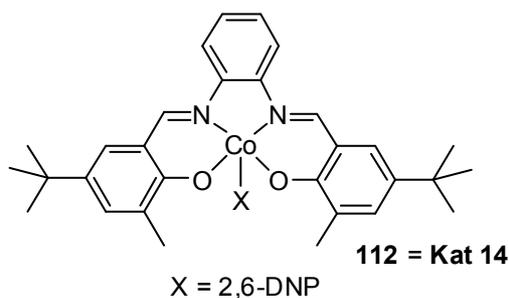
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (64.61), H (6.33), N (7.18); gefunden: C (62.88), H (6.21), N (6.85).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((5-*tert*-butyl-3-methyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,6-dinitrophenolatcobalt(III) 112 (Kat 14)*

Ausbeute: 0.434 g (0.623 mmol); 98%

Molekulargewicht: 696.63 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 0.290 g *N,N*-Bis-((5-*tert*-butyl-3-methyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **125** (0.636 mmol), 0.113 g Cobalt(II)acetat (0.636 mmol), 0.117 g 2,6-Dinitrophenol (0.636 mmol) und 30 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **113** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

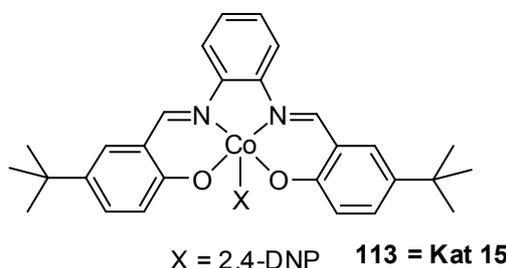
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (62.07), H (5.35), N (8.04); gefunden: C (61.20), H (5.98), N (7.93).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((5-tert-butyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,4-dinitrophenolatcobalt(III) 113 (Kat 15)*

Ausbeute: 0.434 g (0.623 mmol); 98%

Molekulargewicht: 668.58 g/mol

Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 0.273 g *N,N*-Bis-((5-*tert*-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **126** (0.636 mmol), 0.113 g Cobalt(II)acetat (0.636 mmol), 0.117 g 2,4-Dinitrophenol (0.636 mmol) und 30 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **113** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

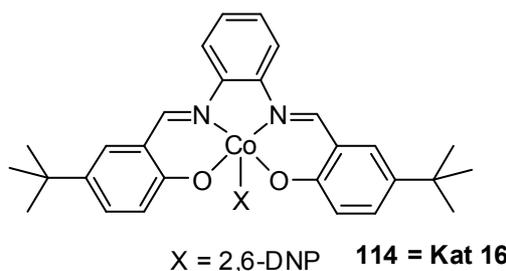
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (61.08), H (4.98), N (8.38); gefunden: C (61.52), H (5.05), N (8.43).

*Darstellung von (1,2-N,N-Bis-((5-tert-butyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-2,6-dinitrophenolatcobalt(III) 114 (Kat 16)*

Ausbeute: 0.434 g (0.623 mmol); 98%

Molekulargewicht: 668.58 g/mol

Summenformel: C<sub>34</sub>H<sub>33</sub>CoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8** durchgeführt. Es wurden 0.273 g *N,N*-Bis-((5-*tert*-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **126** (0.636 mmol), 0.113 g Cobalt(II)acetat (0.636 mmol), 0.117 g 2,6-Dinitrophenol (0.636 mmol) und 30 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **113** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

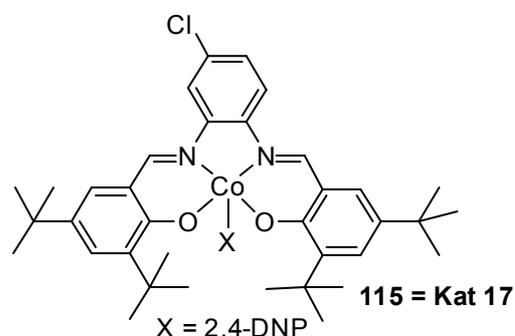
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (61.08), H (4.98), N (8.38); gefunden: C (61.78), H (5.31), N (8.05).

*Darstellung von (4-Chloro-(1,2-N,N-bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden))-phenylendiamin)-2,6-dinitrophenolatcobalt(III) **115** (Kat 17)*

Ausbeute: 0.434 g (0.623 mmol); 99%

Molekulargewicht: 815.24 g/mol

Summenformel: C<sub>42</sub>H<sub>48</sub>ClCoN<sub>4</sub>O<sub>7</sub>



Diese Synthese wurde nach **AVV 8**

durchgeführt. Es wurden 0.366 g *N,N*-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-4-chloro-1,2-phenylendiamin **127** (0.636 mmol), 0.113 g Cobalt(II)acetat (0.636 mmol), 0.117 g 2,4-Dinitrophenol (0.636 mmol) und 30 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **115** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

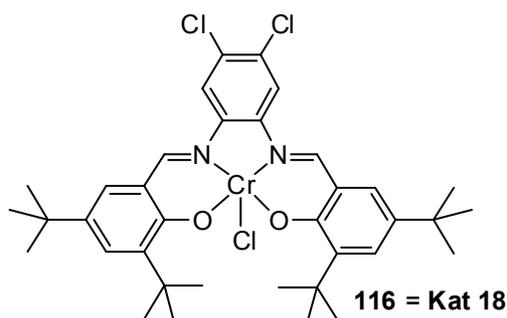
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (61.88), H (5.93), N (6.87); gefunden: C (61.98), H (5.61), N (7.05).

*Darstellung von (4,5-Dichloro-(1,2-N,N-bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden))-phenylendiamin)-chrom(III)chlorid **116** (Kat 18)*

Ausbeute: 10.9 g (15.6 mmol); 72%

Molekulargewicht: 695.10 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Zu einer Lösung aus *N,N*-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-4,5-dichloro-1,2-phenylendiamin **128** (13.2 g; 21.8 mmol) in THF (100 mL) wurde Chrom(II)chlorid (2.75 g; 22.4 mmol) zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach rot zu beobachten war. Die Lösung wurde drei Stunden unter Schutzgas gerührt und anschließend über Nacht unter Sauerstoff. Die Lösung wurde mit Diethylether (200 mL) versetzt, mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der rot-braune Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert und das Produkt **116** wurde als dunkelroter Feststoff erhalten.

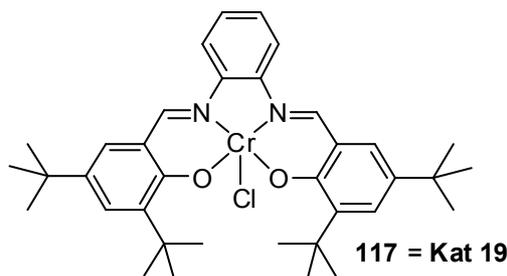
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (70.92), H (7.60), N (4.59); gefunden: C (69.68), H (7.52), N (4.65).

*Darstellung von (1,2-N,N'-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-phenylendiamin)-chrom(III)chlorid 117 (Kat 19)*

Ausbeute: 5.77 g (9.18 mmol); 63%

Molekulargewicht: 628.25 g/mol

Summenformel:  $C_{36}H_{48}ClCrN_2O_2$



Zu einer Lösung aus *N,N*'-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin **120** (7.84 g; 14.5 mmol) in THF (100 mL) wurde Chrom(II)chlorid (1.95 g; 15.87 mmol) zugegeben, wobei ein sofortiger Farbumschlag nach rot zu beobachten war. Die Lösung wurde drei Stunden unter Schutzgas gerührt und anschließend über Nacht unter Sauerstoff. Die Lösung wurde mit Diethylether (200 mL) versetzt, mit gesättigter Ammoniumchloridlösung und mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und anschließend getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der rote Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert und das Produkt **117** konnte als dunkelroter Feststoff erhalten werden.

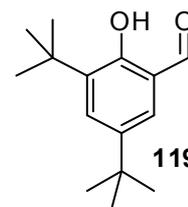
Elementaranalyse [%]: berechnet: C (69.05), H (7.40), N (4.47); gefunden: C (67.69), H (7.35), N (5.33).

*Darstellung von 3,5-Di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyd 119*

Ausbeute: 54.6 g (233 mmol); 96%

Molekulargewicht: 234.34 g/mol

Summenformel: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>



Diese Reaktion wurde nach **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 50.1 g 2,4-*tert*-Butylphenol **118** (243 mmol), 15.6 g Paraformaldehyd (534 mmol), 48.5 g Magnesium(II)chlorid (485 mmol), 68.0 mL Triethylamin (485 mmol) und 500 mL THF eingesetzt. Das Produkt **119** konnte als gelblicher Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.07 (bs, 2H; OH), 8.64 (s, 2H; HC=N), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.25 Hz, 2H; H-Aromat), 7.34 (s, 2H; H-Aromat), 7.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.25 Hz, 2H; H-Aromat), 1.43 (s, 18H; *t*-Bu), 1.32 (s, 18H; *t*-Bu).

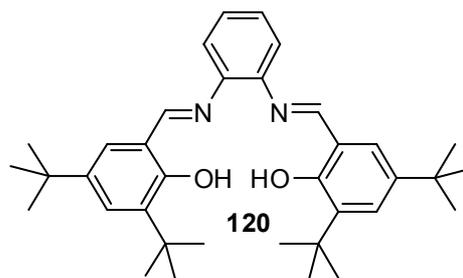
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.6, 158.7, 142.2, 140.7, 137.3, 130.5, 129.0, 127.1, 121.2, 118.1, 35.1, 34.2 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu) 31.4, 29.4 (CH<sub>3</sub>-*t*-Bu).

*Darstellung von N,N'-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-1,2-phenylendiamin 120*

Ausbeute: 13.3 g (24.6 mmol); 58%

Molekulargewicht: 540.80 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 4.03 g 1,2-Phenyldiamin **24** (42.4 mmol), 17.4 g 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **119** (74.5 mmol) und 150 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **120** konnte als orangener Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.72 (bs, 2H; OH), 8.66 (s, 2H; HC=N), 7.44 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.33$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.33-7.22 (m, 4H; H-Aromat), 7.21 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.28$  Hz, 2H; H-Aromat), 1.46 (s, 18H; *t*-Bu), 1.32 (s, 18H; *t*-Bu).

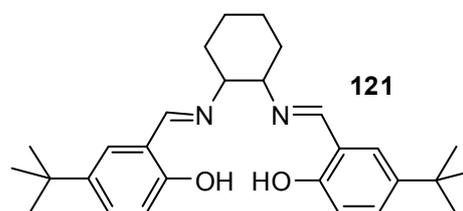
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 164.7, 158.6, 142.8, 140.3, 137.2, 128.2, 127.3, 126.8, 119.8, 118.3, 35.1, 34.2, 31.5, 29.4.

*Darstellung von* ( $\pm$ )-1,2-*trans*-*N,N'*-Bis-((5-*tert*-butyl)-salicyliden)-cyclohexyl-diamin **121**

Ausbeute: 2.90 g (6.67 mmol); 79%

Molekulargewicht: 434.61 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$



Die Reaktion wurde nach AVV 5 durchgeführt. Für die Reaktion wurden 3.00 g 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **09** (16.8 mmol), 2.20 mL *trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (8.42 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **121** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.14 (s, 2H; OH), 8.26 (s, 2H; NH), 7.32-7.23 (m, 2H; H-Aromat), 7.12 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.2$  Hz, 2H; H-Aromat), 6.83 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.34-3.27 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 1.89 (t,  $^3J_{\text{H,H}} = 12.3$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.71 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.49 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.23 (s, 18H;  $\text{CH}_3$ -*t*-Bu).

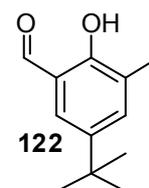
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.0 (N=CH), 158.6, 141.2 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 129.4, 127.9 (C-Aromat), 117.9 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 116.2 (C-Aromat), 72.8 (CH-cyclohexyl), 33.9 ( $\text{C}_q$ -*t*-Bu), 33.2 ( $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 31.4 ( $\text{CH}_3$ -*t*-Bu), 24.2 ( $\text{CH}_2$ -cyclohexyl).

*Darstellung von 5-tert-Butyl-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd 122*

Ausbeute: 17.2 g (89.5 mmol); 98%

Molekulargewicht: 192.25 g/mol

Summenformel: C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 1** durchgeführt. Es wurden 15.0 g 3-*tert*-Butyl-2-methylphenol (91.3 mmol), 6.86 g Paraformaldehyd (228 mmol), 17.4 g Magnesiumchlorid (183 mmol), 24.2 mL Triethylamin (183 mmol) und 250 mL THF eingesetzt. Das Produkt **122** wurde als gelber Feststoff erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 11.11 (s, 1H, OH), 9.84 (s, 1H; CHO), 7.44 (s, 1H; H-Aromat), 7.34 (s, 1H; H-Aromat), 2.27 (s, 3H; CH<sub>3</sub>-Aromat), 1.32 (s, 9H; CH<sub>3</sub>-*t*-Bu).

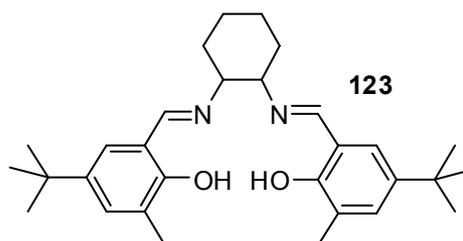
<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 196.9 (CHO), 159.6, 142.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 134.7 (C-Aromat), 129.8 (C<sub>q</sub>-Aromat), 125.2 (C<sub>q</sub>-Aromat), 117.2 (C-Aromat), 33.9 (C<sub>q</sub>-*t*-Bu), 31.1 (CH<sub>3</sub>-*t*-Bu), 16.2 (CH<sub>3</sub>-Aromat).

*Darstellung von (±)-1,2-trans-N,N'-Bis-((5-tert-butyl-3-methyl)salicyliden)-cyclohexyl-diamin 123*

Ausbeute: 2.35 g (5.07 mmol); 65%

Molekulargewicht: 462.67 g/mol

Summenformel: C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Die Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt. Für die Reaktion wurden 3.00 g 5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **122** (15.6 mmol), 2.06 mL *trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (7.80 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **123** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.43 (s, 2H; OH), 8.27 (s, 2H; NH), 7.15 (s, 2H; H-Aromat), 6.99 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 1.9$  Hz, 2H; H-Aromat), 3.37-3.21 (m, 2H; CH-cyclohexyl), 2.23 (s, 3H;  $\text{CH}_3$ -Aromat), 1.88 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6, 16.5$  Hz, 4H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.70 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 9.5$  Hz, 2H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.49 (m, 2H;  $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 1.24 (s, 18H;  $\text{CH}_3$ -*t*-Bu).

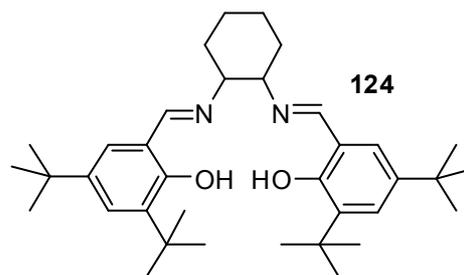
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.5 (N=CH), 157.4, 141.1 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 131.1, 125.9 (C-Aromat), 125.4, 117.9 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 73.2 (CH-cyclohexyl), 34.2 ( $\text{C}_q$ -*t*-Bu), 33.7 ( $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 31.8 ( $\text{CH}_3$ -*t*-Bu), 24.6 ( $\text{CH}_2$ -cyclohexyl), 16.1 ( $\text{CH}_3$ -Aromat).

*Darstellung von ( $\pm$ )-1,2-trans-N,N'-Bis-((3,5-di-*tert*-butyl)-salicyliden)-cyclohexyl-diamin **124***

Ausbeute: 18.07 g (33.04 mmol); 69%

Molekulargewicht: 546.84 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_2$



Die Reaktion wurde nach **AVV 5** durchgeführt.

Für die Reaktion wurden 11.2 g 3,5-Di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzaldehyd **119** (47.9 mmol), 6.20 mL *trans*-1,2-Diaminocyclohexan **06** (23.9 mmol) und 25 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **124** konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.68 (s, 2H; OH), 8.30 (s, 2H; HC=N), 7.30 (s, 2H; H-Aromat), 6.98 (s, 2H; H-Aromat), 3.33-3.32 (m, 2H; CH-N), 1.96-1.44 (m, 8H;  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (s, 18H; *t*-Bu), 1.23 (s, 18H; *t*-Bu).

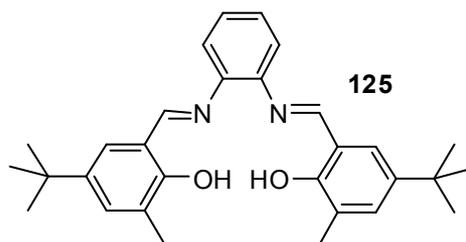
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.8, 158.0, 139.9, 136.3, 126.7, 126.0, 117.8, 72.4, 34.9, 34.0, 33.3, 31.4, 29.4, 24.3.

*Darstellung von  $N,N'$ -Bis-((5-di-tert-butyl-3-methyl)-salicyliden)-1,2-phenylen-diamin **125***

Ausbeute: 1.82 g (3.98 mmol); 51%

Molekulargewicht: 456.62 g/mol

Summenformel:  $C_{30}H_{36}N_2O_2$



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 0.844 g 1,2-Phenyldiamin **24** (7.80 mmol), 3.00 g 5-*tert*-Butyl-2-hydroxy-3-methylbenzaldehyd **119** (15.6 mmol) und 50 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **125** konnte als orangener Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.00 (s, 2H; OH), 8.63 (s, 2H; HC=N), 7.28-7.20 (m, 8H; H-Aromat), 2.29 (s, 6H;  $\text{CH}_3$ -Aromat), 1.31 (s, 18H; *t*-Bu).

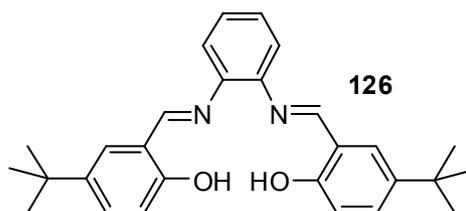
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.0 (N=CH), 157.9, 143.1, 141.4 ( $\text{C}_q$  Aromat), 132.4, 127.7, 126.7, (C-Aromat), 126.2 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 120.7 (C-Aromat), 118.2 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 34.3 ( $\text{C}_q$ -*t*-Bu), 31.9 ( $\text{CH}_3$ -*t*-Bu), 16.3 ( $\text{CH}_3$ -Aromat).

*Darstellung von  $N,N'$ -Bis-((5-di-tert-butyl)-salicyliden)-1,2-phenyldiamin **126***

Ausbeute: 2.27 g (5.29 mmol); 63%

Molekulargewicht: 428.57 g/mol

Summenformel:  $C_{28}H_{32}N_2O_2$



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 0.910 g 1,2-Phenyldiamin **24** (8.41 mmol), 3.00 g 5-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **09** (16.8 mmol) und 50 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **126** konnte als orangener Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 12.85 (s, 2H; OH), 8.64 (s, 2H; HC=N), 7.41 (dd,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$  Hz,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.1$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.38-7.30 (m, 4H; H-Aromat), 7.27-7.19 (m, 2H; H-Aromat), 6.99 (d,  $^3J_{\text{H,H}} = 8.7$  Hz, 2H; H-Aromat), 1.31 (s, 18H; *t*-Bu).

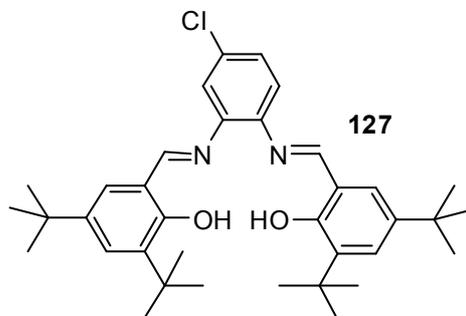
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 164.4 (N=CH), 159.5, 143.2, 142.0 ( $\text{C}_q$  Aromat), 131.3, 129.0, 127.9, 120.0 (C-Aromat), 118.9 ( $\text{C}_q$ -Aromat), 117.5 (C Aromat), 34.4 ( $\text{C}_q$ -*t*-Bu), 31.8 ( $\text{CH}_3$ -*t*-Bu).

*Darstellung von N,N'-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-4-chloro-1,2-phenylen-diamin 127*

Ausbeute: 18.7 g (32.4 mmol); 38%

Molekulargewicht: 575.24 g/mol

Summenformel:  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{ClN}_2\text{O}_2$



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 12.3 g 4-Chloro-1,2-phenylen-diamin (86.0 mmol), 40.3 g 3,5-di-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **119** (172 mmol) und 150 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **126** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 13.28 (bs, 2H; OH), 8.64 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.62$  Hz, 2H; HC=N), 7.45 (dd,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.42$  Hz,  $J = 4.09$  Hz, 2H; H-Aromat), 7.29 (d,  $^4J_{\text{H,H}} = 2.13$  Hz, 1H; H-Aromat), 7.23 (m, 4H; H-Aromat), 1.43 (s, 18H; *t*-Bu), 1.32 (s, 18H; *t*-Bu).

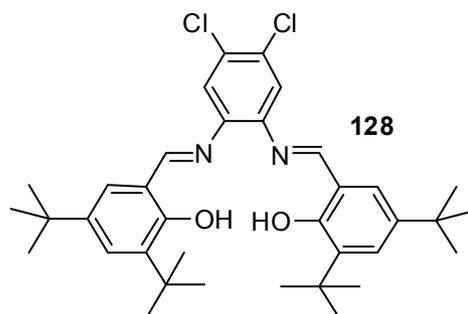
$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 165.6, 158.8, 141.9, 140.7, 137.5, 132.7, 128.5, 127.1, 121.0, 119.51 118.8, 115.4 35.3, 34.4, 31.7, 29.6.

*Darstellung von N,N'-Bis-((3,5-di-tert-butyl)-salicyliden)-4,5-dichloro-1,2-phenylen-diamin 128*

Ausbeute: 46.6 g (76.6 mmol); 78%

Molekulargewicht: 609.69 g/mol

Summenformel: C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Diese Synthese wurde gemäß **AVV 5** durchgeführt. Es wurden 17.5 g 4,5-Dichloro-1,2-phenylen-diamin (98.7 mmol), 46.3 g 3,5-di-*tert*-Butyl-2-hydroxybenzaldehyd **119** (197 mmol) und 300 mL Ethanol eingesetzt. Das Produkt **127** konnte als brauner Feststoff erhalten werden.

<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 13.07 (bs, 2H; OH), 8.64 (s, 2H; HC=N), 7.47 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.25 Hz, 2H; H-Aromat), 7.34 (s, 2H; H-Aromat), 7.22 (d, <sup>4</sup>J<sub>H,H</sub> = 2.25 Hz, 2H; H-Aromat), 1.43 (s, 18H; *t*-Bu), 1.32 (s, 18H; *t*-Bu).

<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ [ppm] = 165.6, 158.7, 142.2, 140.7, 137.3, 130.5, 129.0, 127.1, 121.2, 118.1, 35.1, 34.2, 31.4, 29.4.

## 6.2 Polymerisationen

### 6.2.1 Allgemeines

#### 6.2.1.1 Lösungsmittel und Reagenzien

Als Inertgas wurde Argon der Firma Linde mit einem Reinheitsgrad von 99.996%, welches zur Nachreinigung über eine Oxisorb-Patrone der Firma Messer-Griesheim geleitet wurde verwendet.

Als Monomere wurden Kohlenstoffdioxid der Firma Air Products mit einer Reinheit von 5.5 (> 99.9995%) und Propylenoxid von der Firma BASF SE verwendet.

Das Lösungsmittel Toluol wurde von der Firma Riedel-de Håen mit einem Reinheitsgrad von 99.5% bezogen und vor Verwendung destilliert.

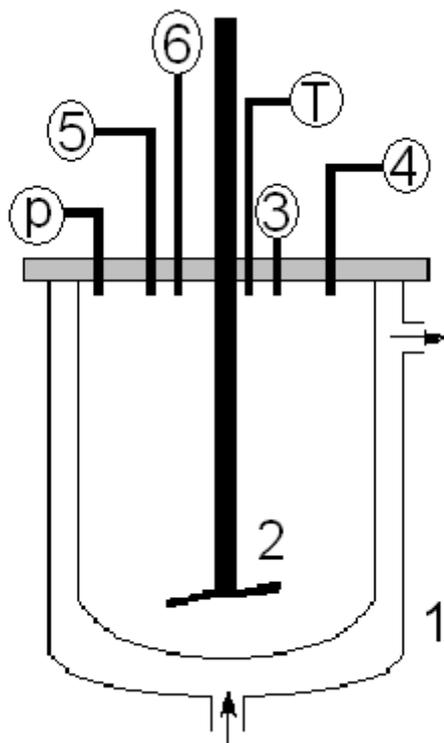
Als Katalysatoren kamen die vorher synthetisierten Chrom- und Cobalt-Salen-Komplexe zum Einsatz. Sie wurden unter Argon-Inertgas gelagert.

Die Co-Katalysatoren Tetrabutylammoniumchlorid, Tetraethylammoniumacetat und 4-*N,N*-Dimethylaminopyridin wurden von der Firma Aldrich verwendet und unter Inertgas gelagert.

Lupranol<sup>®</sup> 1200 wurde direkt von der BASF SE bezogen.

### 6.2.2 Polymerisationsapparatur und Durchführung

In Abbildung 45 ist der Aufbau des für alle Polymerisationen verwendeten Reaktors dargestellt.



**Abb. 128: Schnitt durch den verwendeten Reaktor. 1 Thermostatisiermantel, 2 Propeller-Rührer, 3 Septum, 4 Vakuum bzw. Abluft, 5 Argon bzw. CO<sub>2</sub>-Zuleitung, 6 Vorratsgefäß für Propylenoxid, p Manometer, T Thermometer.**

### **6.2.2.1 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid im Glasautoklaven**

Der Reaktor wurde mit dem jeweiligen Katalysator und Co-Katalysator befüllt und etwa eine Stunde im Feinvakuum bei 60 °C ausgeheizt. Zwischendurch wurde mehrmals mit Argon gespült. Nach Einstellen der Reaktionstemperatur 55 °C wurden 30 mL Propylenoxid in den Reaktorraum eingelassen und ein CO<sub>2</sub>-Druck von 5 bar eingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur (ca. fünf Minuten) wurde der CO<sub>2</sub>-Druck auf 8 bar eingestellt und die Reaktion gestartet. Das verbrauchte CO<sub>2</sub> wurde während der Reaktion durch einen massflow kontinuierlich nachdosiert. Die Reaktion wurde in der Regel nach 4 Stunden abgebrochen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Überdruck abgelassen und das nicht umgesetzte Propylenoxid im Feinvakuum entfernt. Das zurückgebliebene Polymer wurde in Dichlormethan gelöst und noch eventuell vorhandenes Propylenoxid mit 5%iger Schwefelsäure zu Propylenglykol umgesetzt. Das Polymer wurde durch mehrmaliges Ausfällen aus Aceton in Wasser erhalten und im Feinvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

### **6.2.2.2 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid im Stahlautoklaven**

Die Reaktionen wurden wie die in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Polymerisationen durchgeführt, nur wurde hier der Druck zwischen 5 und 35 bar variiert.

### **6.2.2.3 Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid unter Verwendung von Lupranol<sup>®</sup> 1200 als Starter**

Diese Polymerisationen wurden wie die in Abschnitt 5.2.3 beschriebenen Polymerisationen durchgeführt. Jedoch wurde vor Einlassen des Propylenoxids in den Reaktorraum die jeweilige Menge Lupranol<sup>®</sup> 1200 über eine Spritze in den Reaktorraum injiziert.

### **6.2.3 Polymeranalytik**

#### **6.2.3.1 NMR-Spektroskopie**

Alle NMR-Spektren der Polymere wurden mit einem Bruker Ultrashield 400-Spektrometer aufgenommen. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mit 400 MHz und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren breitbandenkoppelt mit 100 MHz.

Zur Vorbereitung wurden 50 mg Polymer eingewogen und in 0.7 mL deuterierten Chloroform gelöst. Die chemische Verschiebung wurde auf das Signal von Chloroform bei 7.24 bzw. 77.2 ppm bezogen.

#### **6.2.3.2 Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)**

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur wurden DSC-Messungen mit der DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

Zur Probenvorbereitung wurden 4-7 mg der Probe in ein Aluminiumpfännchen genau eingewogen. Die Proben wurden mit einer 1. Aufheizrate von 20 °C/min in einem Temperaturbereich von -70 °C-150 °C und einer zweiten Aufheizrate von 10 °C/min im gleichen Temperaturbereich vermessen. Für die Auswertung wurde die Daten des zweiten Aufheizens verwendet.

#### **6.2.3.3 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)**

Für die Ermittlung der Molmassenverteilung und der Polydispersitäten stand die Hochtemperatur GPCV 2000 von der Firma Waters zur Verfügung. Es wurden 5-7 mg der Proben genau eingewogen und in THF bei Raumtemperatur gemessen mit einem Fluss von 1 mL/min. Die Auswertung erfolgte mittels der Software WatersMillenium32.

#### **6.2.3.4 Bestimmung der OH-Zahl**

Die OH-Zahl Bestimmung erfolgte nach der DIN 53240-2.<sup>[90]</sup> Dazu wurde die Probe in einen Erlenmeyerkolben eingewogen, mit 30 mL Katalysatorlösung, 10 mL Acetylierungsgemisch versetzt und der Inhalt des geschlossenen Kolbens für

mindestens 15 Minuten gerührt bei Raumtemperatur. Durch Zugabe von 3 mL entionisiertem Wasser wurde die Reaktion abgebrochen und weitere 12 Minuten bei RT gerührt. Anschließend wurde der Stopfen und die Wandung mit Methylethylketon abgespült, 2 bis 3 Tropfen Indikatorlösung dazugegeben und mit Kaliumhydroxidlösung von farblos nach rosa titriert. Es erfolgte jeweils eine Dreifachbestimmung. Der Blindwert wurde nach dem gleichen Verfahren titriert. Die Katalysatorlösung (4-*N,N*-Dimethylaminopyridin; 1% in NMP) und das Acetylierungsgemisch (Essigsäureanhydridlösung; 10% in NMP) wurden vor der Bestimmung frisch hergestellt und in Braunglasflaschen über Molsieb gelagert. Das N-Methylpyrrolidon (NMP) wurde vor Gebrauch frisch destilliert und über Molsieb gelagert. Die Kaliumhydroxid-Lösung (0.5 M in Methanol) wurde ebenfalls frisch hergestellt und der Titer mit Kaliumhydrogenphthalat bestimmt). Als Indikator wurde eine Phenolphthalein-Lösung (1%) in NMP verwendet.

### 6.3 Sicherheit

Im nachfolgenden sind alle verwendeten Gefahrstoffe mit den entsprechenden Sicherheitshinweisen aufgelistet.<sup>[94,95]</sup>

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	GHS02, GHS07	EUH066, 225, 319, 336	210, 233, 240, 241
Acetonitril	GHS02, GHS07	225, 319, 302, 312, 332	210, 280, 305 + 351 + 338
Allylbromid	GHS02, GHS05, GHS06, GHS08, GHS09	225, 301, 314, 340, 350, 400	201, 210, 273, 280, 301 + 310, 305 + 351 + 338
Allylmagnesium- bromid	GHS02, GHS05, GHS07	EHU014, EHU019, 225, 250, 260, 302, 314, 336	210, 222, 223, 231 + 232, 370 + 378, 422
Aluminiumchlorid	GHS05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Ammoniumchlorid	GHS07	302, 319	305 + 351 + 338

## Kapitel 6 – Experimenteller Teil

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Argon	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Benzylbromid	GHS07	319, 315, 335	261, 305 + 351 + 338
Boran-THF-Komplex	GHS02 GHS05 GHS07	225, 260, 302, 315, 318, 335	210, 223, 231 + 232, 261, 370 + 378, 422
Bortribromid	GHS05 GHS06	300, 314, 330	260, 264, 280, 284, 305 + 351 + 338, 310
4- <i>tert</i> -Butylphenol	GHS05 GHS07 GHS09	315, 318, 335, 411	261, 273, 280, 305 + 351 + 338
Calciumhydrid	GHS02	260	223, 231 + 232, 370 + 378, 422
Celite	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
4-Chlorbutanoylchlorid	GHS05 GHS06	302, 314, 330	260, 280, 284, 305 + 351 + 338, 310
3-Chloro-2,2-dimethylpropionylchlorid	GHS05 GHS07	314, 335	261, 280, 305 + 351 + 338, 310
Chloroform-d <sub>1</sub>	GHS07 GHS08	302, 315, 319, 351, 373	281, 305 + 351 + 338
4-Chloro-1,2-phenylendiamin	GHS07 GHS08	315, 319, 335, 351	261, 281, 305 + 351 + 338
3-Chloropropionylchlorid	GHS05 GHS06	302, 314, 330	260, 280, 284, 305 + 351 + 338, 310
Chrom(II)chlorid	GHS07	302, 315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Cobaltacetat	GHS08 GHS09	317, 334, 341, 350i, 360F, 410	201, 261, 273, 280, 308 + 313, 501
<i>o</i> -Cresol	GHS05 GHS06	301, 311, 314	280, 301 + 310, 305 + 351 + 338, 310
( <i>R,R</i> )-1,2-Diaminocyclohexan	GHS05	314	280, 305 + 351 + 338, 310

Kapitel 6 – Experimenteller Teil

<b>Substanz</b>	<b>Piktogramm</b>	<b>H-Sätze</b>	<b>P-Sätze</b>
3,5-Di- <i>tert</i> -butyl-2-hydroxybenz-aldehyd	GHS07	315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
2,4-Di- <i>tert</i> -butylphenol	GHS07 GHS09	315, 319, 335, 410	261, 273, 305 + 351 + 338, 501
Dichlormethan	GHS08	351	281
4,5-Dichloro-1,2-phenyldiamin	GHS07	302, 312, 315, 319, 332, 335	261, 280, 305 + 351 + 338
Diethylamin	GHS02 GHS05 GHS07	225, 302, 312, 314, 332	210, 280, 305 + 351 + 338, 310
Diethylether	GHS02 GHS07	224, 302, 336	210, 261
4- <i>N,N</i> -Dimethylamino-pyridin	GHS06	301, 310, 315, 319, 335	261, 280, 301 + 310, 302 + 350, 305 + 351 + 338, 310
Dimethylformamid	GHS02 GHS07 GHS08	226, 312, 319, 332, 360D	201, 280, 305 + 351 + 338, 308 + 313
2,4-Dinitrophenol	GHS06 GHS08 GHS09	301, 311, 331, 373, 400	261, 273, 280, 301 + 310, 311
2,6-Dinitrophenol	GHS06 GHS08 GHS09	301, 311, 331, 373, 411	260, 264, 273, 280, 301 + 310, 314
Essigsäure (100%)	GHS02 GHS05	226, 314	280, 305 + 351 + 338, 310
Ethanol	GHS02	225	210
Ethylacetat	GHS02 GHS07	225, 319, 336	210, 261, 305 + 351 + 338
Ethylacetoacetat	GHS07	319	305 + 351 + 338
Ethyljodid	GHS07 GHS08	302, 315, 317, 319, 334	261, 280, 305 + 351 + 338, 342 + 311
Ethylvinylether	GHS02 GHS07	225, 315, 319, 335	210, 261, 305 + 351 + 338

Kapitel 6 – Experimenteller Teil

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
4-Hydroxybenzoesäure	GHS07	315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Imidazol	GHS05 GHS07 GHS08	302, 314, 360D	201, 280, 305 + 351 + 338, 310
Iod	GHS07 GHS09	312, 332, 400	273, 280
Kalium	GHS02 GHS05	260, 314	223, 231 + 232, 280, 305 + 351 + 338, 370 + 378, 422
Kaliumcarbonat	GHS07	302, 315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Kaliumhydroxid	GHS05 GHS07	302, 314	280, 305 + 351 + 338, 310
Kohlenstoffdioxid	GHS04	280	410 + 403
Lithiumaluminiumhydrid	GHS02 GHS05	260, 314	223, 231 + 232, 280, 305 + 351 + 338, 370 + 378, 422
Lupranol® 1200	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Magnesium	GHS02	250, 260	222, 223, 231 + 232, 370 + 378, 422
Magnesiumchlorid	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Magnesiumsulfat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Malonsäure	GHS05 GHS07	302, 318	280m 305 + 351 + 338
Methanol	GHS02 GHS06 GHS08	225, 301, 311, 331, 370	210, 260, 280, 301 + 310, 311
4-Methoxy-3-methylbenzaldehyd	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Methyliodid	GHS06 GHS08	301, 312, 315, 331, 335, 351	261, 280, 301 + 310, 311

Kapitel 6 – Experimenteller Teil

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Natrium	GHS02 GHS05	260, 314	223, 231 + 232, 280, 305 + 351 + 338, 370 + 378, 422
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumchlorit	GHS03 GHS05 GHS06 GHS09	272, 301, 310, 314, 330, 400	220, 260, 273, 280, 284, 301 + 310
Natriumdihydrogen- phosphat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumdinitro- phenolat	GHS06 GHS08 GHS09	301, 311, 331, 373, 411	260, 264, 273, 280
Natriumhydrogen- carbonat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumhydroxid	GHS05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Natriumiodid	GHS07 GHS09	315, 319, 400	273, 305 + 351 + 338
Natriumsulfit	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumthiosulfat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Palladium auf Aktivkohle	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Paraformaldehyd	GHS02 GHS05 GHS07 GHS08	228, 302, 315, 317, 318, 332, 335, 351	210, 261, 280, 305 + 351 + 338
Petrolether (50-70)	GHS02 GHS08	225, 304, 340, 350, 361f, 373, 412	201, 210, 273, 281, 301 + 310, 308 + 313
1,2-Phenylendiamin	GHS06 GHS08 GHS09	301, 312, 317, 319, 332, 341, 351, 410	273, 280, 301 + 310, 305 + 351 + 338, 501
Phosphortribromid	GHS05 GHS07	314, 335	261, 280, 305 + 351 + 338, 310

Kapitel 6 – Experimenteller Teil

<b>Substanz</b>	<b>Piktogramm</b>	<b>H-Sätze</b>	<b>P-Sätze</b>
Piperidin	GHS02 GHS05 GHS06	225, 311, 314, 331	210, 261, 280, 305 + 351 + 338, 310
Propylenoxid	GHS02 GHS07 GHS08	224, 302, 312, 315, 319, 332, 335, 340, 350	201, 210, 261, 280, 305 + 351 + 338, 308 + 313
Pyridin	GHS02 GHS07	225, 302, 312, 332	210, 280
Salzsäure (37%)	GHS05 GHS07	314, 335	261, 280, 305 + 351 + 338, 310
Schwefelsäure konz.	GHS05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Silbernitrat	GHS03 GHS05 GHS09	272, 314, 410	220, 273, 280, 305 + 351 + 338, 310, 501
Silbertetrafluoroborat	GHS05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Tetrabutylammoniumchlorid	GHS07	315, 319	305 + 351 + 338
Tetraethylammoniumacetat	GHS02	228	210
Tetrahydrofuran	GHS02 GHS07	225, 319, 335	210, 261, 305 + 351 + 338
Toluol	GHS02 GHS07 GHS08	225, 304, 315, 336, 361d, 373	210, 261, 281, 301 + 310, 331
p-Toluolsulfonsäure	GHS07	315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Tributylamin	GHS06 GHS09	302, 311, 315, 330, 411	260, 273, 280, 284, 310
Triethylamin	GHS02 GHS05 GHS07	225, 302, 312, 314, 332	210, 280, 305 + 351 + 338, 310
Triphenylphosphin	GHS07 GHS09	302, 317, 411	273, 280

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Tripropylamin	GHS02 GHS05 GHS06	226, 301, 311, 314, 330	260, 280, 284, 301 + 310, 305 + 351 + 338, 310
Vinylmagnesium- bromid	GHS02 GHS05 GHS07	225, 260, 314, 335	210, 223, 231 + 232, 261, 370 + 378, 422
Wasserstoff	GHS02 GHS04	220	210
Wasserstoffperoxid	GHS05 GHS07	302, 318	280, 305 + 351 + 338

#### 6.4 Entsorgung

Die verwendeten Gefahrstoffe wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und der Gefahrstoffverordnung, beschrieben im Abfallhandbuch der Universität Hamburg, entsorgt.<sup>[96]</sup>

Die Chemikalien wurden nach halogenhaltige und halogenfreie Lösungsmittel getrennt und in entsprechenden Kanistern entsorgt.

Propylenoxid wurde unter Rühren in 5%ige Schwefelsäure getropft und die Lösung anschließend in den entsprechenden Sammelbehältern für anorganische Säuren nitrat/nitrit-frei entsorgt.

Feste Stoffe und kontaminierte Betriebsmittel wurden getrocknet und anschließend in die dafür vorgesehenen Behälter entsorgt.

#### 6.5 Verwendung von KMR-Stoffen

Nachfolgend sind alle verwendeten KMR-Stoffe der Kategorie 1A und 1B aufgelistet (laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]).

CAS-Nummer	Stoffname (IUPAC)	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
106-95-6	Allylbromid	Reaktant für chemische Synthese; 2x0.58 mL	K: 1B M: 1B

Kapitel 6 – Experimenteller Teil

CAS-Nummer	Stoffname (IUPAC)	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
865-49-6	Chloroform-d <sub>1</sub>	Lösungsmittel für NMR-Analytik; 1500x0.7 mL	K: 1B
6147-53-1	Cobalt(II)acetat	Edukt für chemische Synthese; 4x0.113 g, 4x0.0563 g, 1x0.126 g, 1x4.35 g, 1x0.18 g, 1x0.86 g, 1x0.69 g, 1x1.39 g, 1x0.45 g, 1x0.381 g, 1x0.68 g	K: 1B R: 1B
68-12-2	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Edukt für chemische Synthese; 1x25 mL	R: 1B
288-32-4	Imidazol	Reaktant für chemische Synthese; 1x1.03 g, 1x5.03 g, 1x0.93 g	R: 1B
101316-46-5	Petrolether (50-70)	Laufmittel für Dünnschichtchromatographie; 50x7 mL, 10x6 mL, 21x9 mL, 25x5 mL Elutionsmittel für die Säulenchromatographie; 16x1 L, 20x1.5 L, 7x2 L, 8x5 L	K: 1B R: 1B
75-56-9	Propylenoxid	Monomer für Polymerisationen; 200x30 mL, 10x50 mL	K: 1B M: 1B

## Kapitel 7

### Literaturverzeichnis

- [1] Römpp Lexikon, zu finden unter <http://emedien.sub.uni-hamburg.de/han/RmppLexikononline/www.roempp.com/prod/>, **10/2011**.
- [2] Plastics Europe, zu finden unter [http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101028135906-final\\_plasticsthefacts\\_26102010\\_lr.pdf](http://www.plasticseurope.org/documents/document/20101028135906-final_plasticsthefacts_26102010_lr.pdf), **08/2011**.
- [3] T.U. Gerngross, S.C. Slater, *Sci. Am.* **2000**, 28 (2), 36-41.
- [4] D.H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2063.
- [5] A. Rockicki, W. Kuran, *J. Macromol. Sci-Rev. Macromol. Chem.* **1981**, 21, 135-186.
- [6] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci. B* **1969**, 7, 287-292.
- [7] Römpp Lexikon, zu finden unter <http://emedien.sub.uni-hamburg.de/han/RmppLexikononline/www.roempp.com/prod/>, **10/2011**.
- [8] Icis, zu finden unter <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076146/polycarbonate/uses.html>, **08/2011**.
- [9] Bollenbruch, *Engineering Thermoplastics: Polycarbonates, Polyacetals, Polyesters, Cellulose Esters*, L. Ed., Hanso Pub., New York, **1996**, p. 112.
- [10] Verband der Chemischen Industrie, zu finden unter <http://www.vci.de/binarys/ResponseBinary>, **08/2011**.
- [11] H.W. Roesky, *Experiments in green and sustainable chemistry* **2009**, Wiley-VCH, Weinheim

- [12] IFA annual conference Paris 2010, zu finden unter [http://www.fertilizer.org/ifa/Media/Files-Public/Statistics-PIT-public-tables/urea\\_public](http://www.fertilizer.org/ifa/Media/Files-Public/Statistics-PIT-public-tables/urea_public), **10/2011**.
- [13] New Energy and Fuel, zu finden unter <http://newenergyandfuel.com/http://newenergyandfuel.com/2008/08/29/a-new-leading-process-for-co2-to-methanol/>, **10/2011**.
- [14] CO<sub>2</sub>-Düngung, zu finden unter <http://www.gewerbegas-online.de/index.php?id=573>, **10/2011**.
- [15] S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Macromol. Chem.* **1969**, 130, 210-220.
- [16] W. Beier, *Biologisch abbaubare Kunststoffe* **2009**, Umweltbundesamt Pressestelle Dessau-Roßlau
- [17] European Bioplastics, zu finden unter <http://en.european-bioplastics.org/market/>, **08/2011**.
- [18] Bioplastics, zu finden unter <http://www.bioplastics.ch/Vortrag-Weber-DIN-CERTCO.pdf>, **08/2011**.
- [19] G.W. Coates, D.R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6618-6639.
- [20] Y. Takahashi, R. Kojima, *Macromolecules* **2003**, 36, 5139-5142.
- [21] G.A. Luinstra, *Polymer Reviews* **2008**, 48, 192-219.
- [22], X.L. Lu, Q. Zhu, Y.Z. Meng, *Polymer Degradation and Stability* **2005**, 89, 282-288.
- [23] Q. Zhu, Y.Z. Meng, S.C. Tjong, X.S. Zhao, Y.L. Chen, *Polymer International* **2002**, 51, 1079-1085.
- [24] L. Shi, X.-B. Lu, R. Zhang, X.-J. Peng, C.-Q. Zhang, J.-F. Li, X.-M. Peng, *Macromolecules* **2006**, 39, 5679-5685.
- [25] Y. Hwang, J. Jung, M.Ree, *Macromolecules* **2003**, 36, 8210-8212.
- [26] Y.F. Liu, K.L. Huang, M.D. Peng, H. Wu, *Polymer* **2006**, 47, 8453-8461.

- [27] X.C. Ge, X.H. Li, Q. Zhu, Y.Z. Meng, *Polymer Engineering and Science* **2004**, *44*, 2134-2140.
- [28] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *Macromolecules* **1971**, *4*, 658-659.
- [29] M. Kobayashi, S. Inoue, T. Tsuruta, *J. Polym. Sci, Polym. Chem. Ed.* **1973**, *11*, 2383-2385.
- [30] S. Inoue, M. Kobayashi, H. Koinuma, T. Tsuruta, *Macromol. Chem.* **1972**, *155*, 61-73.
- [31] W. Kuran, S. Pasynekiewicz, J. Skupinska, A. Rockicki, *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.* **1976**, *177*, 11-20.
- [32] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 977-984.
- [33] A.M. Sakharov, V.V. Il'in, V.V. Rusak, Z.N. Nysenko, S.A. Klimov, *Russ. Chem. Bull.* **2002**, *51*, 1451-1454.
- [34] S.D. Thorat, P.J. Phillips, V. Semenov, A. Gakh, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *93*, 534-544.
- [35] T. Norikazu, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1978**, *179*, 1377-1381.
- [36] D.J. Darensbourg, M.W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7577-7582.
- [37] S.D. Allen, D.R. Moore, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 14284-14285.
- [38] E.N. Jacobsen, M. Tokunaga, J.F. Larrow, PCT Int. Appl. W000/09463, **2000**.
- [39] D.J. Darensbourg, J.C. Yarbrough, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6335-6342.
- [40] R.L. Paddock, S.T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11498-11499.
- [41] D.J. Darensbourg, J.C. Yarbrough, C. Ortiz, C.C. Fang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7586-7591.
- [42] G.A. Luinstra, G.R. Haas, F. Molnar, V. Bernart, R. Eberhardt, B. Rieger, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 6298-6314.

- [43] W. Kuran, T. Listers, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 1011-1015.
- [44] M. Ree, J.Y. Bae, J.H. Jung, T.J. Shin, *Korea Polymer Journal* **1999**, *7*, 333-349.
- [45] M.H. Chrisholm, D.N. Llobet, Z. Zhoe, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6494-6504.
- [46] E.K. Noh, S.J. Na, S. S, S.-W. Kim, B.Y. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8082-8083.
- [47] S. S, J.K: Min, J.E. Seong, S.J. Na, B.Y. Lee, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7306-7309.
- [48] S.J. Na, S. S, A. Cyriac, B.E. Kim, J. Yoo, Y.K. Kang, S.J. Han, C. Lee, B.Y. Lee, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 10455-10465.
- [49] J. Min, J.E. Seong, S.J. Na, A. Cyriac, B.Y. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *3*, 745-748.
- [50] J.E. Seong, S.J. Na, A. Cyriac, B.-W. Kim, B.Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 903-908.
- [51] J. Yoo, S.J. Na, H.C. Park, A. Cyriac, B.Y. Lee, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2622-2630.
- [52] A. Cyriac, S.H. Lee, J.K. Varghese, E.S. Park, J.H. Park, B.Y. Lee, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7398-7401.
- [53] „Verbrauch von Standardkunststoffen“, *Plastics Europe*, Frankfurt am Main, **2007**.
- [54] J. Dodge, “Polyurethanes and Polyureas”, *Synthetic Methods in Step-Growth Polymers*, M.E. Rogers, T.E. Long (Hrsg.), John Wiley & Sons, Hoboken, **2003**.
- [55] R. Leppkes, *Polyurethane: Werkstoffe mit vielen Gesichtern* **2003**, Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech, S.4ff.
- [56] R. Leppkes, *Polyurethane: Werkstoffe mit vielen Gesichtern* **2003**, Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech, S.10ff.

- [57] R. Leppkes, *Polyurethane: Werkstoffe mit vielen Gesichtern* **2003**, Verl. Moderne Industrie, Landsberg/Lech, S. 35ff.
- [58] D.J. Darensbourg, R.M. Mackiewicz, J.L. Rodgers, C.C. Fang, D.R. Billodeaux, J.H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6024-6034.
- [59] W.-M. Ren, Z.-W. Liu, Y.-Q. Wen, R. Zhang, X.-B. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11509-11518.
- [60] N.U. Hofsløkken, L. Skattebøl, *Acta Che. Scand.* **1999**, *53*, 258-262.
- [61] T. Routasalo, J. Helaja, J. Kavakka, A.M.P. Koskinen, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *18*, 3190-3199.
- [62] S. Coppinga, P.G. Tepper, J.C. Grl, S.A. Horn, M.L. Dubocovich, *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 2891-2898.
- [63] A. Furstner, M.M. Domostoj, B. Scheiper, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8087-8094.
- [64] R.B. Boers, Y.P. Randulfe, H.N.S. van der Haas, M. van Rossum-Baan, J. Lugtenburg, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, 2094-2108.
- [65] Sicherheitsdatenblatt o-Cresol, zu finden unter <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/DisplayMSDSContent.do>, **10/2011**.
- [66] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen* **2004**, 3. Auflage, Elsevier München, S. 231 ff.
- [67] D.R. Weyna, D. Loveless, C. Bottone, N. Hifko, J.C. Halkides, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon* **2007**, *182*, 563-567.
- [68] P. Iqbal, K. Critchley, D. Attwood, D. Tunnicliffe, S.D. Evans, J.A. Preece, *Langmuir* **2008**, *24*, 13969-13976.
- [69] K.M. Khan, M. Rasheed, Z. Ullah, S. Hayat, F. Kaukab, M.I. Choudhary, A. ur Rahmann, S. Perveen, *Bioorg. Med. Chem.* **2003**, *11*, 1381-1387.

- [70] R.C. Fuson, M.T. Mon, *J. Org. Chem.* **1960**, *26*, 756-758.
- [71] Z. Benmaarouf-Khallaayoun, M. Baboulene, V. Speziale, Lattes, *Phosphorus and Sulfur* **1988**, *36*, 181-187.
- [72] H.C. Brown, C.F. Lane, N.R. de Lue, *Tetrahedron* **1988**, *10*, 2773-2784.
- [73] R. Neumann, F. de la Vega, A. Bar-On, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 1315-1318.
- [74] B.N. Gacal, B. Koz, B. Gacal, B. Kiskan, M. Erdogan, Y. Yagci, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 1317-1326.
- [75] T.B. Lanni, Jr., K.L. Greene, C.N. Kolz, K.S. Para, M. Visnick, J.L. Mobley, D.T. Dudley, T.J. Baginski, M.B. Liimatta, *Bioorg. Med. Chem.* **2007**, *117*, 756-760.
- [76] M. Quade, Bachelorarbeit: *Synthese von ionischen Salenliganden* **2010**, Universität Hamburg.
- [77] E. Dalcanale, F. Montanari, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 567-569.
- [78] P. Kiani, Bachelorarbeit, *Synthese ionischer Salenliganden* **2010**, Universität Hamburg.
- [79] G.A.G. Sulyok, C. Gibson, S.L. Goodman, G. Hölzemann, M. Wiesner, H. Kessler, *J. Med. Chem.* **2001**, *44*, 1938-1950.
- [80] Y.M. Shen, W.L. Duan, M. Shi, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 1559-1562.
- [81] M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11018-11019.
- [82] M. Cheng, D.R. Moore, J.J. Reczek, B.M. Chamberlain, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates. *J. Am Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8738-8749.
- [83] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie* **2001**, *3. Auflage*, WILEY-VCH Weinheim, S. 816 ff.

- [84] D. Alisch, Diplomarbeit: *Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid* **2008**, Universität Hamburg.
- [85] K. Nakano, T. Kamada, K. Nozaki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 7432-7435.
- [86] R. Eberhardt, M. Allmendinger, B. Rieger, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 194-196.
- [87] Sigma-Aldrich, zu finden unter [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/Lookup.do?N5=All&N3=mode+matchpartialmax&N4=tetraethylammonium+acetate&D7=0&D10=tetraethylammonium+acetate&N1=S\\_ID&ST=RS&N25=0&F=PR](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/Lookup.do?N5=All&N3=mode+matchpartialmax&N4=tetraethylammonium+acetate&D7=0&D10=tetraethylammonium+acetate&N1=S_ID&ST=RS&N25=0&F=PR), **08/2011**.
- [88] BASF SE, zu finden unter [www.polyurethanes.basf.de](http://www.polyurethanes.basf.de), **08/2011**.
- [89] L.-C. Wu, A.-F. Yu, M. Zhang, B.-H. Liu, L.-B. Chen, *J. Appl. Pol. Science* **2004**, *92*, 1302-1309.
- [90] DIN 53240, *Bestimmung der Hydroxylzahl – Teil 2: Verfahren mit Katalysator* **2007**, Deutsche Institut für Normung e.V. Berlin.
- [91] T.V. Hansen, L. Skattebøl, *Tetrahedron Letters* **2005**, *46*, 3829-3830.
- [92] K.L Peretti, H. Ajiro, C.T. Cohen, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11566-11567.
- [93] J. Tasche, Bachelorarbeit: *Untersuchung der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Propylenoxid unter Verwendung von N,N-Bis(3,5-di-tert-butylsalicyliden)-1,2-phenylendiamin-cobalt(III)-dinitrophenolat* **2011**, Universität Hamburg.
- [94] Sigma-Aldrich, zu finden unter [www.sigmaaldrich.com](http://www.sigmaaldrich.com), **08/2011**.
- [95] Merck Chemicals, zu finden unter [www.merck-chemicals.de](http://www.merck-chemicals.de), **08/2011**.
- [96] Abfallhandbuch Universität Hamburg, zu finden unter <http://www.chemie.uni-hamburg.de/service/sicherheit/download/Abfallhandbuch2008.pdf>, **08/2011**.

## Persönliches

### Posterbeiträge

Catalytic Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide, 43<sup>rd</sup> IUPAC World Polymer Congress "Macro2010", Glasgow, 2010.

### Persönliche Daten

Doreen Alisch

geboren am 27. Mai 1982 in Schwerin

### Ausbildung

1988 – 1989	Johannes R. Becher Oberschule in Schwerin
1989 – 1990	Ernst Schneller Oberschule in Schwerin
1990 – 1997	Europaschule Sprachgymnasium Juri Gagarin in Schwerin
1997 – 2000	Gymnasium am Sonnenberg in Crivitz
15.07.2000	Abschluss: Abitur
2003 – 2008	Studium der Chemie an der Universität Hamburg
03.04.2006	Vordiplom Chemie
19.11.2008	Abschluss: Diplom Diplomarbeit „Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid“; Arbeitskreis von Prof. Gerrit A. Luinstra
2008 – 2011	Promotion in Chemie an der Universität Hamburg „Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein“; Arbeitskreis von Prof. Gerrit A. Luinstra

## **Beruflicher Werdegang**

2008 – 2011	Wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hamburg im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie
2008 – 2010	Betreuung des Nebenfachpraktikums für Geologen, Informatiker, Mineralogen und Physiker
2009 – 2011	Betreuung des Wahlpflichtpraktikums in Technischer Chemie für Chemiker
2010 - 2011	Betreuung von Bachelorarbeiten im Fachbereich Chemie

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel: *„Kohlenstoffdioxid als Polymerbaustein – Neue Synthesewege zur Darstellung von ionischen Salen-Komplexen und deren Verhalten bei der Copolymerisation von Kohlenstoffdioxid und Propylenoxid“* selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verfasst zu haben.

Ich erkläre weiterhin, dass diese Arbeit weder in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Ich habe früher, außer der von mir im Zulassungsverfahren urkundlich vorgelegten Graden, keine akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Hamburg, den 19. Dezember 2011

Doreen Alisch