

**Komplexe des Magnesium, Zink und Rhodium mit  
N,N-Chelatliganden, die Diimin-, Diamin-Gruppen enthalten–  
Synthesen, Strukturen und Katalysen**

**Dissertation**

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

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

von Diplomchemikerin Claudia Rode  
geboren am 8. Mai 1975 in Rudolstadt

Gutachter:

1. Prof. Dr. D. Walther
2. Prof. Dr. R. Beckert

Tag der öffentlichen Verteidigung: 22.05.2002

An dieser Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Walther für die interessante Themenstellung und die stets gewährte freundliche Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit bedanken.

Weiterhin gilt mein Dank:

Herrn Dr. M. Friedrich, Frau A. Blayer und Frau B. Rambach für die Aufnahme der NMR-Spektren,

Herrn Dr. W. Poppitz, Frau S. Schönau und Frau M. Heineck für die Aufnahme der Massenspektren,

Herrn Dr. H. Görls für die röntgenstrukturanalytischen Untersuchungen,

Frau C. Haroske für die Aufnahme der IR-Spektren,

Frau H. Naumann für die Durchführung der gaschromatographischen Untersuchungen,

Frau E. Arnold für die Molmassenbestimmungen der Polymere,

Frau R. Suxdorf, Frau H. Schönfeld und Frau B. Lentvogt für die Durchführung der Elementaranalysen und

Frau H. Göbel für die Durchführung der Literaturrecherchen.

Schließlich danke ich allen Mitarbeitern des Institutes für Anorganische und Analytische Chemie, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützten.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 1998 bis März 2002 im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

## Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton
Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
ber.	berechnet
CHO	Cyclohexenoxid
CI	Chemische Ionisierung
COD	Cyclooctadien
dap	Diaminophenyl
Dipp	Diisopropylphenyl
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d	Dublett
entspr.	entspricht
EI	Elektronische Ionisierung
Ether	Diethylether
gef.	gefunden
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Lsg	Lösung
m	Multiplett
Mes	Mesityl
3-PGS	3-Phospho-glycerinsäure
RuBP	D-Ribulose-1,5-biphosphat
s	Singulett
sc	superkritisch
sp	Septett
subst.	substituiert
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TOF	turnover frequency (Umsatz pro Zeit)
Tol	Tolyl
TON	turnover number (Umsatzzahl)

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>Seite</b>
1. Einleitung und Problemstellung	1
1.1. N,N-Chelatliganden als Steuerliganden für metallkatalysierte Reaktionen	1
1.2. CO <sub>2</sub> als Substrat biochemischer und chemischer Reaktionen	5
2. Spezieller Teil	10
2.1. Oxalamidine als Ligandsystem	10
2.1.1. Synthese der Oxalamidine	10
2.1.2. Struktur der Oxalamidine	13
2.2. Oxalamidinatkomplexe des Magnesiums	18
2.2.1. Umsetzungen mit Grignardverbindungen	19
2.2.2. Umsetzungen mit Diethylmagnesium	27
2.2.3. Umsetzungen mit Bis(methylallyl)magnesium	28
2.2.4. Versuche zur CO <sub>2</sub> -Übertragung auf Acetophenon	29
2.3. Zinkkomplexe mit Oxalamidinen und Chinoxalinen als Brückenliganden	30
2.3.1. Synthese von Zink-Oxalamidinat-Zweikernkomplexen	30
2.3.2. Zum Mechanismus der Copolymerisation	32
2.3.3. Stand der Literatur	33
2.3.4. Erste Katalyseversuche mit den Zinkkomplexen <b>30</b> und <b>31</b>	34
2.3.5. NMR-analytische Untersuchungen der Polymere	35
2.3.6. Weitere Katalysen mit Zinkkomplexen der Oxalamidinate	36
2.3.7. Ersatz des 2,6-Diisopropylphenols durch Alkohole	41
2.3.8. Chinoxalin-Zink-Komplexe zur Copolymerisation	42
2.3.9. Verwandte Liganden zur Komplexbildung mit Zink(II) und Katalyseeigenschaften der gebildeten Komplexe bei der Copolymerisation	50
2.4. Oxalamidinatkomplexe des Rhodiums	58
2.4.1. Einführung	58
2.4.2. Synthese der Rhodium-Oxalamidinatkomplexe	59
2.4.3. Katalytische Hydrierung mithilfe von Rhodiumkomplexen	64
2.4.3.1. Einführung	64
2.4.3.2. Hydrierung von Acrylsäurebutylester	66
2.4.3.3. Hydrierung anderer Substrate	69

2.4.4.	Hydroformylierung	69
2.4.4.1.	Einführung	69
2.4.4.2.	Hydroformylierung von 1-Hexen	71
2.4.5.	Darstellung eines kationischen Ru-Rh-Komplexes	73
2.4.6.	Weitere orientierende katalytische Reaktionen mit den binuclearen Komplexen des Rhodiums	75
2.4.6.1.	Hydroaminierung	75
2.4.6.2.	Hydrosilylierung	76
3.	Zusammenfassung	78
4.	Experimenteller Teil	84
4.1.	Arbeitstechnik	84
4.2.	Analysenmethoden	84
4.3.	Synthese der Liganden	85
4.3.1.	Darstellung von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin <b><u>3</u></b>	85
4.3.1.1.	Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-oxamid <b><u>1</u></b>	85
4.3.1.2.	Synthese von N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid <b><u>2</u></b>	85
4.3.1.3.	Synthese von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin <b><u>3</u></b>	86
4.3.2.	Darstellung von Tetramesityl-oxalamidin <b><u>6</u></b>	86
4.3.2.1.	Synthese von N,N'-Bis(mesityl)-oxamid <b><u>4</u></b>	86
4.3.2.1.	Synthese von N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid <b><u>5</u></b>	87
4.3.2.3.	Darstellung von Tetramesityloxalamidin <b><u>6</u></b>	87
4.3.3.	Synthese des Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidins <b><u>7</u></b>	88
4.3.4.	Synthese des Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)- oxalamidins <b><u>10</u></b>	88
4.3.4.1.	Herstellung von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxamid <b><u>8</u></b>	88
4.3.4.2.	Herstellung von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)- oxalimidoylchlorid <b><u>9</u></b>	89
4.3.4.3.	Synthese des Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)- oxalamidins <b><u>10</u></b>	89
4.3.5.	Synthese des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins <b><u>13</u></b>	90
4.3.5.1.	Herstellung von N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxamid <b><u>11</u></b>	90
4.3.5.2.	Herstellung von N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxalimidoylchlorid <b><u>12</u></b>	90
4.3.5.3.	Synthese des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins <b><u>13</u></b>	91
4.3.6.	Synthese des Tetraphenyl-oxalamidins <b><u>14</u></b>	91

4.3.7.	Synthese des Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidins <b><u>15</u></b>	92
4.3.8.	Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin <b><u>16</u></b>	92
4.3.9.	Herstellung von Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin <b><u>19</u></b>	93
4.3.9.1.	Synthese von N,N' -Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid <b><u>17</u></b>	93
4.3.9.2.	Darstellung von N,N' -Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid <b><u>18</u></b>	93
4.3.9.3.	Herstellung von Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin <b><u>19</u></b>	94
4.3.10.	Herstellung von Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidin <b><u>20</u></b>	94
4.3.11.	Darstellung von Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidin <b><u>21</u></b>	95
4.3.12.	Synthese des 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalins <b><u>22</u></b>	95
4.3.13.	Darstellung von (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methylchinoxalin <b><u>23</u></b>	95
4.3.14.	Synthese des 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalins <b><u>24</u></b>	96
4.3.15.	Synthese des (2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8-methylchinoxalins <b><u>25</u></b>	97
4.3.16.	Darstellung von 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a, 9a-dihydro-1H-pyrazino-[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin <b><u>26</u></b>	97
4.4.	Synthese der Magnesiumkomplexe	98
4.4.1.	Darstellung von E-Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] <b><u>27</u></b>	98
4.4.2.	Darstellung von Z-Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] <b><u>28</u></b>	99
4.4.3.	Synthese von E-Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] <b><u>29</u></b>	99
4.5.	Synthese der Zinkkomplexe	100
4.5.1.	Darstellung von Bis(mesityl)bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] <b><u>30</u></b>	100
4.5.2.	Allgemeine Darstellung der Phenolatkomplexe	100
4.5.2.1.	Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] <b><u>31</u></b>	101

4.5.2.2.	Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] <b><u>32</u></b>	101
4.5.2.3.	Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)] <b><u>33</u></b>	101
4.5.2.4.	Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] <b><u>34</u></b>	102
4.5.2.5.	Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] <b><u>35</u></b>	102
4.5.2.6.	2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II) <b><u>36</u></b>	103
4.5.2.7.	(2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II) <b><u>37</u></b>	103
4.5.2.8.	2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II) <b><u>38</u></b>	103
4.5.2.9.	2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II) <b><u>39</u></b>	104
4.5.2.10.	(2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II) <b><u>40</u></b>	105
4.5.2.11.	Hexamer <b><u>41</u></b>	105
4.5.3.	Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO <sub>2</sub>	106
4.6.	Synthese der Rhodiumkomplexe	106
4.6.1.	Herstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) <b><u>42</u></b>	106
4.6.2.	Darstellung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) <b><u>43</u></b>	107
4.6.3.	Synthese von Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) <b><u>44</u></b>	108
4.6.4.	Herstellung von Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) <b><u>45</u></b>	108
4.6.5.	Darstellung des Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] <b><u>46</u></b>	109
4.6.6.	Synthese des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] <b><u>47</u></b>	109



4.6.7.	Herstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato- bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)] <b><u>48</u></b>	110
4.6.8.	Allgemeine Darstellung der Ethylenkomplexe	111
4.6.8.1.	Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] <b><u>49</u></b>	111
4.6.8.2.	Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato- bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] <b><u>50</u></b>	111
4.6.8.3.	Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato- bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] <b><u>51</u></b>	112
4.6.8.4.	Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato- bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] <b><u>52</u></b>	112
4.6.9.	Der binucleare Ru-Rh-Komplex <b><u>53</u></b>	112
4.7.	Hydrierung von Acrylsäurebutylester	113
4.8.	Hydroformylierung von 1-Hexen	114
	Literaturverzeichnis	115
	Anhang	

# 1. Einleitung und Problemstellung

## 1.1. *N,N*-Chelatliganden als Steuerliganden für metallkatalysierte Reaktionen

Sehr viele moderne Synthesen werden heute als katalytische Reaktionen durchgeführt, und zwar entweder unter Verwendung heterogener Katalysatoren, insbesondere in vielen großtechnischen Prozessen, oder als homogene Katalysen zur Synthese von Feinchemikalien oder Wirkstoffen, aber auch in einigen Fällen für großtonnagige Produkte. Die am besten untersuchten und am meisten verwendeten Steuerliganden für Metalle bei homogen-katalytischen Reaktionen sind Phosphine, die als ein- oder mehrzählige Liganden in vielfältiger Weise elektronisch und sterisch abwandelbar sind.

Im Gegensatz dazu sind Steuerliganden, die Stickstoffdonoratome besitzen, weit weniger gut untersucht. Erst in jüngster Zeit werden z. B. 1,2-Diimine als kontrollierende Liganden am Nickel, Palladium, Cobalt oder Eisen eingesetzt, die zu aktiven Polymerisationskatalysatoren führen <sup>[1-5]</sup>. Auch Bisoxaline werden als Steuerliganden metallkatalysierter Reaktionen verwendet. Generell besteht aber ein erheblicher Nachholbedarf im Hinblick auf das Verständnis der Steuerwirkung dieser Liganden und in bezug auf die Entwicklung neuer leistungsfähiger Liganden dieses Typs, die geeignet sind, Metallkomplexe zu stabilisieren und ihre Reaktivität in katalytischen Reaktionen zu kontrollieren. In dieses Feld ordnet sich die vorliegende Arbeit ein.

Um einen Einblick in die Variationsbreite zu geben, die bei *N,N*-Chelatliganden im Hinblick auf die elektronische und sterische Kontrolle der Reaktivität von Metall-Komplex-Fragmenten besteht, sollen die beiden folgenden Verbindungen miteinander verglichen werden (Abb. 1):

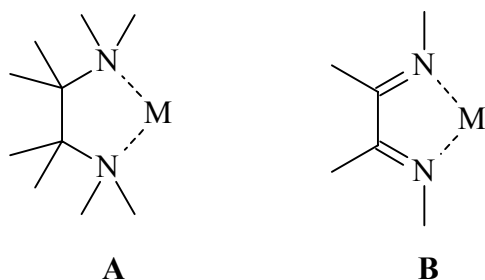


Abb. 1: 1,4-Diamine **A** bzw. 1,2-Diimine **B** als Chelatfünfringbildner

Das 1,4-Diamin **A** enthält zwei  $sp^3$ -hybridisierte, also harte N-Donoratome, die mit Metallen Chelatfünfringe bilden können. Dabei wurde in unserer Arbeitsgruppe z. B. festgestellt, dass es sogar gelingt, dadurch Nickel der Oxidationsstufe 0 zu stabilisieren<sup>[6]</sup>. Auch oxidative Kopplungsreaktionen zwischen  $CO_2$  und organischen Substraten (z. B. mit Butadienen, Monoolefinen oder Azomethinen) lassen sich mithilfe solcher Komplexfragmente durchführen. Sie führen zu Metallacyclen, die als Synthone für C-C-Verknüpfungsreaktionen verwendet werden können (Abb. 2).

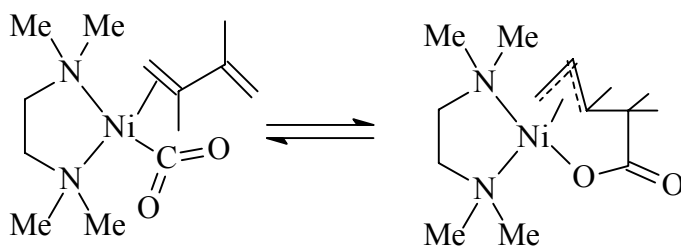


Abb. 2: Bildung von Nickelacyclen am Komplexrumpf „(TMEDA)Ni(0)“ aus  $CO_2$  und 1,3-Dienen

Auch Diimintyp-Chelatliganden **B** (Abb.1) sind in der Lage, Nickel(0) zu stabilisieren<sup>[7-9]</sup>. Ferner können sie z. B. mit Magnesium zu Endiaminato-Magnesium(II)-Komplexen umgesetzt werden, die  $CO_2$  unter Bildung von Magnesiumcarbamaten fixieren. Das so fixierte  $CO_2$  kann nachfolgend auf eine aktive CH-Bindung übertragen werden (Abb. 3)<sup>[10]</sup>.

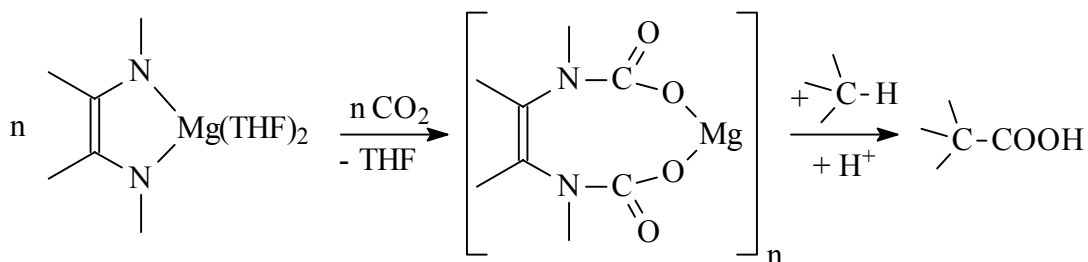


Abb. 3: Fixierung und Übertragung von CO<sub>2</sub> mithilfe von Endiaminato-Mg-Komplexen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Liganden untersucht, die gewissermaßen die Bestandteile **A** und **B** (Abb. 1) in sich vereinen und zwar in Form der Liganden des Typs **C**, welche zwei Chelatfünfringe bilden und als Brückenbildner fungieren können. Ferner wurden mit den Verbindungen des Typs **D** analoge Chelatliganden eingesetzt, in denen allerdings nur ein Chelatfünfring gebildet werden kann (Abb. 4).

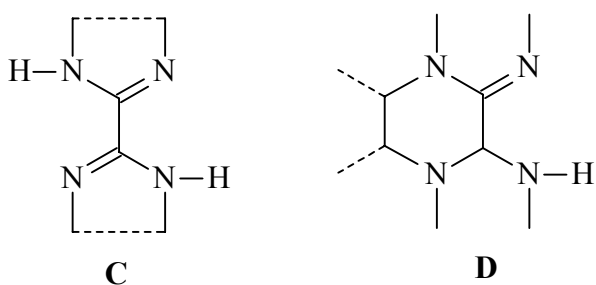


Abb. 4: Grundmuster der in dieser Arbeit verwendeten Liganden

Zu den Liganden des Typs **C** gehören z. B. Oxalamidine, die bereits seit langem bekannt sind. Sie fungieren entweder als neutrale oder dianionische Liganden und können sowohl Ein- als auch Mehrkernkomplexe stabilisieren, in denen unterschiedliche Metallzentren durch die Oxalamidinatbrücken miteinander verknüpft sind. In einer orientierenden Untersuchung wurde auch Bibenzimidazol verwendet, in der die Oxalamidineinheit Bestandteil zweier heterocyclischer Fünfringe ist. Über die katalytische Steuerwirkung dieser Liganden in ihren unterschiedlichen Koordinationsarten ist bisher nur sehr wenig bekannt. Systematische Untersuchungen liegen bisher nicht vor.

Verbindungen des Typs **C** reagieren z. B. mit dem (subst.-bipy)<sub>2</sub>-Rutheniumkomplexrumpf zu monomolekularen Komplexen des folgenden Typs (Abb. 5), die das Oxalamidin in der neutralen Form enthalten, das mit dem Diiminteil am Rutheniumkomplex gebunden ist. Deprotonierung führt dann zu dianionischen Formen, die ebenfalls am Ruthenium(II) stabilisiert werden konnten<sup>[11,12]</sup>.

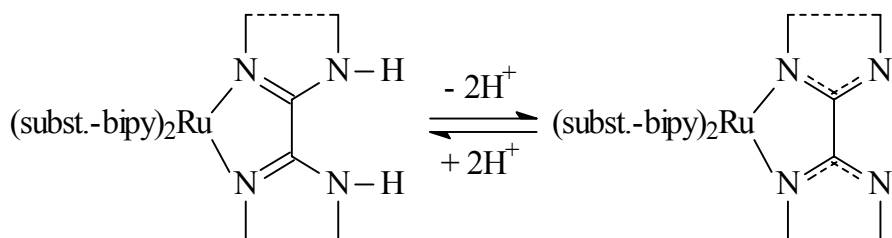


Abb. 5: Koordination von Oxalamidinen bzw. Bibenzimidazolen am (bipy')<sub>2</sub>Ru-Fragment

In dinuclearen Komplexen mit Liganden des Typs **C** (Abb. 4) können die koordinierten Metalle entweder gleich sein, sodass eine symmetrische Brücke entsteht, oder sie können unterschiedlich sein. Auf diese Art und Weise können katalytische Reaktionen an der Peripherie über das jeweils andere Metall an der entgegengesetzten Seite der Brücke elektronisch oder auch sterisch gesteuert werden.

Liganden des Typs **D** enthalten lediglich eine Koordinationssphäre, die in ihrer neutralen, mono- oder dianionischen Form Chelatfünfringe mit Metallzentren bilden können. Ihr Koordinationsverhalten bzw. ihre Steuerwirkung bei katalytischen Reaktionen sind sowohl über die N-Substituenten als auch über die Art und Zahl der anellierten heterocyclischen Ringe am Chinoxalingerüst steuerbar.

Folgende Aufgabenstellungen wurden in der vorliegenden Arbeit untersucht:

1. Synthese von neuen mono-, bi- oder oligonuclearen Komplexen mit den Zentralatomen Magnesium, Zink und Rhodium und Liganden des Typs **C** und **D**
2. Strukturaufklärung von Schlüsselverbindungen durch Kristallstrukturanalyse
3. Untersuchungen zur Aktivierung von CO<sub>2</sub> mithilfe der dargestellten Komplexverbindungen, und zwar Carboxylierungsversuche bzw. katalytische Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Oxirane

4. Testung von binuclearen Rhodium(I)-Komplexen als Katalysatoren für eine breite Palette homogen-katalytischer Reaktionen.

Da in diesen Reaktionen  $\text{CO}_2$  als thermodynamisch stabiler und kinetisch inerte Baustein eingesetzt wurde, soll im Folgenden eine kurze Einführung in die Problematik und die Bedeutung von Kohlendioxid als C1-Baustein in Synthesereaktionen der Natur oder im Labor gegeben werden.

### 1.2. $\text{CO}_2$ als Substrat biochemischer und chemischer Reaktionen

Seit der Mensch in großem Umfang fossile Brennstoffe nutzt, ist der Kohlendioxidkreislauf (Abb. 6) gestört, weil sich der  $\text{CO}_2$ -Ausstoß dramatisch erhöht hat und große Waldgebiete als Kohlendioxidverbraucher abgeholzt werden. Die mögliche Folge ist die Erwärmung der Erde mit noch unklaren klimatischen Konsequenzen.

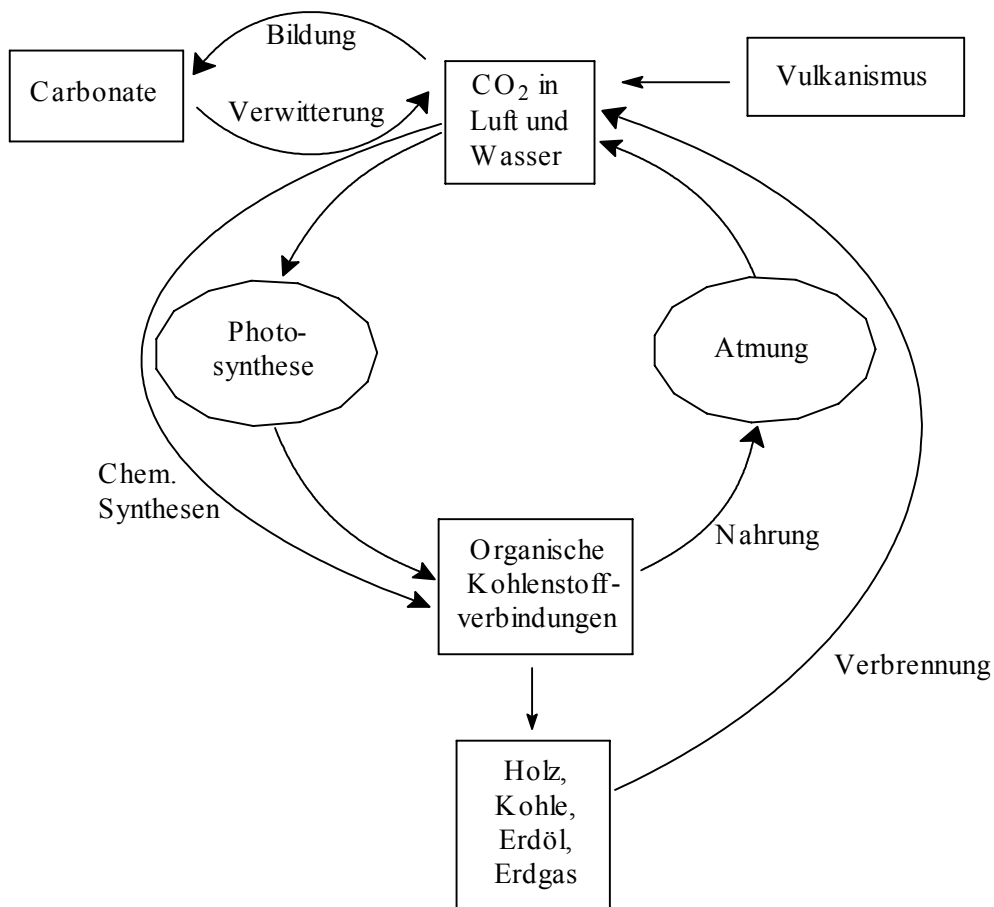


Abb. 6: Der Kohlendioxidkreislauf

Die Bemühungen zur Lösung dieses Problems zielen in Richtung alternativer Energiequellen. Jedoch auch der Chemiker kann in den Kreislauf eingreifen, indem er  $\text{CO}_2$  als Lösungsmittel oder als Ausgangsstoff zur Synthese verwendet. Als ersteres kann Kohlendioxid Wasser oder organische Lösungsmittel ersetzen. Als solches bietet es einige Vorteile: es ist billig, nicht brennbar, ungiftig und leicht verfügbar. Der gravierende Nachteil besteht in der Unlöslichkeit vieler Substrate. Trotzdem gibt es schon Anwendungen: als Extraktionsmittel wird es in der Kaffee-, Tee- und Gewürzindustrie als Ersatz für bis dahin verwendetes Dichlormethan und Ethyldichlorid eingesetzt. Neuere Forschungen beziehen sich u. a. auf Polymer-synthesen in  $\text{scCO}_2$  [13].

Die folgende Abbildung 7 zeigt Möglichkeiten zur Verwendung des  $\text{CO}_2$  als Synthesebaustein.

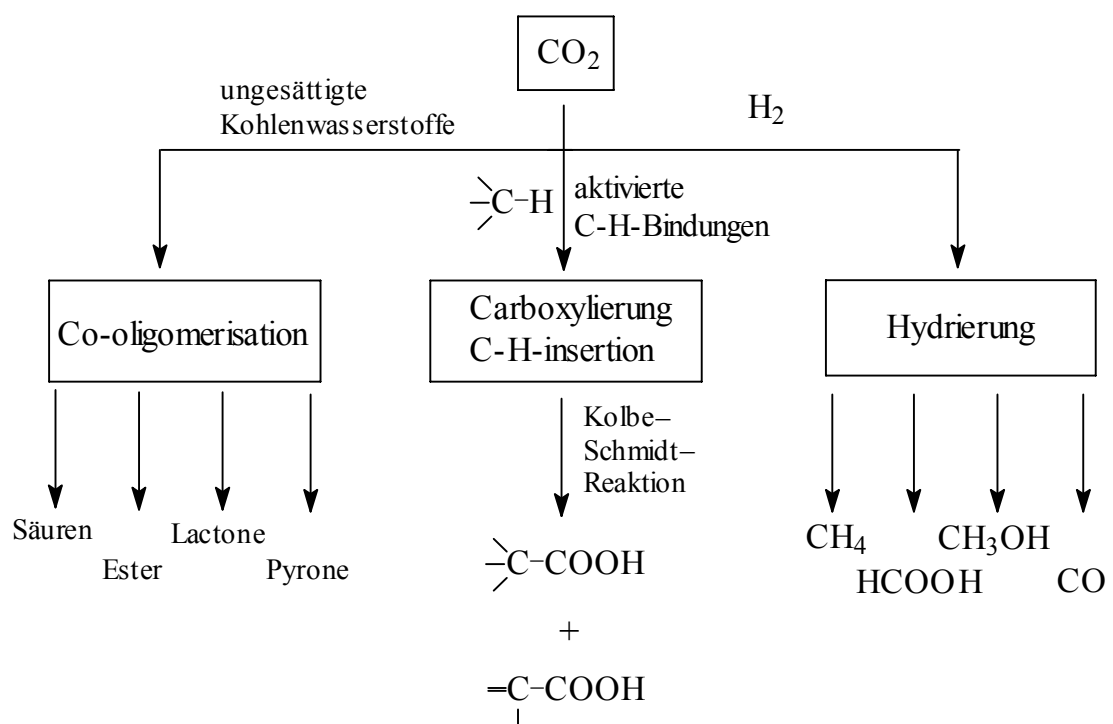
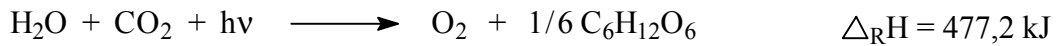


Abb. 7: Wichtige Umsetzungen des  $\text{CO}_2$  [14]

Die bedeutendste Reaktion des Kohlendioxids ist zweifellos die Photosynthese, bei der unter Einwirkung von Sonnenlicht einfache anorganische Substrate zu komplizierten organischen Verbindungen umgesetzt werden, formal nach folgender Gleichung:



Die folgende Tabelle 1 zeigt, um was für Mengen es sich dabei handelt <sup>[15]</sup>:

*Tabelle 1:* Photosynthese-Leistung eines Laubbaumes

Eine 100jährige Buche hat:	An einem Sonnentag werden:
- 600 000 Blätter	- 9400 l CO <sub>2</sub> assimiliert; dazu sind
- 1200 m <sup>2</sup> Blattfläche mit 12*10 <sup>10</sup> Spaltöffnungen	36 000 000 l Luft erforderlich
- 10 <sup>14</sup> Chloroplasten mit 180 g Chlorophyll	- 9400 l O <sub>2</sub> erzeugt, das entspr. dem Sauerstoffgehalt von 45 000 l Luft (Bedarf von etwa 10 Menschen)
- 15000 m <sup>2</sup> innere Oberfläche des Blatt-Hohlraumsystems zum Gas- austausch	- 400 l Wasser verdunstet - 12 kg Kohlenhydrate gebildet

Hochgerechnet ergibt sich ein jährlicher Verbrauch von 600 Milliarden Tonnen CO<sub>2</sub> und 250 Milliarden Tonnen H<sub>2</sub>O. Diese werden mit einem Energieaufwand von 10<sup>18</sup> kJ in 400 Milliarden Tonnen Kohlenhydrate umgewandelt, dabei entstehen 450 Milliarden Tonnen O<sub>2</sub>.

Die Photosynthese unterteilt man in zwei Reaktionsfolgen: in eine lichtabhängige aber temperaturunabhängige Reaktion (Lichtreaktion) und in eine temperaturabhängige jedoch lichtunabhängige Reaktion (Dunkelreaktion).

Bei der Lichtreaktion werden Chlorophyllmoleküle durch Lichtenergie angeregt, d. h. sie werden energiereicher. Angeregte Chlorophyllmoleküle können Elektronen über mehrere Überträgerstoffe an die Substanz NADP<sup>+</sup> abgeben. Diese wird durch Aufnahme von zwei Elektronen reduziert und bindet dann ein Proton zu NADPH. Die Chlorophyllkationen holen sich für die abgegebenen Elektronen auf einem komplizierten Weg wieder Elektronen zurück. Dabei werden letztlich dem Wasser unter der katalytischen Aktivierung durch Mn<sub>4</sub>-Cluster Elektronen entzogen und so die Wassermoleküle gespalten, Sauerstoff wird freigesetzt. Die in den angeregten Chlorophyllmolekülen enthaltene Energie dient außerdem auch zur Bildung von ATP. In der lichtunabhängig verlaufenden Kette von Dunkelreaktionen wird aus dem aufgenommenen CO<sub>2</sub> und dem Wasserstoff des NADPH organische Materie auf-



gebaut. Die dafür notwendige Energie liefert das bei der Lichtreaktion gebildete ATP. Abb. 8 zeigt die Schlüsselreaktion, in der CO<sub>2</sub> in organische Materie umgewandelt wird.

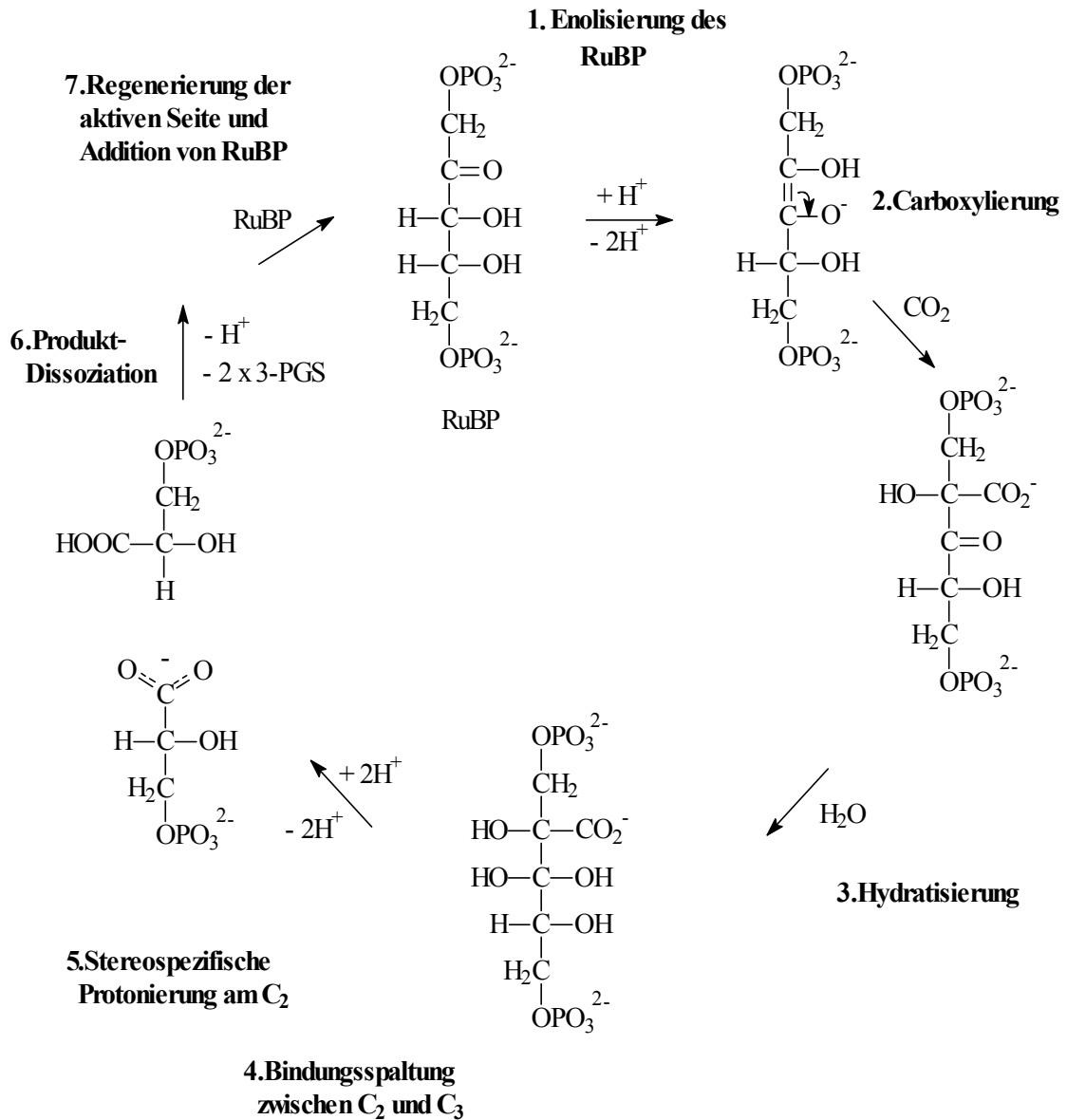


Abb. 8: Schlüsselschritte während der Dunkelreaktion der Photosynthese

Im Einzelnen erfolgt der Aufbau der Kohlenhydrate durch die CO<sub>2</sub>-Anlagerung an das Substrat D-Ribulose-1,5-bisphosphat (RuBP) unter Mitwirkung des Enzyms D-Ribulose-1,5-bisphosphat Carboxylase/Oxygenase (Rubisco). Es ist allerdings noch ungeklärt, ob die Hydratisierung, wie hier dargestellt anschließend erfolgt, oder ob die Carboxylierung und die Hydratisierung in einem konzertierten Mechanismus ablaufen [16]. Schließlich erfolgt die C-C- Bindungsspaltung unter Ausbildung zweier Moleküle

3-Phospho-glycerinsäure (3-PGS), welche dann durch das NADPH zum 3-Phospho-glycerinaldehyd reduziert werden. Dieser Aldehyd isomerisiert zum Dihydroxy-acetonphosphat, welches mit dem Aldehyd die Ausgangsstoffe für die Synthese der Kohlenhydrate und des RuBP liefert.

Die aktive Seite des Enzyms Rubisco enthält ein Magnesium in einer oktaedrischen Koordinationssphäre (Abb. 9). Die drei Wassermoleküle werden dabei leicht vom Substrat RuBP verdrängt.

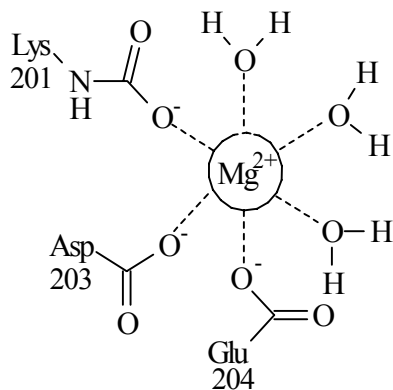


Abb. 9: Substratfreies Rubisco

Die Wirkungsweise von Rubisco ist zwar noch ungeklärt, doch legen neueste Untersuchungen nahe, dass das zur Aktivierung von Rubisco benötigte  $\text{CO}_2$ , das als Carbamatgruppe am  $\text{Mg}^{2+}$  koordiniert (Abb. 9), eine besondere Funktion als Protonenrelais hat, wie Abb. 10 zeigt.

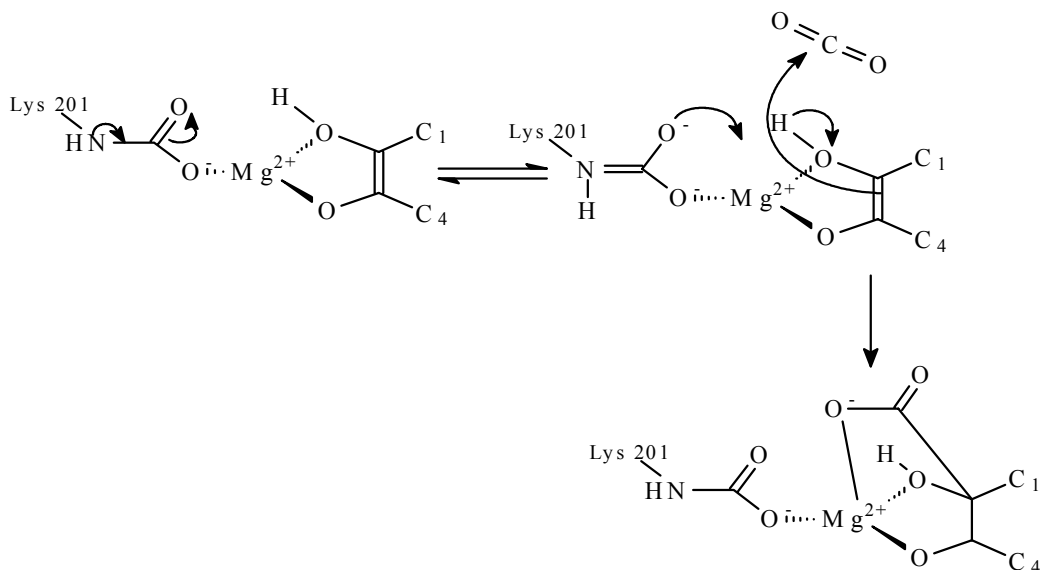


Abb. 10: Funktion des  $\text{CO}_2$  als Protonenrelais

## 2. Spezieller Teil

### 2.1. Oxalamidine als Ligandsystem

#### 2.1.1. Synthese der Oxalamidine

Die durch Chlorierung von Oxalsäurediamiden leicht zugänglichen Bis(imidoyl)-chloride der Oxalsäure sind schon seit langem bekannt<sup>[17]</sup>. Sie wurden aber erst in neuerer Zeit von *Beckert et. al.* als vielseitige Bausteine für zahlreiche Synthesen erkannt und zum Aufbau ganz unterschiedlicher Stoffklassen genutzt<sup>[18-22]</sup>.

Zu den ebenfalls sehr einfach darzustellenden Oxalsäurediamiden kann man auf zwei verschiedenen Arten gelangen:

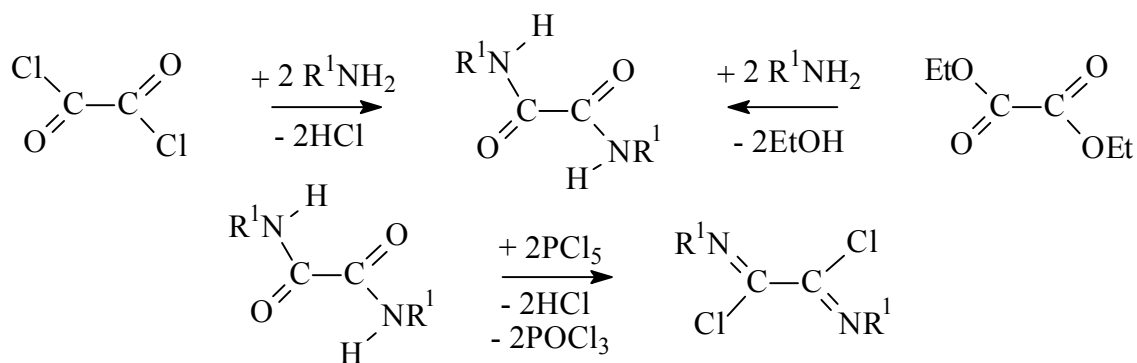


Abb. 11: Synthese des Oxalimidoylchlorids ausgehend vom Oxalsäurediamid

Dabei ist es prinzipiell egal, ob man vom Oxalsäuredichlorid oder vom Oxalsäurediethylester ausgeht. Bei sterisch anspruchsvollen und deshalb auch unreaktiveren Aminen wie Mesitylamin empfiehlt sich aber die Verwendung des Oxalylchlorids aufgrund seiner größeren Reaktivität gegenüber dem Oxalester.

Durch Umsetzung des Oxamids mit PCl<sub>5</sub> in Toluol gelangt man zu den Bis(aryl)imidoylchloriden. Diese Reaktion sollte aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der meisten Imidoylchloride (Ausnahmen: N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid und N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxalimidoylchlorid) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden. Das bei der Synthese entstehende POCl<sub>3</sub> kann zusammen mit dem Toluol abdestilliert werden und für weitere Imidoylchloridsynthesen wiederverwendet werden.

Ausgehend von den Imidoylchloriden kann man durch Aminolyse einerseits zu den Oxalamidinen und andererseits zu den Chinoxalinen gelangen, wie von *Beckert* gefunden wurde<sup>[18-22]</sup>.

Die Reaktion wird in siedendem Toluol (bzw. Xylol bei unreaktiveren Aminen) unter Zusatz von Triethylamin zum Abfangen des entstehenden Chlorwasserstoffes durchgeführt.

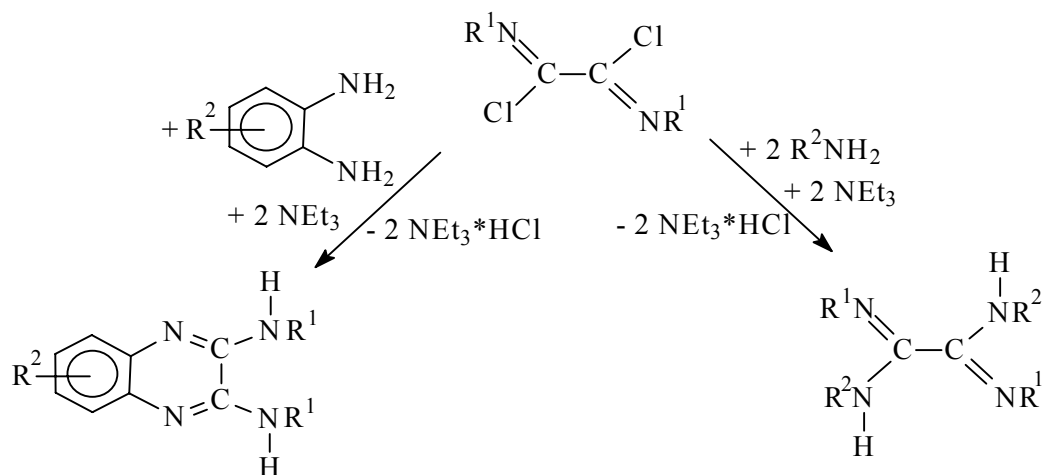
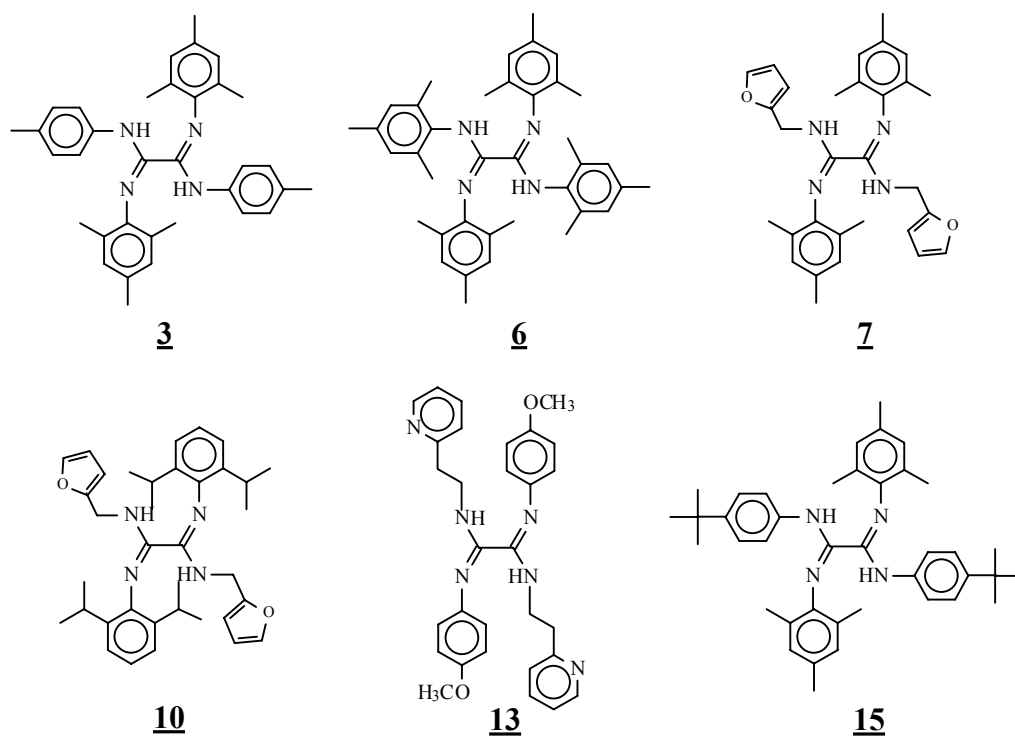


Abb. 12: Umsetzungsmöglichkeiten der Imidoylchloride

Folgende z. T. bereits bekannte Verbindungen wurden auf den oben vorgestellten Synthesewegen dargestellt:



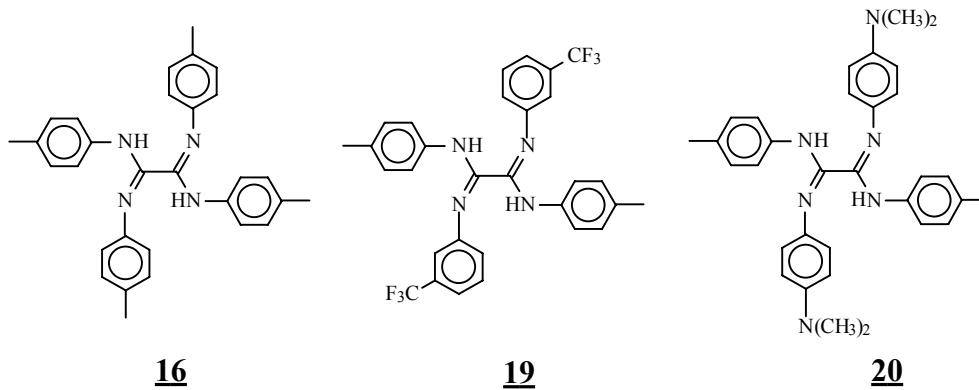


Abb. 13: Dargestellte Oxalamidine

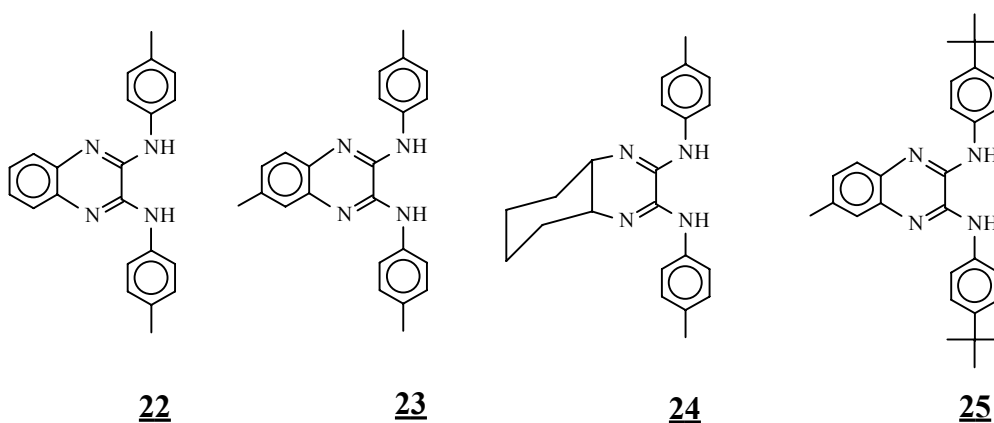


Abb. 14: Dargestellte Chinoxaline

Bei der Synthese von Oxalamidinen ist häufig von Bedeutung, welcher Arylrest zuerst eingeführt wird, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2: Besonderheiten bei der Oxalamidindarstellung

Substituenten (Beispiel)	zuerst einzuführender Substituent	Grund
zwei verschiedene Arylreste ohne Heteroatom ( <b>3</b> )	Substituent mit geringerem sterischem Anspruch	Ausbeuteerhöhung

Substituenten (Beispiel)	zuerst einzuführender Substituent	Grund
ein Arylrest mit und ein Rest ohne Hetero- atom ( <u>7</u> )	Aromat ohne Heteroatom	auftretende Nebenreak- tionen machen die Dar- stellung des Imido-yl- chlorides unmöglich
ein Arylrest mit und ein Rest ohne elek- tronenziehende Gruppe ( <u>19</u> )	Substituent mit Elektronen- akzeptor	Imido-ylchlorid reagiert nicht mit elektronenarmen Aromaten

### 2.1.2. Struktur der Oxalamidine

Das unten dargestellte Tetraphenyl-oxalamidin liegt als Molekül mit einer doppelten Wasserstoffbrücke vor<sup>[20]</sup>.

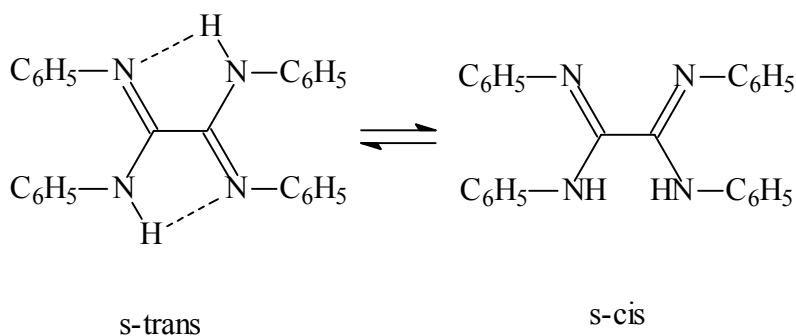


Abb. 15: Isomere des Tetraphenyl-oxalamidins

Dadurch wird die s-trans Form begünstigt. Jedoch kann die s-cis Form einfach durch Drehung um die C-C-Bindung erhalten werden. Dies wird im Liganden aber aufgrund der fehlenden stabilisierenden Wasserstoffbrückenbindung nur zu einem gewissen unbekanntem Prozentsatz auftreten. Versuche von *Döring* und *Beckert* zur Komplexbildung mit Molybdänhexacarbonyl ergaben den Komplex mit der cisoiden Anordnung, hier koordiniert das Oxalamidin wie ein 1,4-Diazadien (Abb. 16).

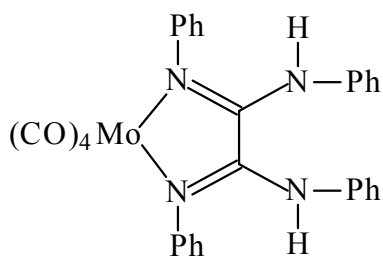


Abb. 16: Mo-TPOA-Komplex

Komplizierter wird es, wenn die Reste am Oxalamidin verschieden sind.

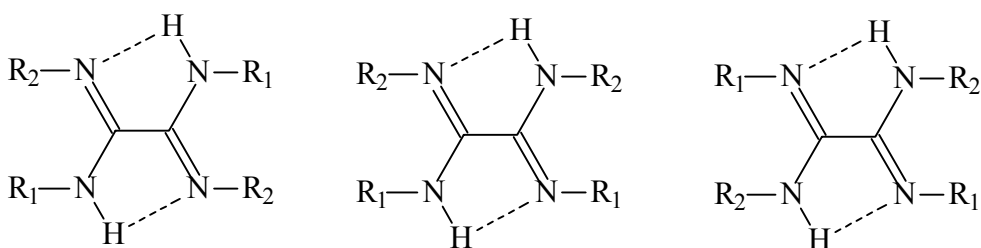


Abb. 17: Mögliche Isomere unterschiedlich substituierter Oxalamidine

Zu den oben bereits erwähnten Bindungsisomeren treten hier auch noch Konfigurationsisomere auf, sodass keine eindeutigen Aussagen zur genauen Struktur dieser Verbindungen in Lösung gemacht werden können. Im Festkörper liegt meistens eine bevorzugte Konfiguration vor. So liegt das Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin in einer *Z*-Konfiguration vor, d. h. die beiden Mesityl- und die beiden Tolyreste sind jeweils einmal Imin-N- und einmal Amin-N- gebunden <sup>[23]</sup>. Bei dem hier dargestellten Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10** ist dies nicht der Fall. Der Ligand kristallisiert in der *E*-Konfiguration, wobei die beiden Diisopropylphenylreste an den Imin-Stickstoffatomen und die beiden Furfurylreste an den Amin-Stickstoffatomen gebunden sind. Abb. 18 zeigt die durch Kristallstrukturanalyse gefundene Struktur im festen Zustand.

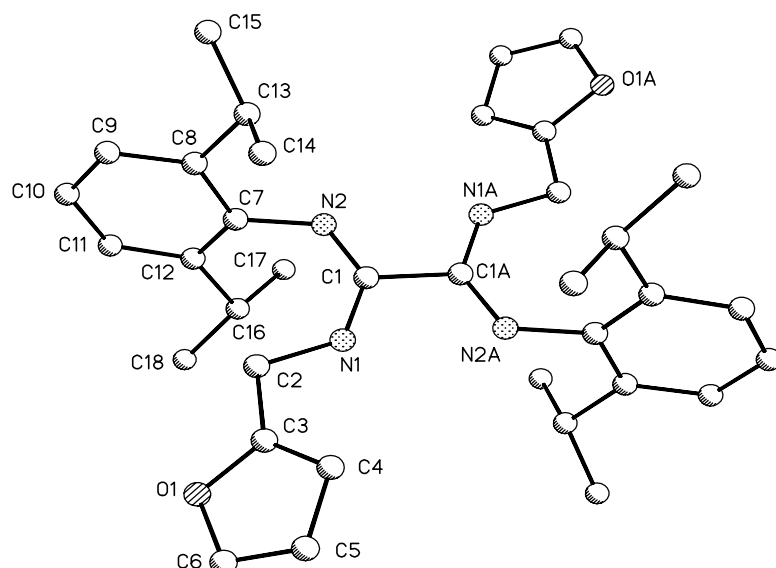


Abb. 18: Molekülstruktur von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10**

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von **10**

C1-C1A	1,526 (3)	C1-N2-C7	125,55 (13)
C1-N1	1,356 (2)	C1-N1-C2	130,06 (15)
C1-N2	1,2902 (19)	N2-C1-C1A	116,34 (16)
N1-C2	1,450 (2)	N1-C1-C1A	111,94 (16)
N2-C7	1,4265 (19)		

Der Bindungsabstand C1-C1A entspricht mit 1,526 Å dem einer Einfachbindung. Die Aminbindung lässt sich mit 1,356 Å deutlich von der Iminbindung mit 1,290 Å unterscheiden.

Bei den Chinoxalinen kann man ebenfalls zwischen verschiedenen Tautomeren unterscheiden (Abb. 19):

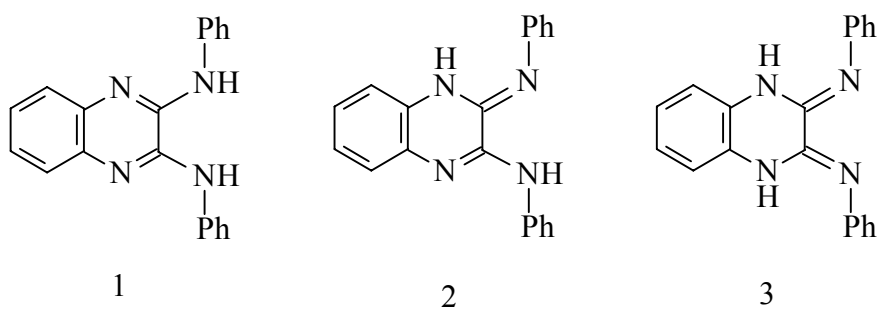


Abb. 19: Isomere der Chinoxaline



Bei dieser Stoffklasse ist jedoch die Struktur 1 durch Resonanzstabilisierung wegen des zusätzlichen Aromaten begünstigt. Durch Koordination an ein  $(\text{CO})_4\text{Mo}$ -Fragment findet ein Protonentransfer statt, sodass der Ligand als 1,4-Diazadien-System koordiniert (Isomer 3, Abb. 19) <sup>[19]</sup>. Diese Reaktion verlief allerdings erst bei hoher Temperatur (in siedendem Toluol), sodass offenbar ein höherer Energiebetrag notwendig ist, um die Konjugation aufzuheben.

Bei der Synthese der Verbindung **22** (Abb. 14) ergab sich eine Besonderheit. Diese zeigte sich allerdings erst bei der Synthese eines Nickelkomplexes mithilfe der von *Böttcher*<sup>[24]</sup> dargestellten Verbindung  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Cl})\text{CH}_3$ . Dabei wurde der Ligand **22** bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit Butyllithium deprotoniert und in THF mit der nickelorganischen Verbindung umgesetzt. In Toluol bildeten sich wenige gelbe Kristalle folgender Struktur:

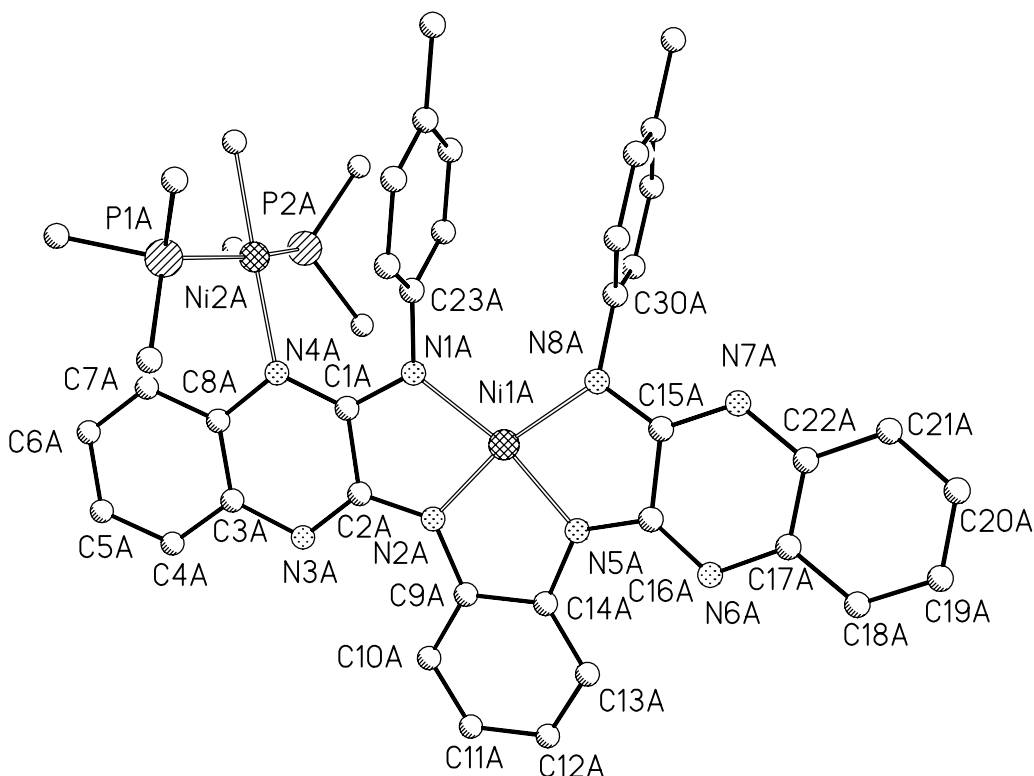


Abb. 20: Umsetzung der Verbindung **22** mit  $(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{Cl})\text{CH}_3$

Überraschenderweise trat im Liganden während dessen Synthese eine Umaminierung auf. Sie könnte auf die unten dargestellte Art stattgefunden haben (Abb. 21).

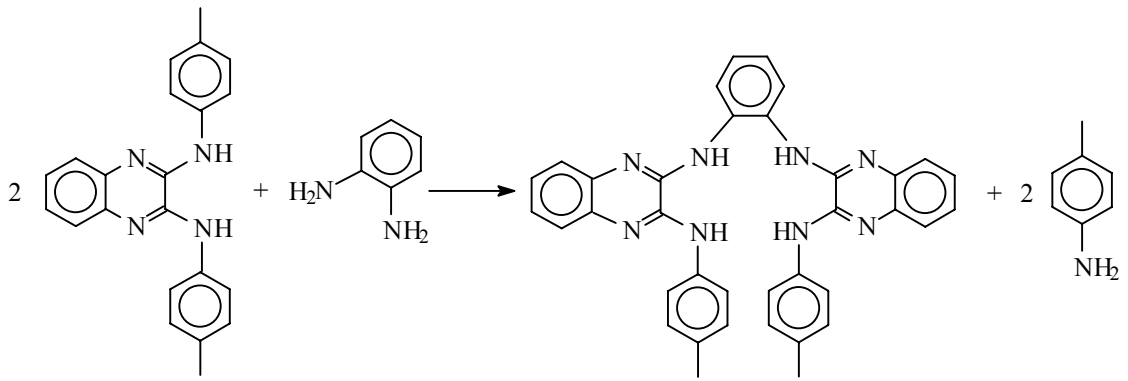


Abb. 21: Umaminierung während der Chinoxalinsynthese

Denkbar wäre auch ein Angriff des o-Phenyldiamins auf zwei Moleküle des Imidoylchlorids unter einer Verbrückung im ersten Schritt und anschließender Aminolyse. Dass diese vierzählige Tetraminverbindung nur in Spuren entstanden sein kann, zeigen die  $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren der Verbindung **22**, die eindeutig belegen, dass **22** in mehr als 95-prozentiger Reinheit erhalten wurde.

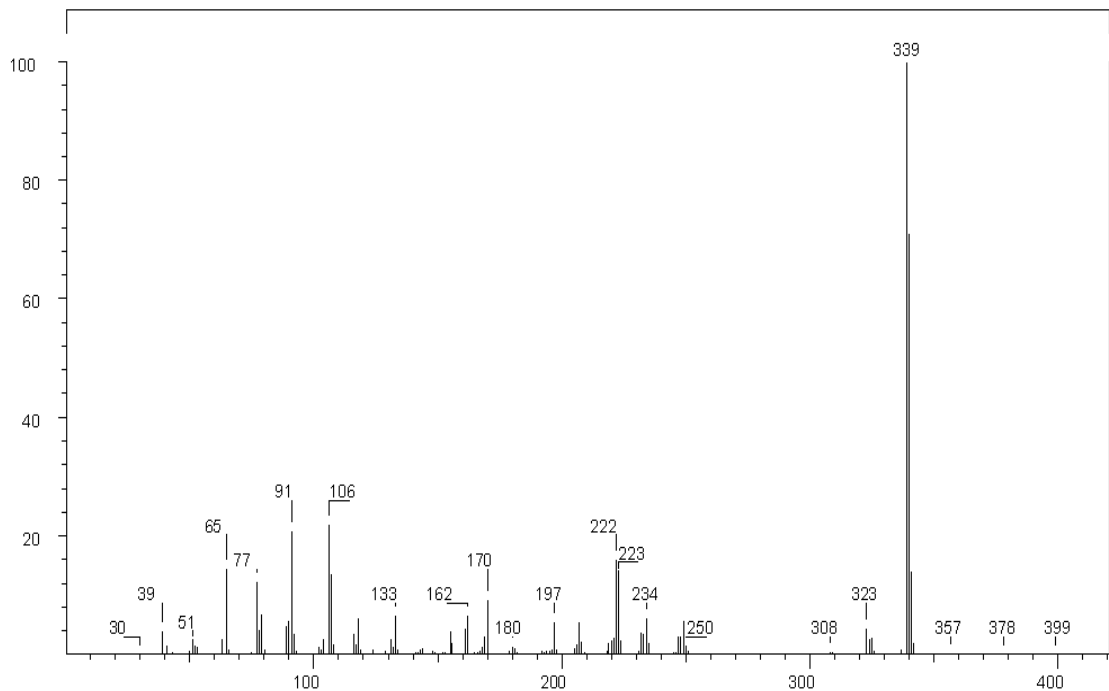


Abb. 22: Massenspektrum (EI) der Verbindung **22**

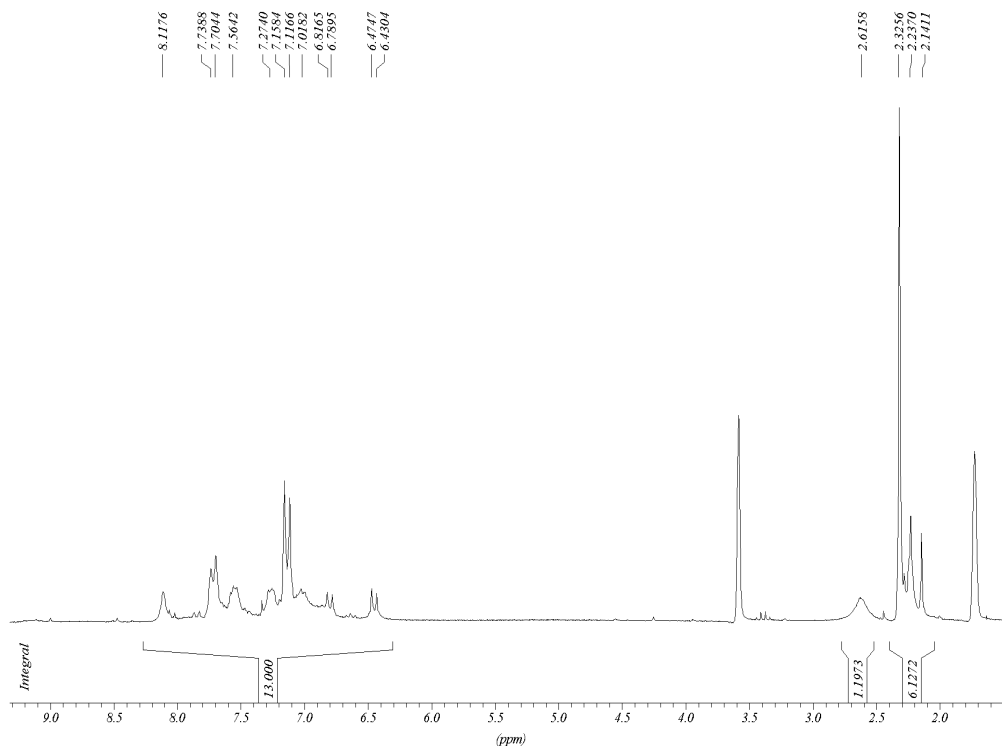


Abb. 23:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **22** (THF-D8, 200 MHz)

## 2.2. Oxalamidinatkomplexe des Magnesiums

Ein Anliegen dieser Arbeit bestand darin, Magnesiumkomplexe mit Oxalamidinatliganden herzustellen und sie im Hinblick auf ihre Fähigkeit zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung und  $\text{CO}_2$ -Übertragung zu untersuchen. Der Zugang zu diesen Komplexen wird durch Deprotonierung mit einem geeigneten Organometallreagens und nachfolgende Reaktion mit  $\text{CO}_2$  bei niedriger Temperatur ermöglicht (Abb. 24).

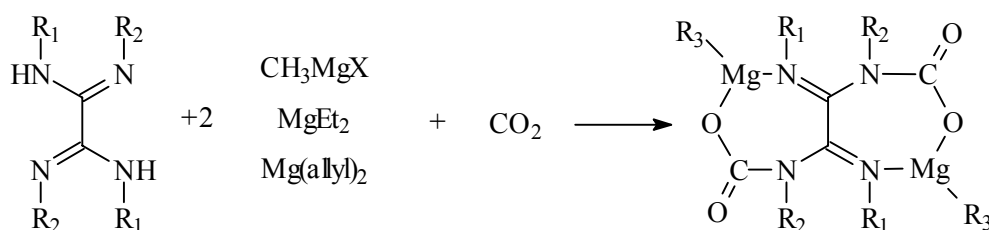


Abb. 24: Darstellung der Magnesium-Carbamat-Komplexe

### 2.2.1. Umsetzungen mit Grignardverbindungen

Die ersten Erfolge auf diesem Gebiet in unserer Arbeitsgruppe konnten von *Ruben*<sup>[25]</sup> verzeichnet werden. Er setzte Tetraphenyl-oxalamidin mit zwei Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  um und leitete bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{CO}_2$  ein. Nach einstündigem Schütteln wurde der gebildete Niederschlag von  $\text{MgBr}_2(\text{THF})_x$  abfiltriert und das Produkt bei Raumtemperatur kristallisiert. Dieses enthielt überraschenderweise kein Bromid mehr. Die Kristallstrukturanalyse (Abb. 25) zeigt hingegen, dass sich ein trimerer Magnesium-Carbamat-Komplex gebildet hatte, der in großen Ausbeuten in kristalliner Form isoliert werden konnte.

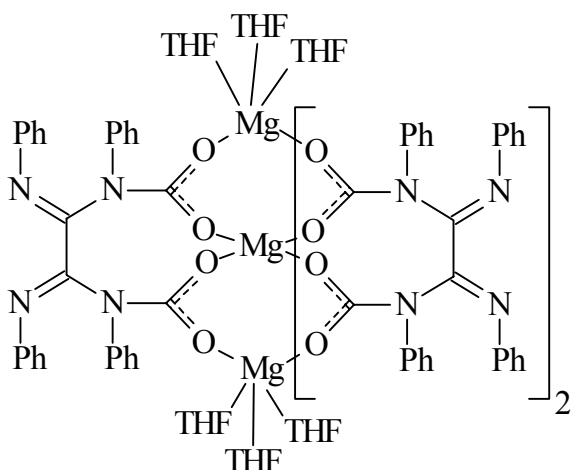


Abb. 25: Struktur des trimeren Magnesium-Carbamat-Komplexes

Das zentrale Magnesiumion ist oktaedrisch von je einem Sauerstoffatom der sechs umgebenden Carbamatgruppen koordiniert. Bei den beiden peripheren Magnesium-Zentralatomen wird die oktaedrische Koordinationssphäre durch Koordination von je drei Carbamatgruppen erreicht, die als Brückenliganden fungieren und zusammen mit drei THF-Molekülen am Metallzentrum koordinieren (Abb. 25). Die gleiche Struktur ergibt sich, wenn anstelle des Tetraphenyl- das Tetra(p-tolyl)-oxalamidin verwendet wird. Allerdings dauert die Kristallisation des Produktes vier Monate. Diese beiden trinuclearen Komplexe sind zwar nicht in der Lage, ihr  $\text{CO}_2$  auf C-H-acide Verbindungen (Acetophenon) zu übertragen, jedoch existiert in einer Vorstufe dieser Komplexe ein noch bromidhaltiges Zwischenprodukt, welches in der Lage ist, zu einem gewissen Teil sein  $\text{CO}_2$  zu übertragen.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun andere Oxalamidine auf ihre Fähigkeit hin untersucht, mit Magnesium und CO<sub>2</sub> Carbamatkomplexe zu bilden. Dazu wurden die Liganden **3**, **6**, **7**, **10** und **15** mit CH<sub>3</sub>MgI umgesetzt und anschließend wurde CO<sub>2</sub> eingeleitet. Dabei erwies sich, dass die Ligand-Magnesium-Kombinationen ganz unterschiedliches Verhalten zeigten: Magnesiumkomplexe mit den Liganden **3**, **6** und **15** waren gegenüber CO<sub>2</sub> inaktiv, während die anderen mit Kohlendioxid zur Reaktion gebracht werden konnten und wahrscheinlich trinucleare Carbamatkomplexe in Analogie zu dem oben beschriebenen bilden. Obwohl die Verbindungen nicht in einkristalliner Form anfielen und somit nicht durch Kristallstrukturanalyse charakterisiert werden konnten, gibt es ein Indiz für die Bildung mehrkerniger Magnesium-Carbamat-Komplexe. Das ist die Bildung von MgI<sub>2</sub>(THF)<sub>6</sub> über einen langen Zeitraum, das als kristalline Verbindung isoliert werden konnte – und zwar als Ergebnis von Kondensationsreaktionen aus MgI-Carbamat-Fragmenten. Allerdings verblieben immer noch Anteile an Halogen in dem Produkt, sodass man auf ein Gemisch eines trinuclearen Komplexes mit einem Zweikernkomplex schließen muss. Die folgende Elementaranalyse des Reaktionsproduktes des Liganden **10** mit CH<sub>3</sub>MgI und CO<sub>2</sub> stellt das exemplarisch dar (Tabelle 4):

*Tabelle 4:* Elementaranalyse des Reaktionsproduktes aus **10**, CH<sub>3</sub>MgI und CO<sub>2</sub>

Zweikernkomplex, ber.	Trimer, ber.	gefunden
C: 52,15 %	C: 67,27 %	C: 59,13 %
H: 6,16 %	H: 7,36 %	H: 6,67 %
N: 4,51 %	N: 6,82 %	N: 6,59 %
I: 20,41 %	I: 0 %	I: 4,73 %

Die Reaktionsprodukte der Liganden **3** und **15** mit dem Grignardreagens konnten in Form von Einkristallen gewonnen werden. Die Molekülstrukturen der beiden binuclearen Magnesiumkomplexe **27** und **29** sind in den Abbildungen 26 und 27 wiedergegeben. Die Tabellen 5 und 6 enthalten relevante Bindungslängen und -winkel.

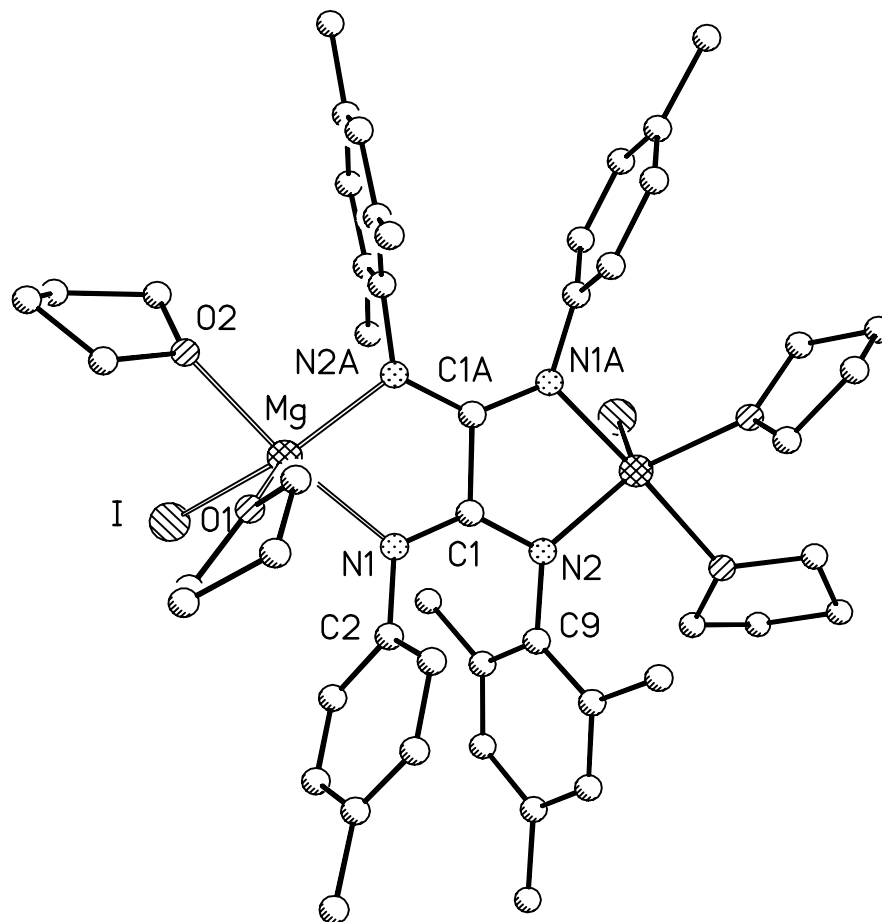


Abb. 26: Molekülstruktur von E-Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium (II)] **27**

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von **27**

C1-C1A	1,516 (11)	N1-C1-N2	130,8 (5)
C1-N1	1,324 (7)	N1-C1-C1A	114,6 (6)
C1-N2	1,347 (7)	N1-Mg-N2A	78,33 (19)
N1-Mg	2,099 (5)	O1-Mg-N2A	126,5 (2)
N2A-Mg	2,069 (5)	O1-Mg-N1	92,3 (2)
Mg-I	2,785 (2)	N1-Mg-I	98,13 (16)
Mg-O1	2,051 (5)		

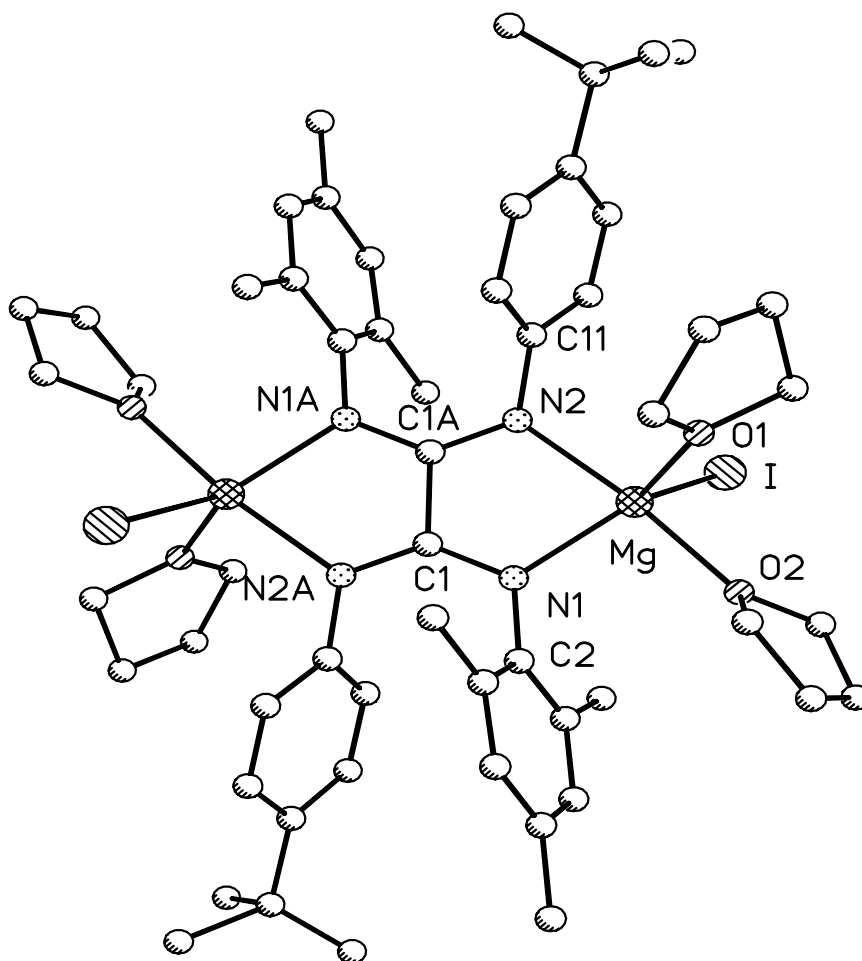


Abb. 27: Molekülstruktur von E-Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] **29**

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von **29**

C1-C1A	1,553 (9)	N2A-C1-N1	131,1 (4)
C1-N1	1,337 (6)	N1-C1-C1A	114,9 (5)
C1-N2A	1,323 (6)	N1-Mg-N2	78,20 (16)
N2-Mg	2,115 (4)	O1-Mg-N1	126,38 (17)
N1-Mg	2,091 (4)	O2-Mg-N1	94,47 (16)
Mg-I	2,7885 (17)	N2-Mg-I	100,93 (13)
Mg-O1	2,079 (4)		

Zwischen den beiden Strukturen existieren keine nennenswerten Unterschiede. Das Interessante besteht aber in der Pentakoordination des Magnesiums in Form einer leicht verzerrten quadratischen Pyramide. Beide Liganden koordinieren in der E-Konfiguration.

Durch Umsetzung von Diethylzink mit zwei Äquivalenten Oxalamidin und anschließender Reaktion mit zwei Äquivalenten Methylmagnesiumiodid sollte man stufenweise zu einem Dreikernkomplex gelangen.

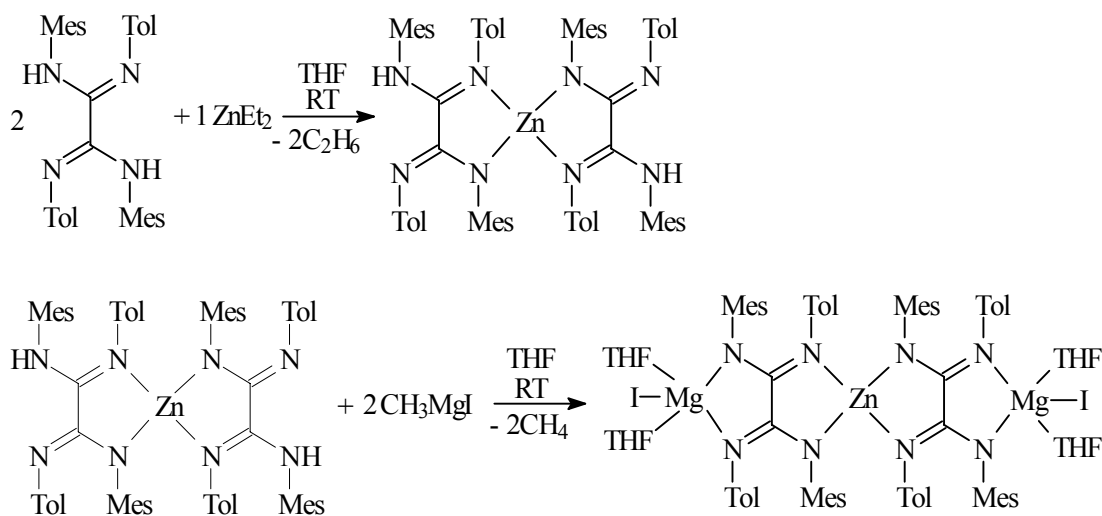


Abb. 28: Stufenweiser Aufbau des Bimetall-Dreikernkomplexes

Dazu wurde das Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** in THF gelöst und mit Diethylzink (1,1 M Lsg. in Toluol) versetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde der Grignard (3 M Lsg. in Ether) hinzuge tropft. Es fiel eine kleine Menge  $\text{MgI}_2(\text{THF})_6$  aus. Diese wurde abfiltriert und die Substanz durch Einengen der Lösung zur Kristallisation gebracht. Abb. 29 gibt die Struktur des gebildeten Reaktionsproduktes wieder.



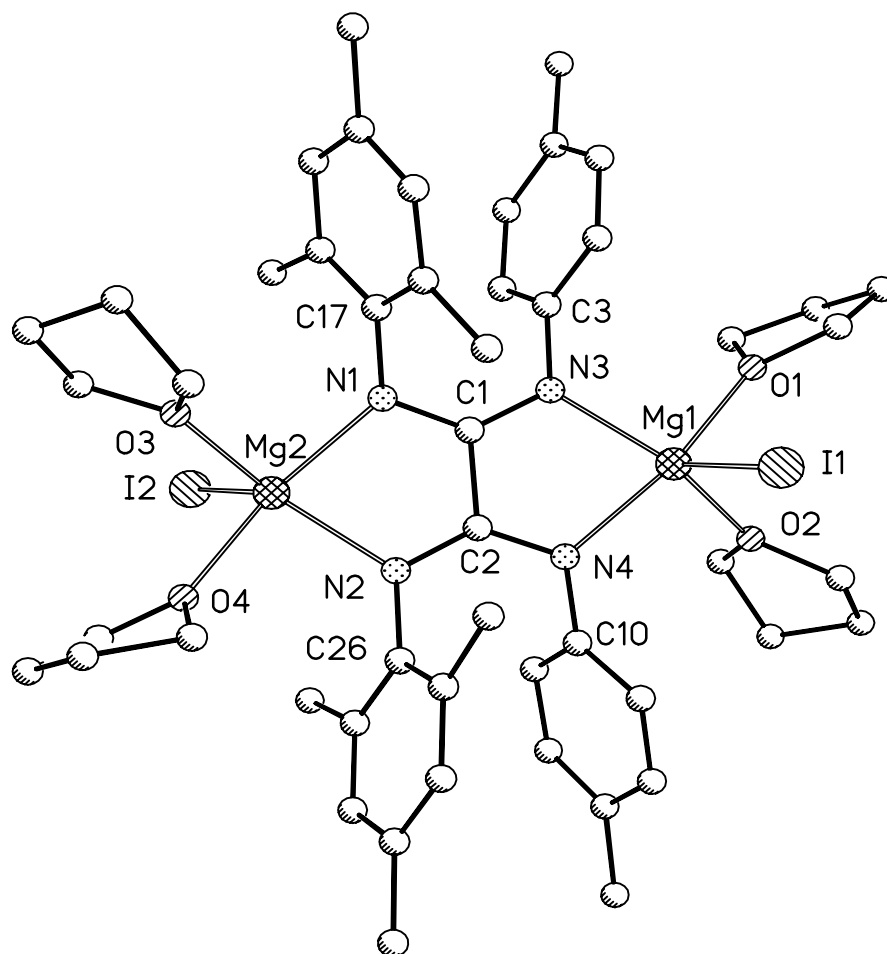


Abb. 29: Molekülstruktur von *Z*-Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] **28**

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von **28**

C1-C2	1,532 (12)	N3-C1-N1	130,2 (8)
C1-N1	1,349 (10)	N1-C1-C2	115,3 (7)
C1-N3	1,336 (11)	N3-Mg1-N4	77,8 (3)
N3-Mg1	2,087 (7)	O1-Mg1-N4	155,8 (3)
N4-Mg1	2,113 (7)	O2-Mg1-N4	91,1 (3)
Mg1-I1	2,774 (3)	N3-Mg1-I1	112,8 (3)
Mg1-O1	2,128 (7)		

Überraschenderweise ist in dem Molekül kein Zink mehr vorhanden, obwohl im ersten Reaktionsschritt (Gasentwicklung durch Ethanbildung, Farbvertiefung) deutlich eine Reaktion mit Diethylzink zu erkennen war. Offenbar wird im zweiten Schritt das Zink verdrängt, und zwar unter Bildung des Zweikernkomplexes **28** und eines höhernuclearen Komplexes, welcher vier oder auch mehr Metallatome besitzen kann. Aufgrund seiner guten Löslichkeit konnte dieses Produkt allerdings nicht isoliert werden. Abb. 30 zeigt einen möglichen Reaktionsablauf.

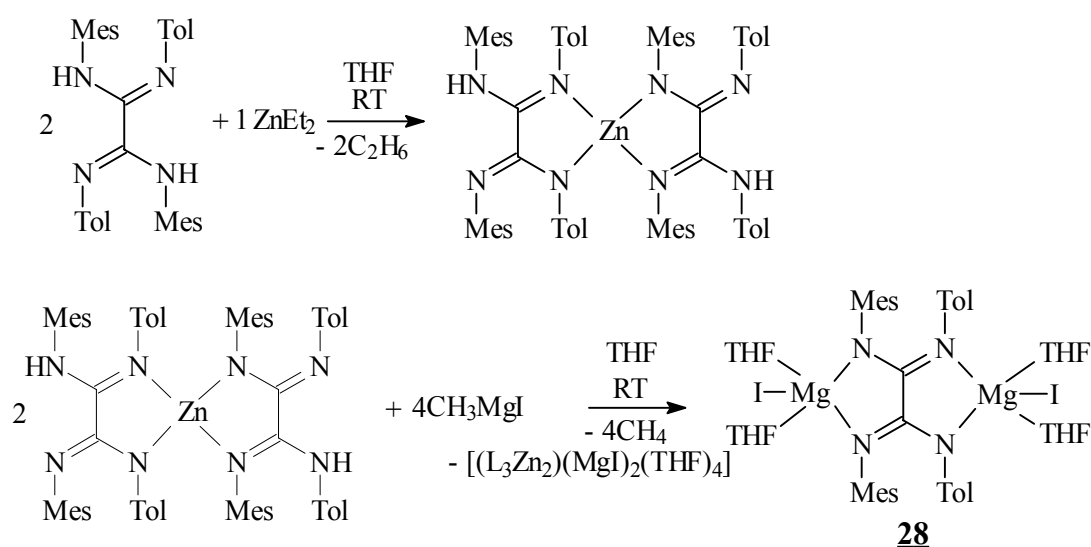


Abb. 30: Mögliche Bildungsweise des Magnesium-Zweikernkomplexes **28**

Besonders bemerkenswert ist, dass nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse im Zweikernkomplex **28** das Oxalamidinat in der Z-Konfiguration koordiniert – im Unterschied zur Verbindung **26**, in dem das gleiche brückenbildende Oxalamidinat in der E-Konfiguration gebunden ist. Diesen Befund unterstützt zunächst die Beobachtung, wonach sich im ersten Reaktionsschritt bei der Bildung von **26** ein Zinkkomplex als Intermediat bildet, der im zweiten Schritt mit Magnesiumzentren zum Magnesiumkomplex ummetalliert wird. Diese Reaktion eröffnet ferner im Prinzip die Möglichkeit, die Konfiguration (E oder Z) des Brückenbildners einzustellen, indem man die geeignete Art der Synthese wählt.

Abb. 31 verdeutlicht diese Möglichkeit.

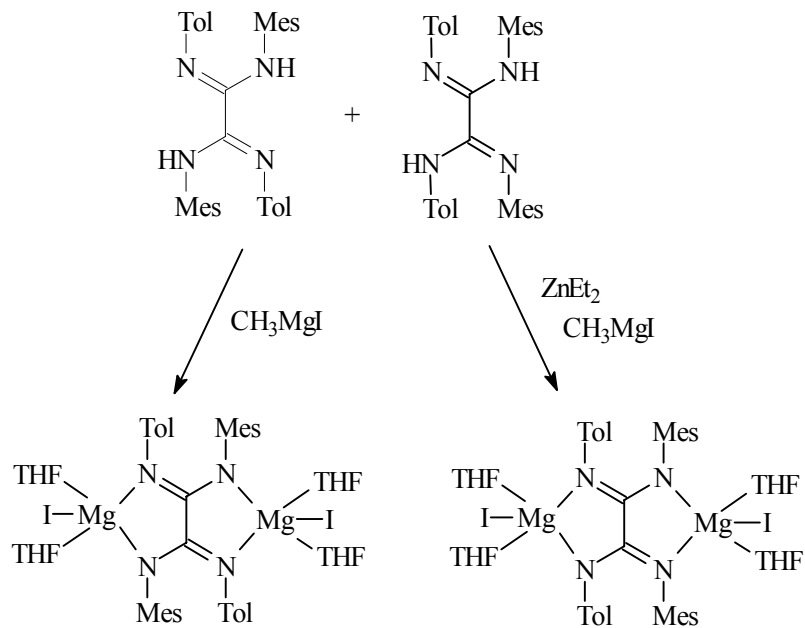


Abb. 31: Entstehung des E- und Z-Isomeren des Magnesium-Zweikernkomplexes

Die Abbildungen 32 und 33 zeigen einen möglichen Ablauf der diskutierten Reaktion.

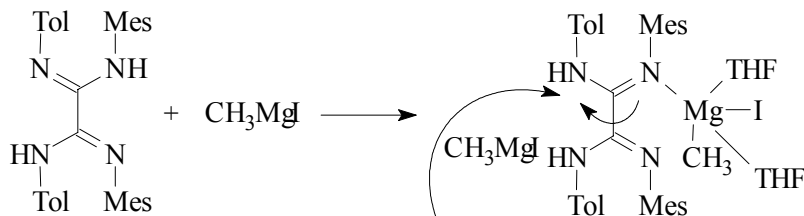
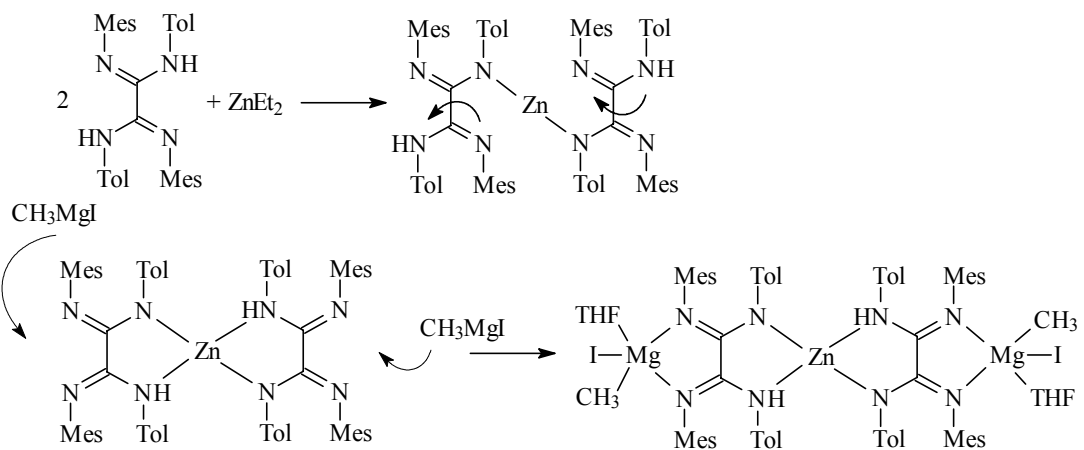


Abb. 32: Möglicher Mechanismus der Komplexbildung des E-Isomeren



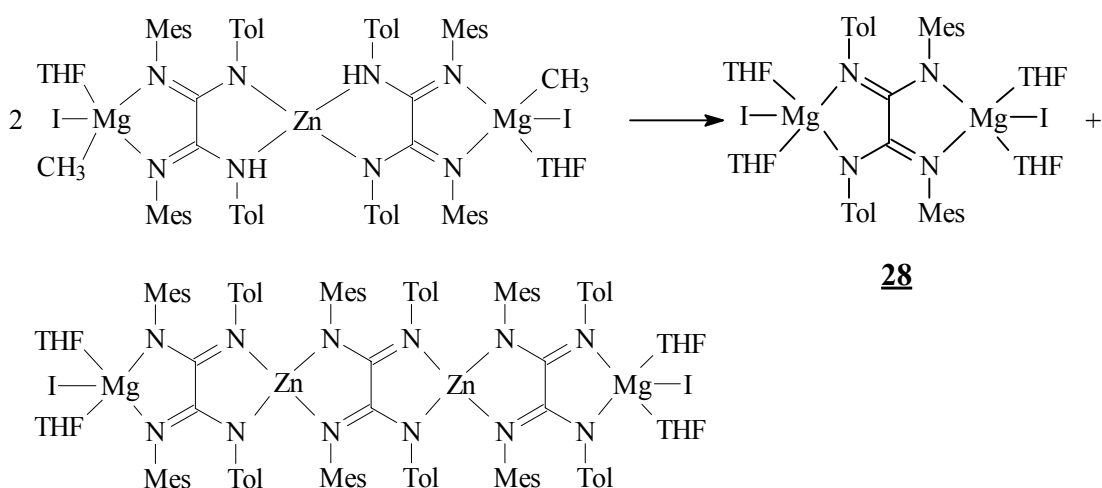


Abb. 33: Möglicher Mechanismus der Komplexbildung des Z-Isomeren **28**

### 2.2.2. Umsetzungen mit Diethylmagnesium

Diethylmagnesium ist einfach darstellbar, indem im ersten Schritt Ethylmagnesiumbromid synthetisiert wird. Anschließend wird durch Zutropfen von 1,4-Dioxan das  $\text{MgBr}_2$  als Dioxan-Addukt ausgefällt (Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichtes). Nach der Filtration kann das Produkt bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden.

Während bei der Umsetzung von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** mit einem Äquivalent  $\text{MgEt}_2$  und  $\text{CO}_2$  in THF nach 12 Stunden eine vollständige Deprotonierung des Liganden zu erkennen ist, dauert dies beim sterisch anspruchsvolleren Tetramesityl-oxalamidin **6** länger. Selbst nach 114 Stunden ist im IR-Spektrum noch eine NH-Bande zu erkennen.

Außerdem wurden die Verbindungen Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **7**, Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10** und Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidin **13** mit  $\text{MgEt}_2$  und  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Die Reaktionsprodukte wurden mittels Massenspektrometrie und IR-Spektrometrie auf die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  untersucht. Dies ist in Tabelle 8 dargestellt.

Tabelle 8: Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Aufnahme einiger Mg-Oxalamidinatkomplexe

Verbindung	IR-Bande (cm <sup>-1</sup> )	MS (CO <sub>2</sub> -Nachweis)
<u><b>3</b></u>	1643	44 (25 %)
<u><b>6</b></u>	3260 (NH), 1651	44 (6 %)
<u><b>7</b></u>	1653	44 (100 %)
<u><b>10</b></u>	1692	44 (100 %)
<u><b>13</b></u>	1639	44 (100 %)

Bei allen Versuchen kann eine deutliche CO<sub>2</sub>-Aufnahme beobachtet werden. Die genaue Struktur der Komplexe konnte allerdings nicht aufgeklärt werden. Durch Metallwertbestimmung<sup>[26]</sup> konnte ein Verhältnis von Magnesium : Oxalamidin gleich 1 : 1 ermittelt werden. Danach ist wahrscheinlich das in Abb. 34 gezeigte Strukturelement bzw. die trinucleare Struktur vorhanden.

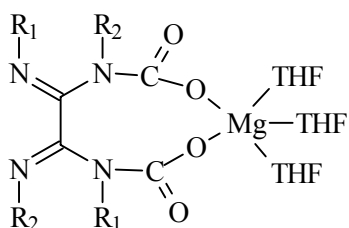


Abb. 34: Strukturvorschlag der Magnesium-Carbamatkomplexe

### 2.2.3. Umsetzungen mit Bis(methylallyl)magnesium

Bis(methylallyl)magnesium ist analog zu Diethylmagnesium darstellbar, indem zu Methylallylmagnesiumchlorid Dioxan zugetropft wird.

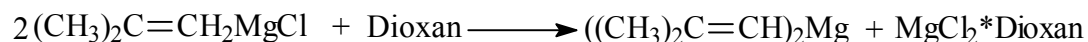


Abb. 35: Bildung des Bis(methylallyl)magnesium

Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde zu dieser Suspension eine Lösung von 0,5 Äquivalenten Oxalamidin in THF zugegeben. Nach dem Einengen und

Aufnahmen des Produktes in Toluol wurde vom Magnesiumhalogenid abfiltriert und CO<sub>2</sub> eingeleitet.

Tabelle 9: Untersuchungen zur CO<sub>2</sub>-Aufnahme zweier Mg-Allylkomplexe

Verbindung	IR- Bande (cm <sup>-1</sup> )	MS
<u>3</u>	1605	2 Substanzen; 1) 44 (10 %) 2) 44 (100 %)
<u>14</u>	1646	2 Substanzen; 1) 44 (20 %) 2) 44 (100 %)

Beide Reaktionen liefern aber keine einheitlichen Verbindungen, sodass die in Abb. 36 formulierten Strukturvorschläge lediglich als Diskussionsgrundlage aufzufassen sind.

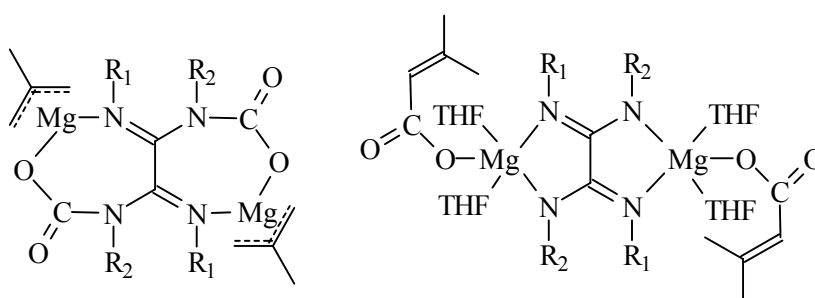


Abb. 36: Strukturvorschläge für Magnesium-Allylkomplexe

#### 2.2.4. Versuche zur CO<sub>2</sub>-Übertragung auf Acetophenon

Die CO<sub>2</sub>-Übertragung wurde nach der von *Knake* in unserer Arbeitsgruppe erprobten Methode durchgeführt<sup>[27]</sup>. Danach wurden 50 - 100 mg des jeweiligen Carbamatkomplexes in 2 ml DMF gelöst, mit 0,2 ml Acetophenon versetzt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Gemisch mittels HPLC untersucht. Dabei liegt die Retentionszeit der entstehenden Benzoylessigsäure bei 1,10 min und die von Acetophenon bei 2,00 min. Allerdings konnte bei keinem der hier dargestellten Komplexe eine CO<sub>2</sub>-Übertragung beobachtet werden.

## 2.3. Zinkkomplexe mit Oxalamidinen und Chinoxalinen als Brückenliganden

### 2.3.1. Synthese von Zink-Oxalamidinat-Zweikernkomplexen

Zu Zinkkomplexen mit Oxalamidinen als Brückenliganden gelangt man, indem im ersten Schritt das gewünschte Oxalamidin mit Diethylzink umgesetzt wird. Um die Bildung von Koordinationspolymeren zu vermeiden, ist auf das Verhältnis der eingesetzten Substrate zu achten. Es sollte so eingestellt werden, dass zunächst ein Äquivalent Oxalamidin mit zwei Äquivalenten Diethylzink zur Reaktion gebracht wird. Im zweiten Schritt der Synthese setzt man dann mit einer CH-aciden Verbindung (z. B. Acetylaceton) um, um die zweite Ethylgruppe am Zink zu substituieren (Abb. 37).

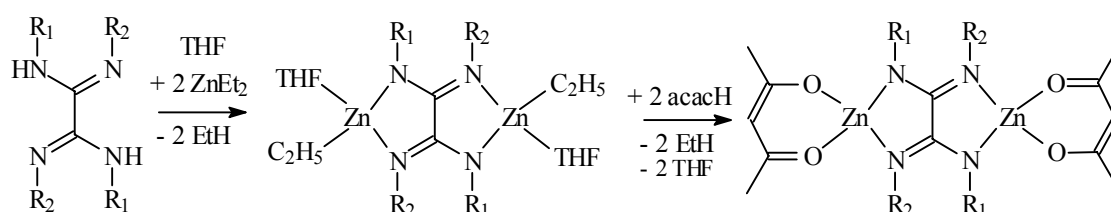


Abb. 37: Darstellung eines Zink-Zweikernkomplexes

Wesentlich eleganter ist jedoch das von *Döhler*<sup>[23]</sup> dargestellte Metallorganoreagens, das in folgender Reaktion synthetisiert wird: Im ersten Schritt wird ein Äquivalent ZnEt<sub>2</sub> mit einem Äquivalent Acetylaceton versetzt. Das führt zu einem dimeren Komplex, in dem die Zink-Acetylacetonat-Struktureinheit schon vorgebildet ist und der trotzdem noch reaktive Ethylgruppen enthält (Abb. 38). Wenn dieses Reagens mit Oxalamidin umgesetzt wird, lässt sich die Bildung von binuclearen Zinkkomplexen ohne Nebenreaktionen erreichen.

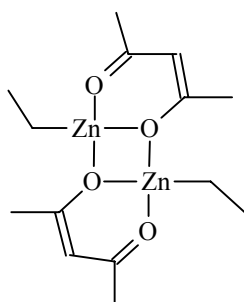


Abb. 38: Bis[acetylacetonato-ethyl-zink(II)]

Ähnlich glatt verlaufen die Reaktionen, wenn man anstelle von Acetylaceton ein Phenol als CH-acide Verbindung einsetzt. So wurde von *Caulton*<sup>[28]</sup> der tetramere (EtZnOAr)<sub>4</sub>-Komplex hergestellt. Auch nach 18-stündigem Erhitzen in Toluol wird mit überschüssigem Phenol die zweite Ethylgruppe nicht substituiert. Diese Verbindung ermöglicht also in einer einfachen Synthese den Zugang zu binuclearen Oxalamidinat-Zinkkomplexen (Abb. 39).

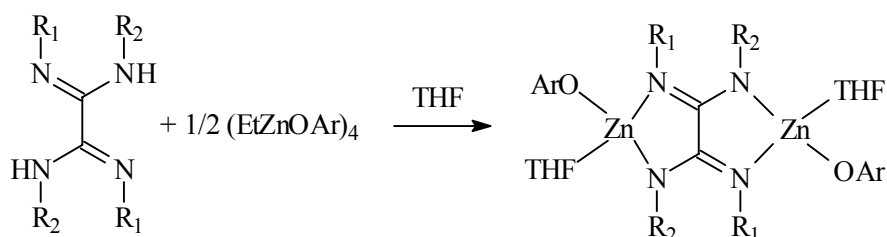


Abb. 39: Darstellung der Phenolatkomplexe

Aus der Vielzahl der zur Verfügung stehenden Phenole wurde aus zwei Gründen das 2,6-Diisopropylphenol ausgewählt. Zum einen kann man wegen der Diisopropylgruppierung gute Kristallisationseigenschaften der Komplexe erwarten, zum anderen ist durch den flüssigen Aggregatzustand des Phenols eine gute Abtrennung des verwendeten Überschusses durch einfaches Waschen mit Pentan bzw. Ether möglich.

Die Synthese wurde mit einer 1,1 M Diethylzink-Lsg. durchgeführt, die mit 10 ml THF verdünnt wurde. Dazu wurde ein Überschuss 2,6-Diisopropylphenol zugegeben. Unter Blasenbildung (Ethan) und Wärmeentwicklung wurde der oben erwähnte tetramere substituierte Phenolatkomplex (EtZnOAr)<sub>4</sub> gebildet. Nach 30 Minuten wurde die Ligandlösung in THF zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht stehengelassen, anschließend wurde eingedunstet und je nach der Löslichkeit des Komplexes wurde dieser mit Pentan oder Ether gewaschen. Es wurde jeweils das Lösungsmittel gewählt, in dem sich der Komplex als unlöslich erwies. Auf diese Weise wurden die Komplexe mit den Oxalamidinen **3**, **13**, **16**, **17** und **20** hergestellt. Ein Acetylacetonat-Zinkkomplex wurde lediglich vom Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** dargestellt, weil die Koordination von Acetylacetonat offensichtlich so stabil ist, dass die erwünschte katalytische Funktion inhibiert wird.



Alle synthetisierten Komplexe wurden als Katalysatoren der alternierenden Copolymerisation von  $\text{CO}_2$  und Cyclohexenoxid eingesetzt. Bevor die Ergebnisse dieser katalytischen Untersuchung diskutiert werden, soll zunächst der Stand der Literatur zusammenfassend dargestellt werden.

### 2.3.2. Zum Mechanismus der Copolymerisation

Die Copolymerisation verläuft nach folgender Gleichung:

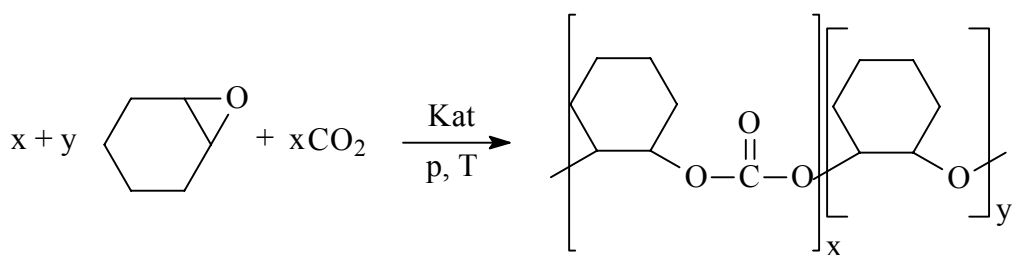


Abb. 40: Reaktionsgleichung der Copolymerisation

Das folgende Schema zeigt den Ablauf dieser Katalyse:

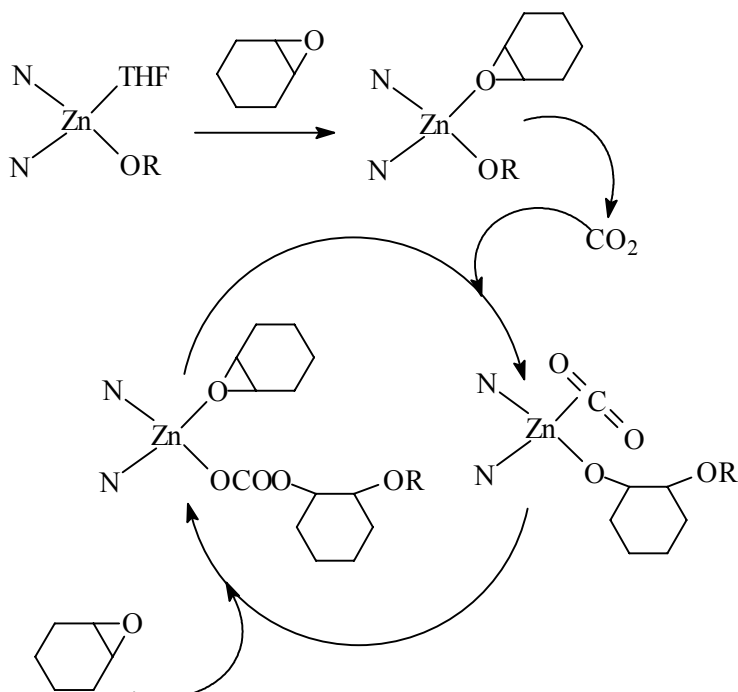


Abb. 41: Mechanismus der Copolymerisation

Den Mechanismus kann man sich so vorstellen, dass im ersten Schritt das leicht zu substituierende Lösungsmittelmolekül THF durch ein Cyclohexenoxid ausgetauscht wird. Dieses wird dann von einem CO<sub>2</sub>-Molekül verdrängt und insertiert dadurch in die Zink-Phenolat-Bindung. Im nächsten Schritt schiebt sich das vorkoordinierte CO<sub>2</sub> in die Zink-Cyclohexenoxid-Bindung ein und macht dadurch wieder Platz für ein neues Cyclohexenoxid zur Vorkoordination. Im Optimalfall verläuft der Einschub von Epoxid und CO<sub>2</sub> immer im Wechsel. Es kommt aber vor, dass in einem Katalysezyklus zweimal hintereinander ein Epoxid eingeschoben wird. Dadurch vermindert sich der Carbonatgehalt. Dieser Gehalt lässt sich durch die Aufnahme eines <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums bestimmen (siehe Punkt 2.3.5.).

### 2.3.3. Stand der Literatur

Die alternierende Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> ist seit etwa 45 Jahren bekannt. Erste bedeutende Arbeiten dazu lieferten *Inoue* [29,30] und *Tsuruta* [31] unter Verwendung des Systems Diethylzink/Wasser. Seitdem wurden verschiedene weitere Zinkkomplexe als Katalysatoren für die Copolymerisation vorgestellt [32,33]. Einige der aktivsten Zinkverbindungen für die Katalyse wurden von *Darensbourg* entwickelt:

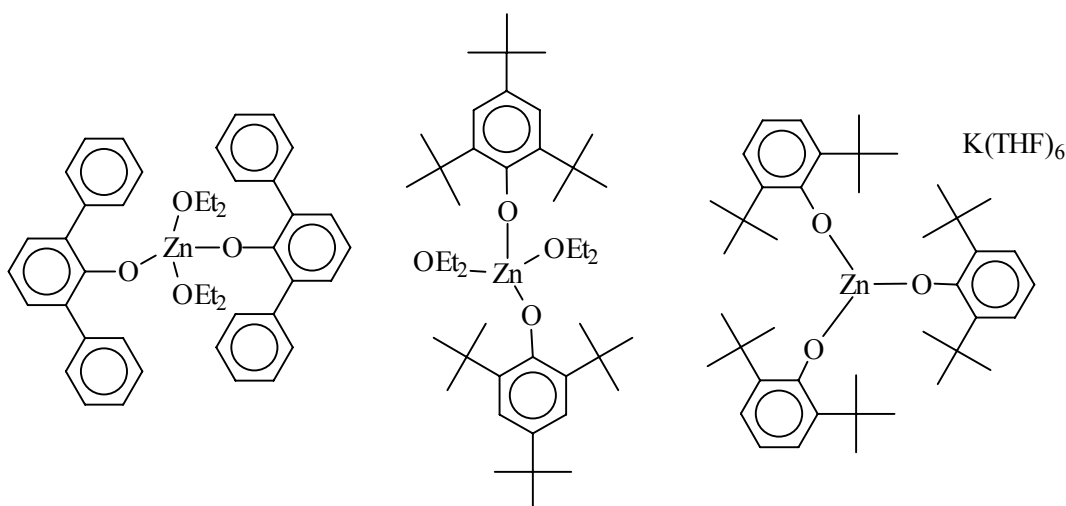


Abb. 42: Von *Darensbourg* verwendete Katalysatoren

So erreichte er mit der ersten hier dargestellten Substanz eine TON von 366 (g/g Zn) und eine CO<sub>2</sub>-Aufnahme von 91 % unter Verwendung von Cyclohexenoxid als

Epoxid<sup>[34]</sup>. Durch Substitution der Phenylreste in 2,6-Stellung durch Methylreste stieg die TON auf 1441<sup>[35]</sup>. Die zweite Verbindung ist so aktiv, dass schon vor der CO<sub>2</sub>-Zugabe eine Homopolymerisation des Epoxids stattfand<sup>[34]</sup>. Der dritte hier dargestellte trigonal planare Zink(II)-Komplex ist überraschenderweise nicht aktiv<sup>[36]</sup>.

Einen Durchbruch erzielte *Coates* mit seinen Katalysatoren, welche in nur zwei Stunden auch schon bei Raumtemperatur sehr hohe Umsatzzahlen erreichen. Die CO<sub>2</sub>-Gehalte der Polymere liegen bei über 90 %<sup>[37]</sup>.

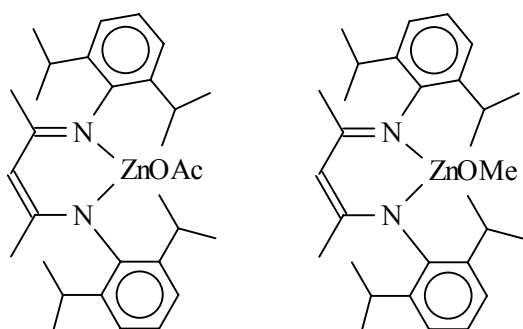


Abb. 43: Von *Coates* verwendete Katalysatoren

Es gibt aber auch zahlreiche andere Metalle außer Zink, die zur Copolymerisation von Epoxiden und CO<sub>2</sub> in der Lage sind<sup>[38-42]</sup>.

### 2.3.4. Erste Katalyseversuche mit den Zinkkomplexen **30** und **31**

Für die ersten Katalysen wurden folgende Verbindungen eingesetzt:

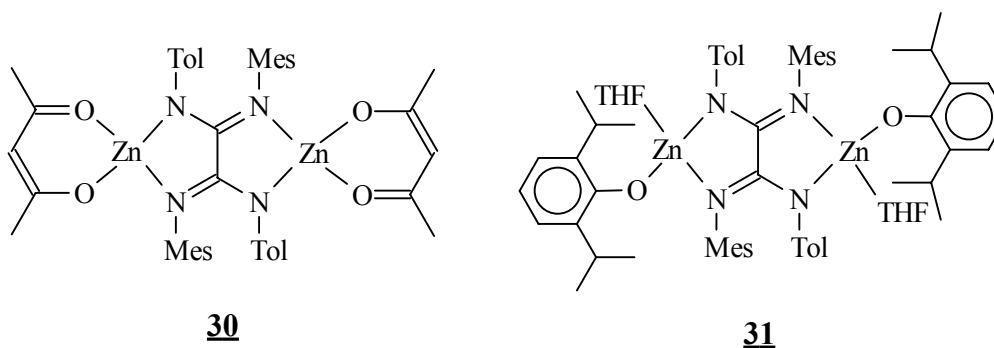


Abb. 44: Zink-Zweikernkomplexe mit Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3**

Die Katalysen wurden derart durchgeführt, dass etwa 80 - 120 mg der Zinkverbindung in einen Schlenk eingewogen und mit der 900-fachen Stoffmenge Cyclohexenoxid versetzt wurden. Viele der noch zu verwendenden Katalysatoren lösten sich vollständig in dem Epoxid. Die Lösung bzw. Suspension wurde in einen ausgeheizten und sekurierten 300 ml-Edelstahlautoklaven überführt und dieser wurde dann mit CO<sub>2</sub> befüllt (Flaschendruck, etwa 50 bar). Standardmäßig liefen diese Reaktionen 69 Stunden bei 80 °C.

Mit dem obigen Komplex **30** wurde keine Polymerisation erzielt. Das bedeutet, dass der zweizählige Chelatligand Acetylacetonat so fest am Zink haftet, dass dieser nicht vom Cyclohexenoxid verdrängt werden kann. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Acetylacetonatkomplexe synthetisiert. Mit der Verbindung **31** wurden vier Versuche unter verschiedenen Bedingungen gestartet.

*Tabelle 10: Katalyseergebnisse mit der Verbindung **31***

T [°C]	p[bar]	t[h]	M <sub>n</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	D	m <sub>polymer</sub> [g]	TON <sup>1</sup>	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
80	80	20	3,86	9,83	2,5	0,19	15	13,3	86,7	0,76
80	80	69	2,34	12,0	5,1	0,56	68	87	13	0,98
80	80	164	1,74	7,10	4,1	7,08	655	100	0	3,99
100	85	69	0,78	2,65	3,4	4,27	438	94	6	6,35

<sup>1</sup> berechnet in g<sub>Polymer</sub>/g<sub>Zink</sub>

Abhängig von den Reaktionsbedingungen ergeben sich unterschiedliche Ergebnisse. So ist die Umsatzzahl bei Standardbedingungen (69 h, 80 °C) sehr gering. Durch Erhöhung der Temperatur bzw. der Reaktionszeit lassen sich jedoch schon befriedigende Ergebnisse erzielen.

### **2.3.5. NMR-analytische Untersuchungen der Polymere**

Um den CO<sub>2</sub>-Gehalt der Polycarbonate zu bestimmen, wurden <sup>1</sup>H-NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub> aufgenommen. In Abb. 45 ist das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum eines Polymeren dargestellt:

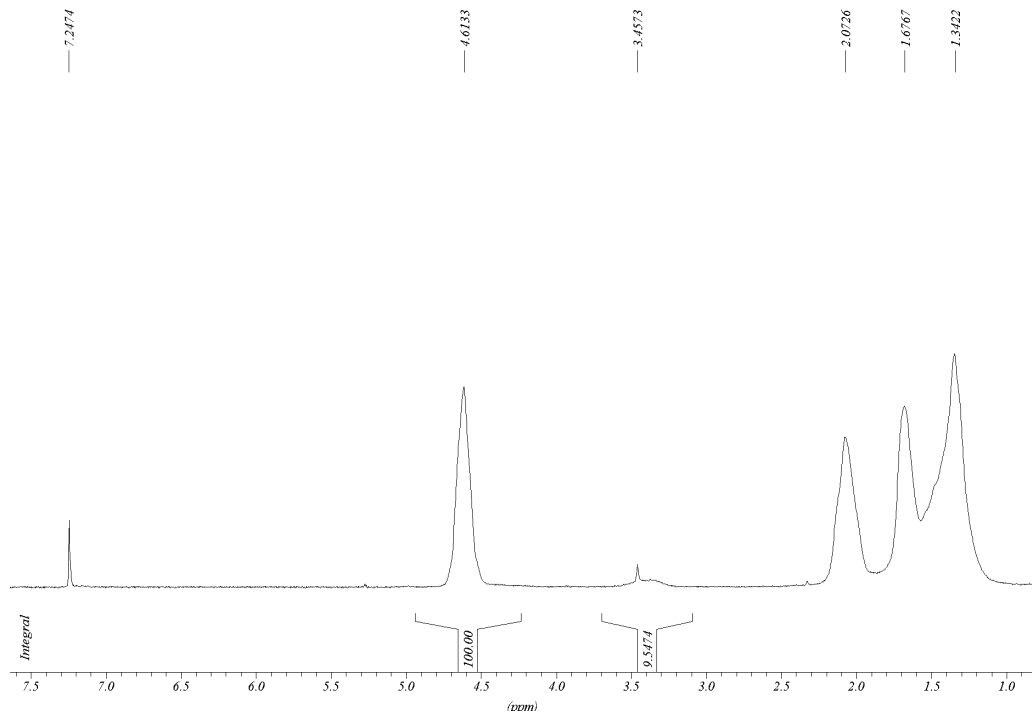


Abb. 45:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eines Polymeren ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)

Man erhält im Bereich von 1,30 - 2,10 ppm die  $\text{CH}_2$ -Signale des Cyclohexenoxids, während bei 3,45 ppm die CH-Gruppe benachbart der Etherbindung und bei 4,60 ppm die CH-Gruppe benachbart der Carbonatbindung (siehe Abb. 46) erscheint. Aus dem Verhältnis dieser beiden Signale zueinander ist der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Polymeren ermittelbar.

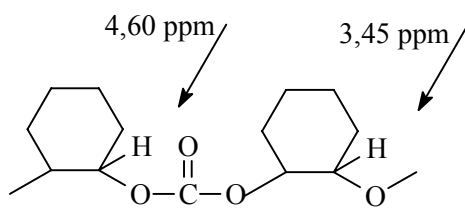


Abb. 46: Chemische Verschiebung der Methin-Protonen im Polymer

Aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum kann man die Taktizität des Polymeren ermitteln (Abb. 47):

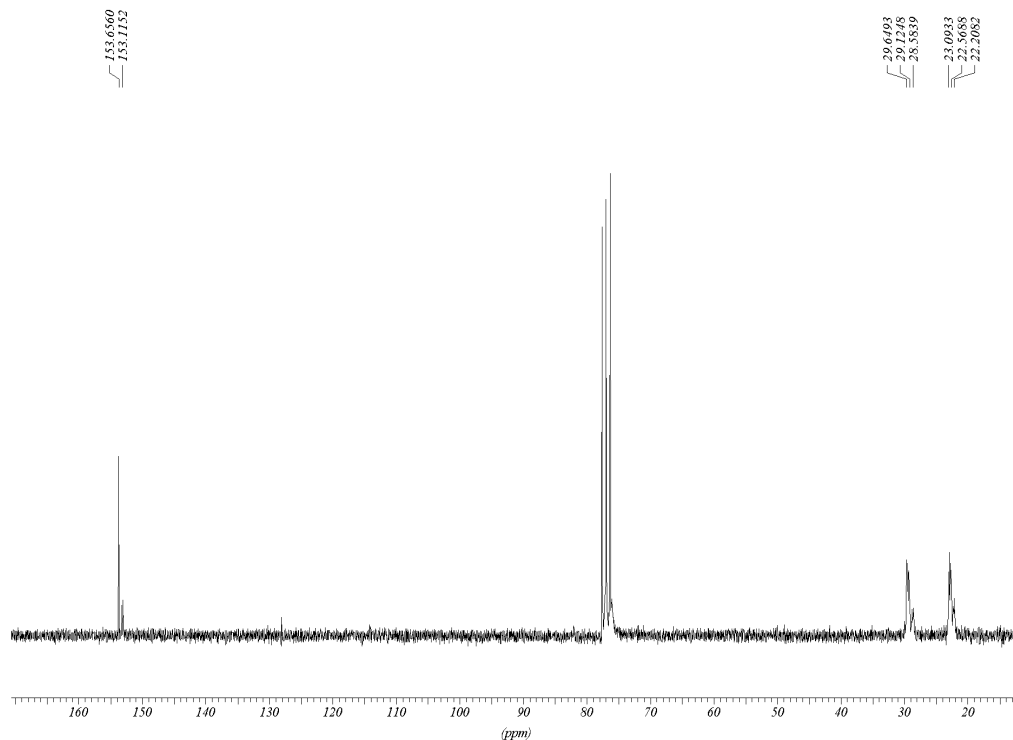


Abb. 47:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum eines Polymers ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz)

An dem im Verhältnis zum Signal bei 153,1 ppm großen Signal bei 153,7 ppm ist deutlich zu erkennen, dass die syndiotaktische Verknüpfung (Abb. 48) im Polymer überwiegt. Dies ist wegen der geringeren sterischen Beanspruchung auch einzusehen.

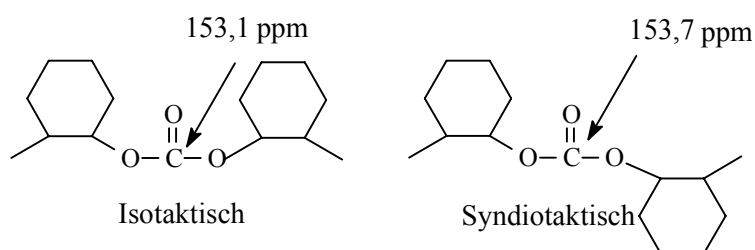
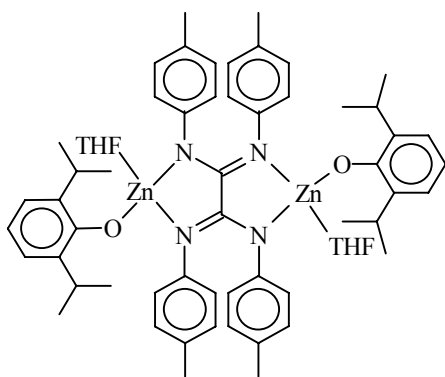


Abb. 48 : Verknüpfungsarten des Polymers

### 2.3.6. Weitere Katalysen mit Zinkkomplexen der Oxalamidinate

Um die TON von 68 unter Standardbedingungen (Tabelle 10) bei der Verwendung des binuclearen Phenolatkomplexes **31** des Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidins **3** zu erhöhen, wurde der Katalysator verändert. So wurde der sterisch anspruchsvolle Mesitylrest im Liganden durch einen p-Tolylrest ersetzt (Abb. 49).



**32**

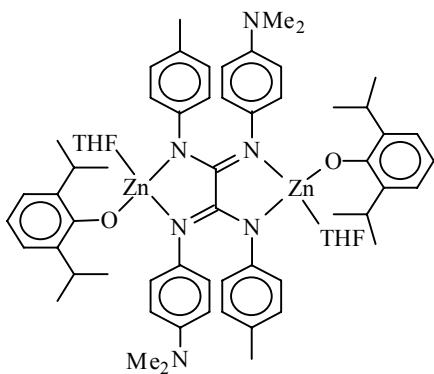
Abb. 49: Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofuran-zink(II)]

Tabelle 11: Katalysergebnisse mit der Verbindung **32**

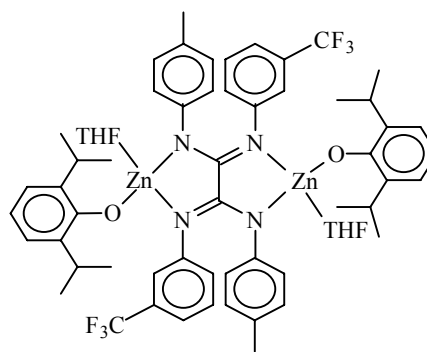
T [°C]	p[bar]	t[h]	M <sub>n</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	D	m <sub>polymer</sub> [g]	TON	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
80	80	20	2,32	15,60	6,7	0,23	19	89,1	10,9	0,96
80	80	69	1,37	7,80	5,7	3,67	268	91,5	8,5	3,89
100	80	69	1,12	4,66	4,2	4,54	379	93	7	5,49

Deutlich ist jetzt eine Aktivitätserhöhung zu erkennen. Anscheinend wird durch die Mesitylgruppen im Komplex **31** das Zink so abgeschirmt, dass der Angriff des Cyclohexenoxids erschwert ist.

Um einen möglichen elektronischen Einfluss nachzuweisen, wurden die Katalysatoren dahingehend modifiziert, dass in einem Fall eine Dimethylaminogruppe und im anderen Fall eine Trifluormethylgruppe eingeführt wurde (Abb. 50).



**34**



**35**

Abb. 50: Elektronisch modifizierte Katalysatoren

Tabelle 12: Katalyseergebnisse mit den Verbindungen **34** und **35**

Kat	T [°C]	p [bar]	t [h]	M <sub>n</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	D	m <sub>Polymer</sub> [g]	TON	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
<b>34</b>	80	64	69	1,78	14,5	8,2	2,17	168	94,7	5,3	2,44
<b>34</b>	100	75	69	0,86	4,30	5,0	3,28	280	91,4	8,6	4,07
<b>35</b>	80	80	69	1,79	15,1	8,4	7,62	276	82,0	18,0	4,05

Anhand der Katalyseergebnisse (Tabelle 12) lässt sich kein signifikanter Einfluss der Elektronendonoren bzw. -akzeptoren auf die katalytische Aktivität beobachten. Offenbar sind die Substituenten zu weit vom katalytischen Zentrum entfernt, um einen merklichen Effekt zu bewirken.

Ein anderer interessanter Komplex ist der des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins **13**. Aus den NMR-Spektren ist nicht ersichtlich, ob der Ethylpyridinarm mit seinem Stickstoff am Zink koordiniert oder nicht. Es ist auch möglich, dass in Lösung mehrere Isomere vorliegen (Abb. 51). Dieses Problem konnte durch die Ermittlung der Katalyseaktivität von **33** eindeutig geklärt werden.

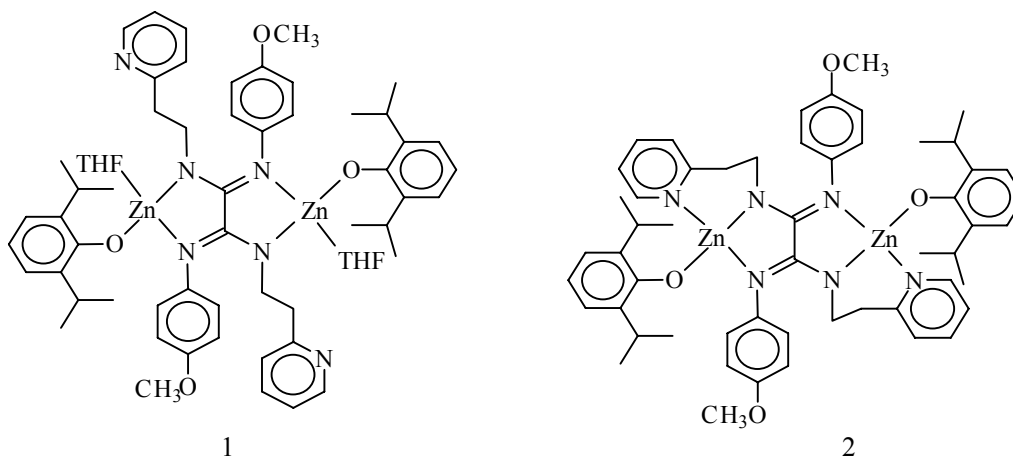


Abb. 51: Mögliche Strukturisomere der Verbindung **33**

Da dieser Komplex überhaupt keine katalytische Aktivität zeigt, kann die Struktur der Verbindung **33** wie im zweiten Strukturvorschlag (Abb.51) aufgezeigt angenommen werden. Die Koordinationsstelle am Zink, die durch das Ethylpyridin besetzt ist, ist während der Katalyse für das Cyclohexenoxid bzw. CO<sub>2</sub> nicht mehr vakant. Eine Vorkoordination der Substrate kann somit nicht mehr erfolgen.



Ein anderer Beleg für diese Struktur ist die Tatsache, dass der Molpeak für **33** im Massenspektrum identifiziert werden konnte (Abb. 52). Von allen anderen Zink-Phenolat-Komplexen war dies aufgrund der Instabilität der Komplexe unmöglich.

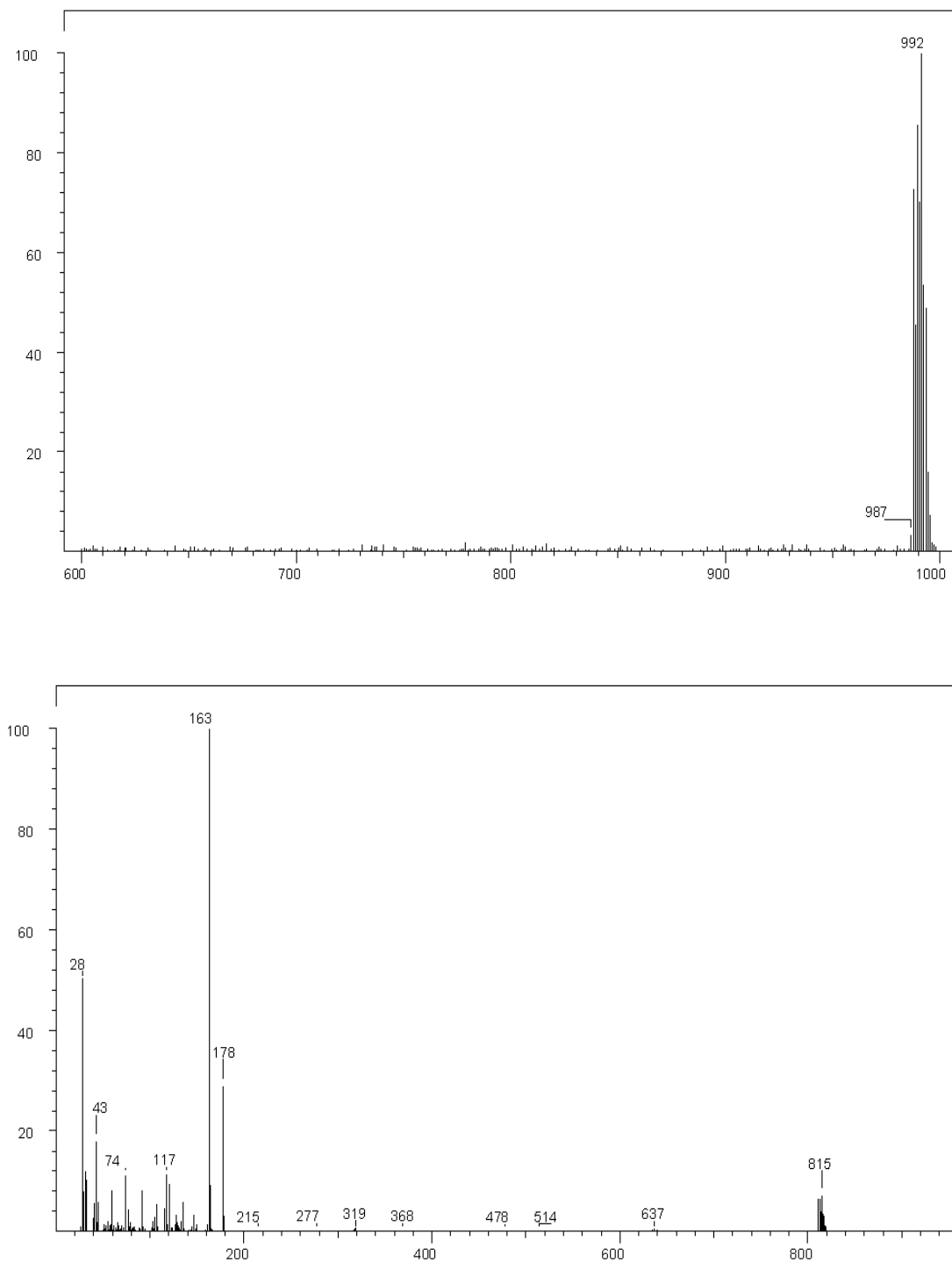


Abb. 52: Massenspektren (CI + EI) des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)]

### 2.3.7. Ersatz des 2,6-Diisopropylphenols durch Alkohole

Aufgrund der sterischen Abschirmung der Zink-Sauerstoff-Bindung durch die sperrigen Diisopropylgruppen in den ortho-Positionen des Phenylsubstituenten ist möglicherweise der Einschub des ersten Cyclohexenoxidmoleküls in die Zn-O-Bindung kinetisch behindert. Um die Reaktionsgeschwindigkeit der katalytischen Reaktion zu erhöhen, wurden deshalb andere, weniger sperrige Alkoholate als Liganden anstelle des 2,6-Diisopropylphenols verwendet.

Die Darstellung der Komplexe erfolgt durch eine doppelte Deprotonierung des Oxalamidins mit Diethylzink und anschließendem Umsatz mit einem Alkohol (Abb. 53).

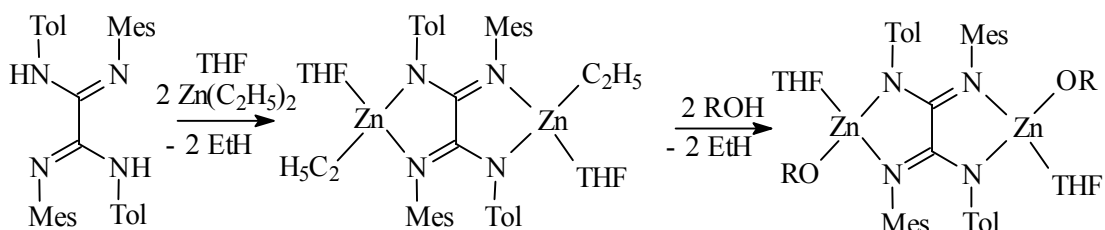


Abb. 53: Darstellung der Zink-Alkoholat-Komplexe

Folgende Umsetzungen wurden durchgeführt:

Reaktion des Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidins **3** mit Diethylzink und

- Methanol in Tetrahydrofuran
- Isopropanol in Tetrahydrofuran
- Isopropanol in 2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran
- 2,4-Dimethyl-3-propanol in Tetrahydrofuran
- 2,4-Dimethyl-3-propanol in 2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran

Alle Reaktionen führten jedoch zu polymeren Produkten, die laut Elementaranalyse folgende Zusammensetzung aufweisen (Abb. 54):

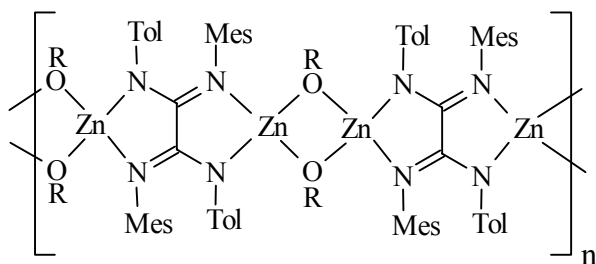


Abb. 54: Polymerbildung mit Methanol, Isopropanol, 2,4-Dimethyl-3-propanol, Diethylzink und Oxalamidin

Während die Koordinationspolymerisation mit Methanol sehr schnell verlief und nach nur 10 min beendet war, war die Reaktionsgeschwindigkeit bei Verwendung von 2,4-Dimethyl-3-propanol in 2,5-Dimethyl-tetrahydrofuran sehr viel geringer. Die Reaktion nahm ca. 24 h in Anspruch. Durch Erhitzen der Polymere in Pyridin konnte eine Aufspaltung in lösliche niedermolekulare Komplexe nicht erreicht werden, sodass auf Katalyseversuche mit diesen Verbindungen verzichtet wurde.

Um die Koordinationspolymerisation zu verhindern, wurden daher auch modifizierte Liganden eingesetzt, in denen lediglich eine Koordinationssphäre des Oxalamidins für eine Komplexbildung zur Verfügung stand, während die andere in einen Chinoxalining umgewandelt wurde, dessen Stickstoffatome wenig wirkungsvolle Brückenliganden sein sollten.

### 2.3.8. Chinoxalin-Zink-Komplexe zur Copolymerisation

Die Darstellung der Zinkkomplexe der Chinoxaline erfolgt analog zur Komplexbildung mit Oxalamidinen (Abb. 55).

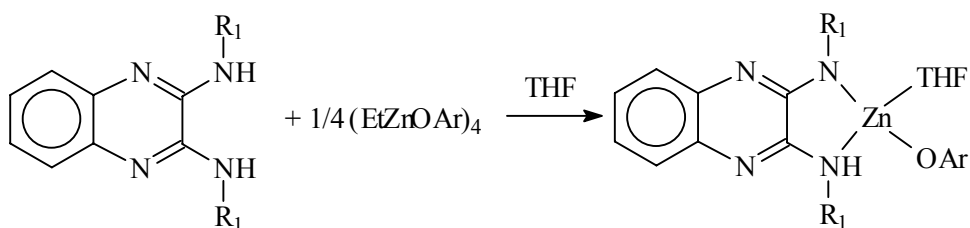


Abb. 55: Synthese der Chinoxalin-Zink-Komplexe

Die Umsetzung mit Diethylzink und Methanol lieferte allerdings einen Komplex, der aus zwei Chinoxalinliganden und einem Zink bestand (Abb. 56).

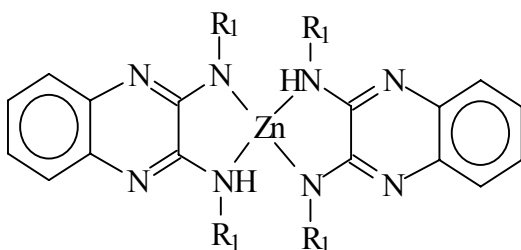


Abb. 56: Reaktionsprodukt aus Chinoxalin,  $\text{ZnEt}_2$  und Methanol

Von allen unter Kapitel 2.1.1. aufgezeigten Chinoxalinliganden wurden die Zink-Phenolat-Komplexe gemäß Abb. 55 dargestellt. Dabei ergaben sich bei zwei Liganden Besonderheiten: Im Falle des 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalins **22** konnte kein einheitlicher Zinkkomplex isoliert werden. Es entstand ein Gemisch aus der gewünschten Phenolatverbindung und aus dem in Abb. 56 gezeigten 1 : 2-Komplex. Das lässt sich aus den Spektren des Reaktionsproduktes schlussfolgern: Im Massenspektrum ist der Molpeak von 742 der oben gezeigten Verbindung zu sehen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ist die Diisopropylgruppierung durch das Dublett bei 1,20 ppm und das Septett bei 3,30 ppm zu erkennen. Das Verhältnis der Diisopropylprotonen zu den Tolyprotonen beträgt 0,44 : 1. Im Falle der reinen Phenolatverbindung müsste dieses Verhältnis 2 : 1 betragen. Demzufolge liegt hier ein Gemisch vor, bestehend aus einem Teil der Phenolatverbindung und 1,75 Teilen der Bis-Chinoxalinat-Zink-Verbindung. Durch übliche organische Lösungsmittel wie THF, Ether, Pentan und Toluol ließ sich das Gemisch nicht trennen, sodass auf weitere Untersuchungen verzichtet wurde.

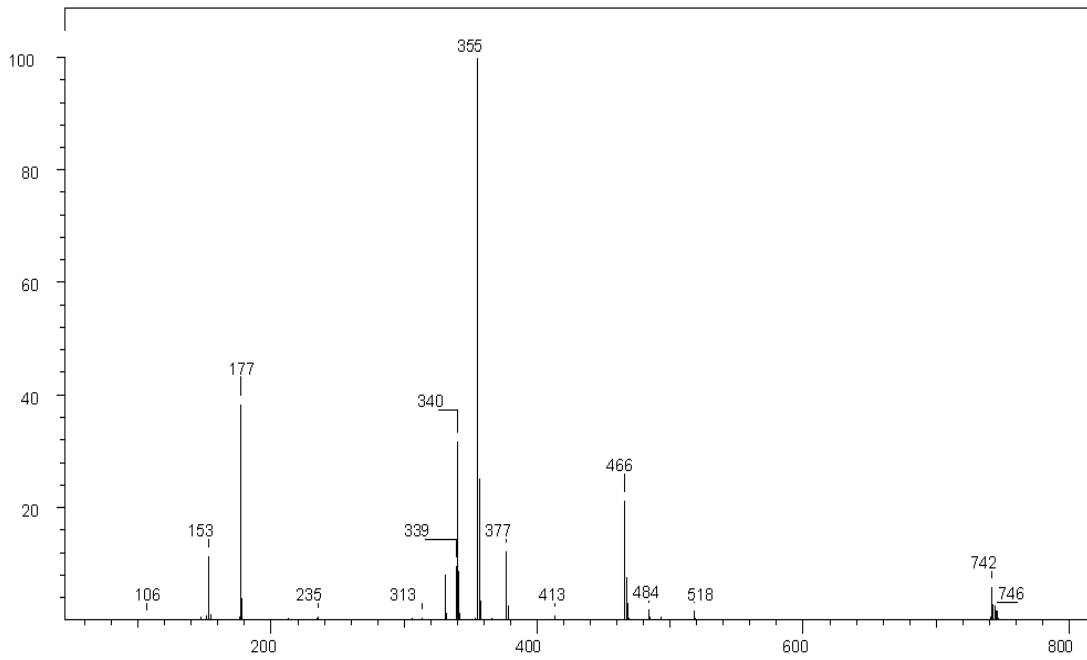


Abb. 57: Massenspektrum (CI) der Bis-Chinoxalinat-Zink-Verbindung

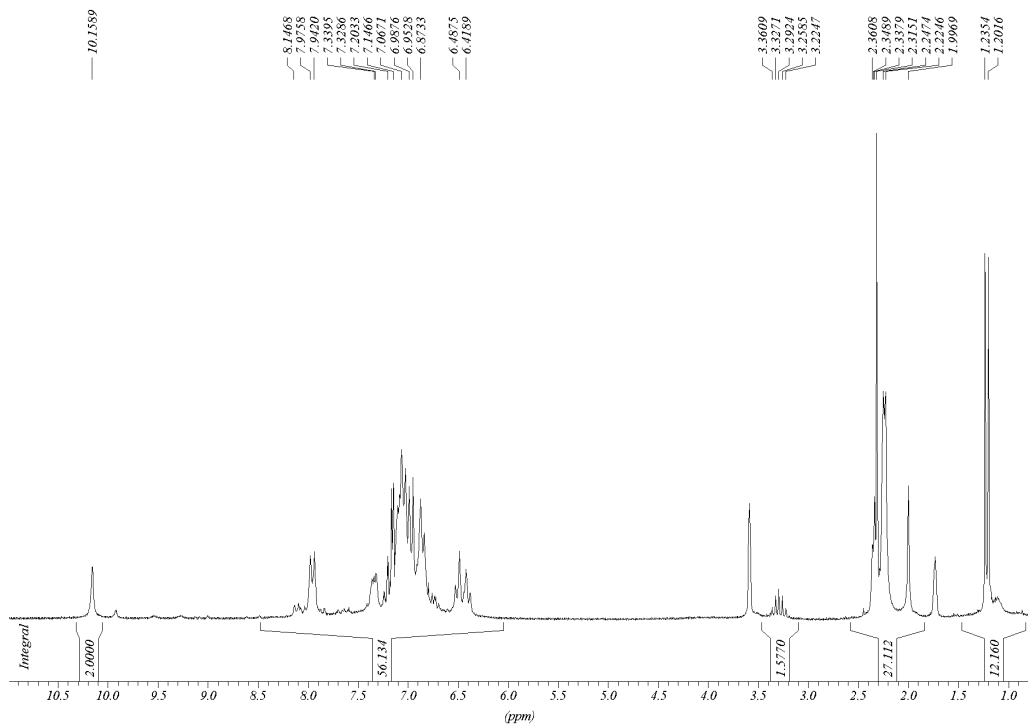


Abb. 58: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Stoffgemisches aus Phenolatverbindung und Bis-Chinoxalinat-Zink-Verbindung (THF-D8, 200 MHz)

Eine andere Besonderheit trat im Falle des 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydrochinoxalins **24** auf. Die Darstellung des Zinkkomplexes erfolgte in üblicher Weise mit einem Überschuss an 2,6-Diisopropylphenol. Der entstandene Komplex wurde aus Ether bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Abb. 59 zeigt die Molekülstruktur der kristallinen Substanz nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse.

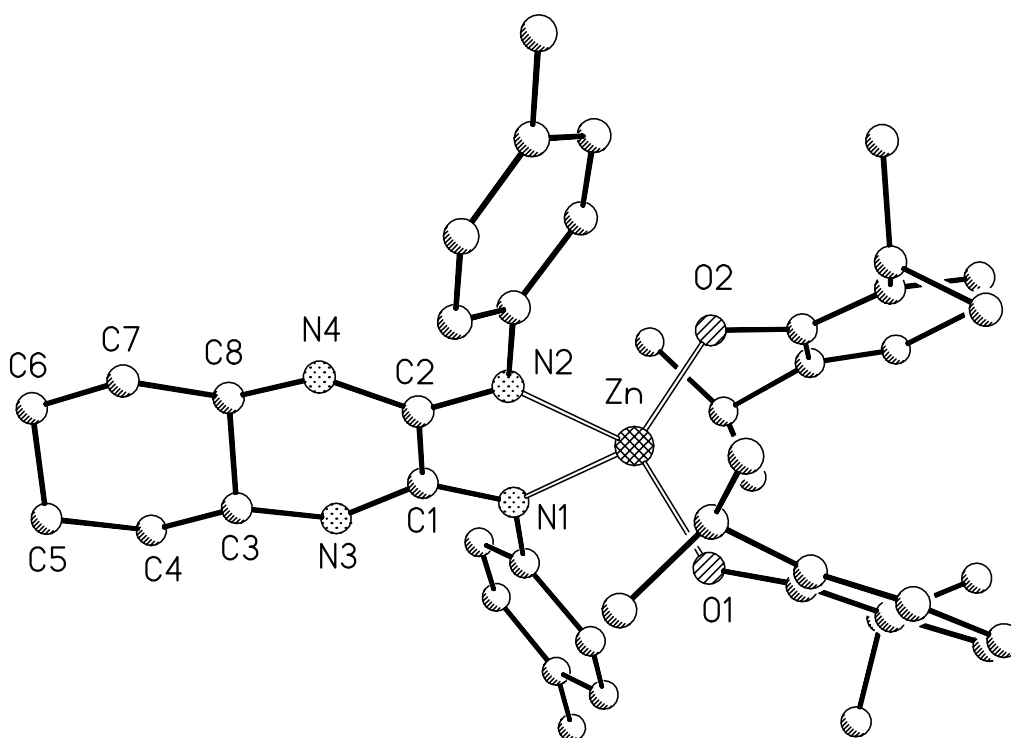


Abb. 59: Molekülstruktur von (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II) **38**

Danach ist überraschenderweise das Zink-Zentrum tetraedrisch von zwei Phenolatliganden und einem Chinoxalin umgeben. Letzteres fungiert als Neutralligand und koordiniert in der 1,2-Diiminform am Zink-Zentralatom. Der mögliche Reaktionsablauf ist in Abb. 60 wiedergegeben. Zunächst dürfte ein Zwischenkomplex mit einer intakten Ethyl-Zink-Bindung gebildet werden, der in einem Folgeschritt mit überschüssigem Phenol unter Bildung des Bis-Phenolat-Komplexes reagiert.

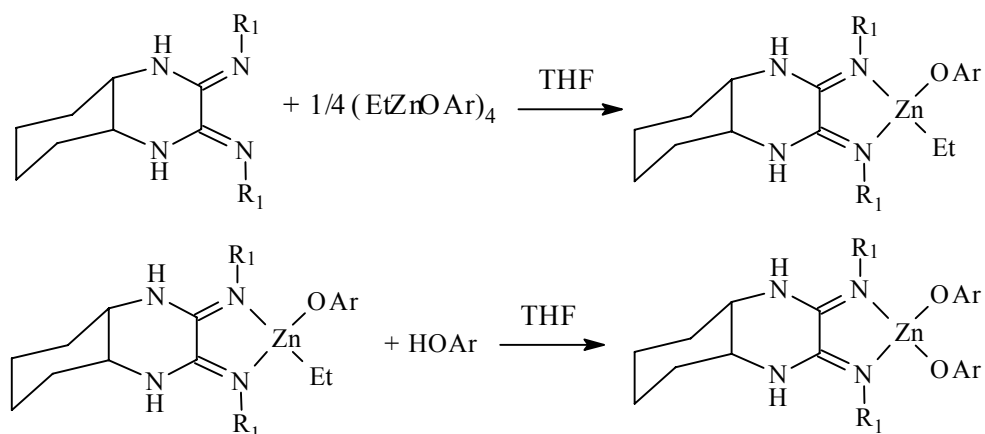


Abb. 60: Postulierter Ablauf der Komplexbildung

Die unten stehende Tabelle 13 zeigt die wichtigsten Bindungsabstände und –winkel:

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) und –winkel (°) von **38**

C1-N1	1,304 (5)	N3-C1-N1	127,0 (4)
C1-N3	1,331 (5)	N3-C1-C2	117,9 (4)
C2-N2	1,284 (5)	N2-Zn-O2	105,84 (14)
C2-N4	1,355 (6)	N1-Zn-O1	103,27 (13)
N1-Zn	2,063 (3)	N1-Zn-N2	79,66 (14)
N2-Zn	2,066 (3)	O1-Zn-O2	118,12 (14)
O1-Zn	1,880 (3)	N3-C3-C8-N4	-55,7
O2-Zn	1,891 (3)		

Trotz der eindeutigen Lokalisierung der Wasserstoffatome am N3 und N4 entsprechen die Bindungen C1-N3 und C2-N4 nicht ganz einer Einfachbindung. Sie sind zwar leicht gegenüber der C1-N1- und der C2-N2- Bindung aufgeweitet aber sie besitzen noch zu einem gewissen Anteil Doppelbindungscharakter.

Die Stickstoffatome N3 und N4 sind am Cyclohexylring cisoid gebunden. Dies beweist der leicht verdrillte Torsionswinkel von  $-55,7^\circ$ . Da der Chinoxalinligand als cis/trans-Gemisch vorliegt, besteht die Möglichkeit, dass in Lösung auch der trans-Komplex vorliegt.

Durch den Einsatz von ZnEt<sub>2</sub> und HOAr exakt im Molverhältnis 1,0 : 1,0 konnte der Komplex **39** mit dem einfach deprotonierten Liganden dargestellt werden.

Beim Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **38** und **39** sieht man deutliche Unterschiede (Abb. 61+62).

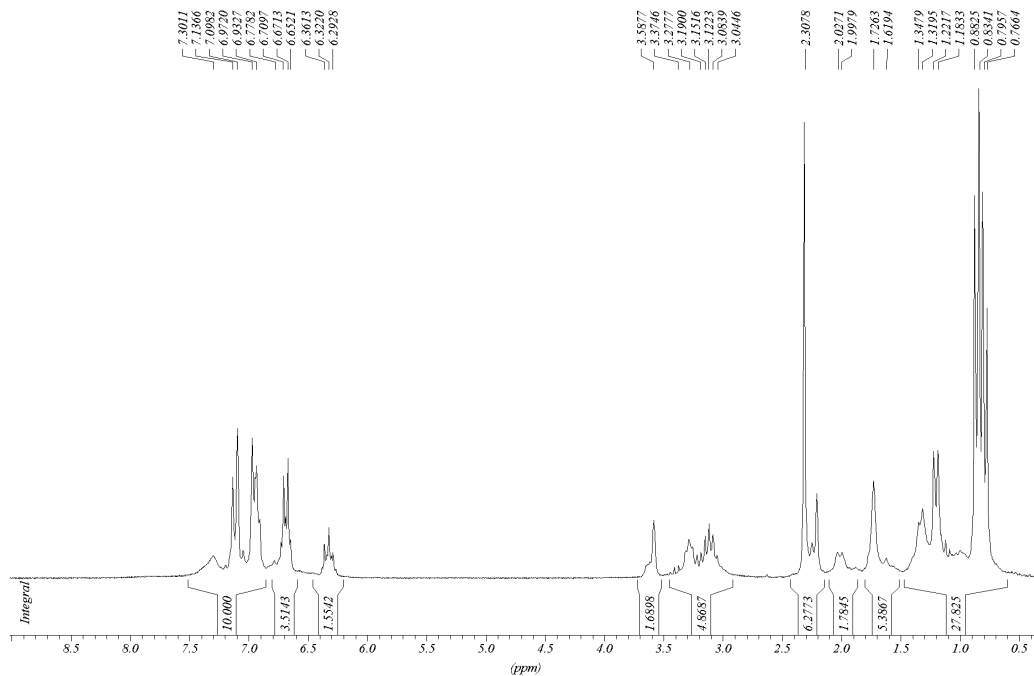


Abb. 61:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** (THF-D8, 200 MHz)

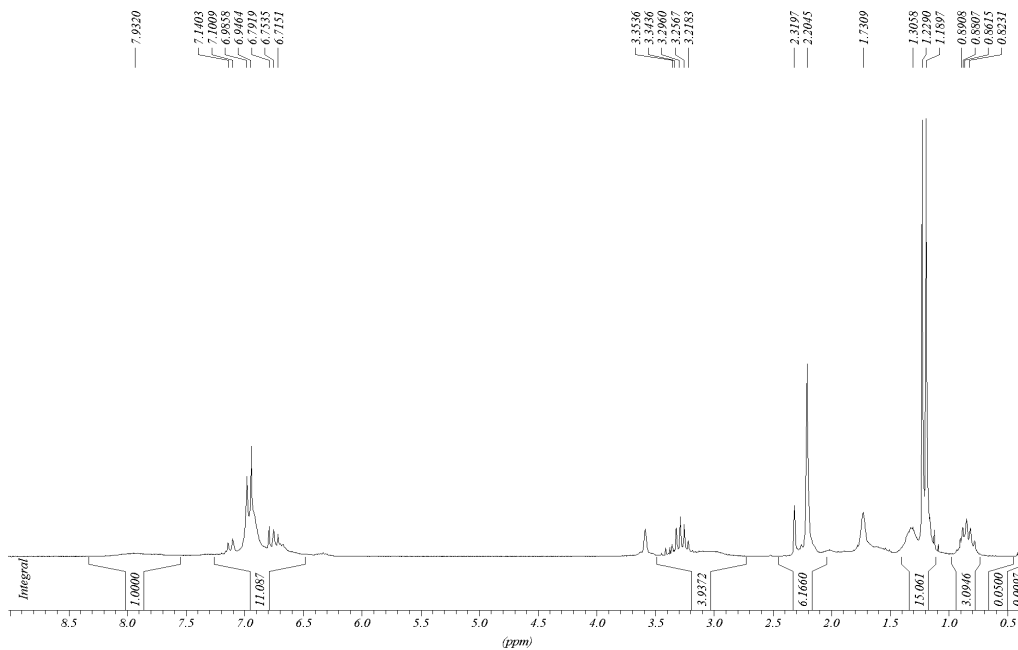


Abb. 62:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **38** (THF-D8, 200 MHz)



Eindeutig ist in der Abbildung 61 das Vorhandensein eines doppelten Signalsatzes für die 2,6-Diisopropylgruppierung zu erkennen, während in Abbildung 62 nur ein Dublett bei 1,1 ppm zu sehen ist. Die Integration des Aromatenbereiches ergibt bei Verbindung **37** 14 Protonen, bei Verbindung **38** hingegen nur 11 Protonen.

Auch die Elementaranalysen unterscheiden sich, wie Tabelle 14 zeigt:

Tabelle 14: Elementaranalysen der Komplexe **38** und **39**

Komplex <b>38</b>		Komplex <b>39</b>	
ber.	gef.	ber.	gef.
C: 72,09 %	C: 70,63 %	C: 69,13 %	C: 70,35 %
H: 7,89 %	H: 8,03 %	H: 7,63 %	H: 7,83 %
N: 7,31%	N: 7,29 %	N: 8,49 %	N: 8,26 %

Folgende Komplexe wurden zur Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit CO<sub>2</sub> verwendet (Abb. 63):

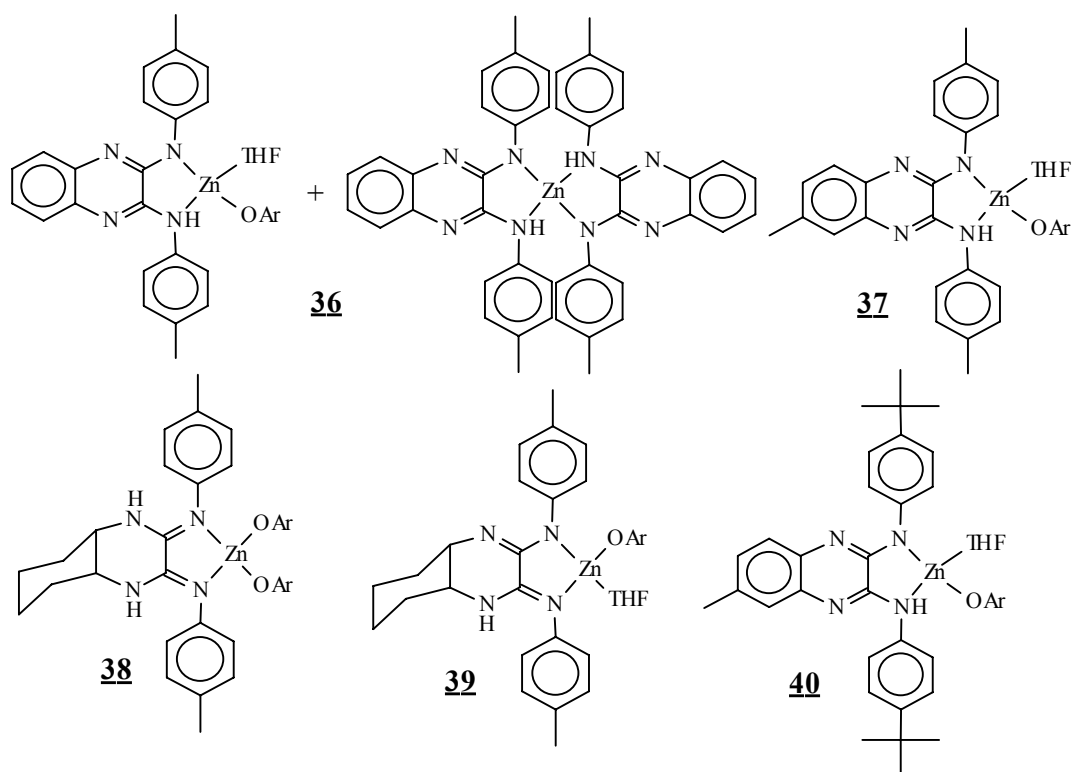


Abb. 63: Zur Copolymerisation verwendete Katalysatoren

Tabelle 15: Katalyseergebnisse mit den Verbindungen **36** - **40**

Kat	T [°C]	p [bar]	t [h]	M <sub>n</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	D	m <sub>Polymer</sub> [g]	TON	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
<b>36</b>	80	85	69	2,00	31,4	15,7	7,88	761	96,3	3,7	11,0
<b>36</b>	100	100	20	1,88	8,47	4,5	0,7	88	86,8	13,2	4,4
<b>36</b>	100	90	69	1,64	6,89	4,2	8,5	785	94,7	5,3	11,4
<b>37</b>	80	80	69	1,61	10,7	6,6	2,78	357	91,1	8,9	5,2
<b>38</b>	80	80	69	1,36	6,22	4,6	7,35	740	96,5	3,5	10,7
<b>39</b>	80	85	69	1,53	8,05	5,3	3,37	538	95,5	4,5	7,8
<b>40</b>	80	80	69	2,90	18,7	6,5	3,0	455	93,6	6,4	6,6

Aus Tabelle 15 ist zu entnehmen, dass Zinkkomplexe mit Chinoxalinliganden sehr aktive Copolymerisationskatalysatoren sind, obwohl nur ein Zink-Zentrum pro Molekül vorhanden ist, während bei den Oxalamidinat-Komplexen zwei katalytisch aktive Zentren verfügbar sind. Während sich bei den Oxalamidinat-Komplexen eine Temperaturerhöhung stark in einer Steigerung der Polymerausbeute bemerkbar macht, ist dies bei den Chinoxalin-Komplexen offenbar nicht der Fall. Vermutlich läuft der erste Schritt (der Einschub des Cyclohexenoxids in die Zink-Phenolat-Bindung) bei den Chinoxalinen schneller ab als bei den Oxalamidinat-Komplexen und muss nicht durch eine Temperaturerhöhung beschleunigt werden. Als aktivste Katalysatoren erweisen sich (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II) **38** und das Stoffgemisch **36**, wobei nicht geklärt wurde, welcher der beiden Komplexe im Gemisch der aktive Katalysator ist, oder ob beide vergleichbar zur Polymerisation beitragen.

Bei allen unter Standardbedingungen (80 °C, 69 h) durchgeführten Katalysen liegt der CO<sub>2</sub>-Gehalt im Polymer über 90 %. Zusammen mit den hohen Umsatzzahlen von über 700 (die maximal erreichbare liegt bei 900) ist das im Hinblick auf Selektivität und Aktivität ein gutes Resultat. Die Ergebnisse sind mit den von *Darensbourg* erhaltenen vergleichbar.

### 2.3.9. Verwandte Liganden zur Komplexierung mit Zink(II) und Katalyseeigenschaften der gebildeten Komplexe bei der Copolymerisation

Im Rahmen seiner Dissertation wurden von Müller<sup>[43]</sup> u. a. die in Abb. 64 wiedergegebenen Liganden synthetisiert:

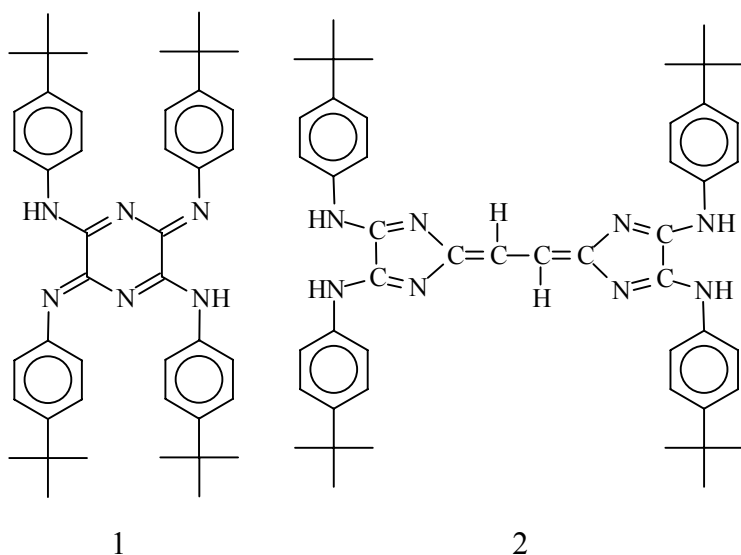


Abb. 64: Liganden

Der Ligand 1 (Abb. 64) enthält zwei durch einen Sechsringsheterocyclus getrennte Amin-/Imin-Typ-Chelatliganden. Dieser ist daher relativ eng mit den Oxalamidinen verwandt, welche die gleichen Koordinationssphären aufweisen. Unterschiedlich sind aber sicherlich die elektronischen Eigenschaften, die durch diesen zusätzlichen, zwei Stickstoff-Atome enthaltenden Heterocyclus modifiziert werden. Daher sollten auch die Ligand- und die Steuereigenschaften bei katalytischen Reaktionen unterschiedlich sein. Bei der Synthese des Phenolato-Zink-Komplexes mit Ligand 1 (Abb. 64) wurde ein Produkt aus THF isoliert, welches schwerlöslich war und daher sehr wahrscheinlich als Koordinationspolymeres zu betrachten ist. Es zeigt, wie Tabelle 14 aufweist, nur eine geringe katalytische Aktivität.

Auch die Struktur des Zinkkomplexes mit dem vinylogenen Tetraazafulvalen (Ligand 2, Abb. 64) konnte nicht geklärt werden, da auch in diesem Fall eine kristalline Verbindung nicht isolierbar war. Die Testung der katalytischen Aktivität ergab, dass diese Verbindung eine mittlere Aktivität besitzt (Tab. 16), wenn sie mit den anderen in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren verglichen wird.

Tabelle 16: Katalyseergebnisse der Zinkkomplexe von 1 und 2

Kat	T [°C]	p [bar]	t [h]	M <sub>n</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	M <sub>w</sub> *10 <sup>4</sup> [g/mol]	D	m <sub>Polymer</sub> [g]	TON	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
1	80	85	69	2,08	10,8	5,2	1,26	97	89,9	10,1	1,4
2	80	80	69	2,86	30,7	10,7	3,15	383	91,4	8,6	5,5

Als weiterer Ligand wurde die Chinoxalinverbindung **26** eingesetzt, die von *Hampel*<sup>[44]</sup> synthetisiert worden war (Abb. 65).

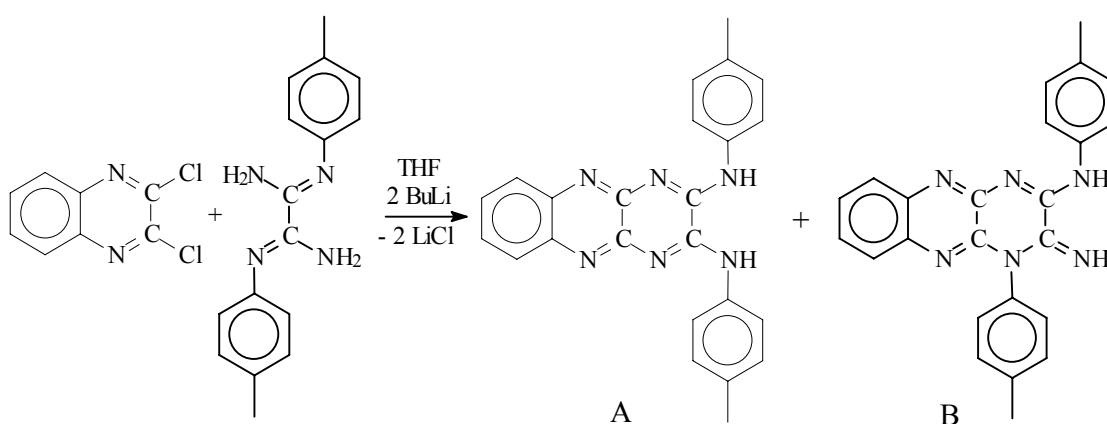


Abb. 65: Synthese von 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin **26** (*Hampel*<sup>[44]</sup>)

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[44]</sup> deutet darauf hin, dass in Lösung wahrscheinlich das Produkt mit einer endständigen Imingruppe vorhanden ist. Die Kristallisation aus Aceton lieferte Einkristalle, die röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnten. Abb. 66 zeigt die Molekülstruktur aus der hervorgeht, dass tatsächlich im festen Zustand die Struktur B vorliegt.

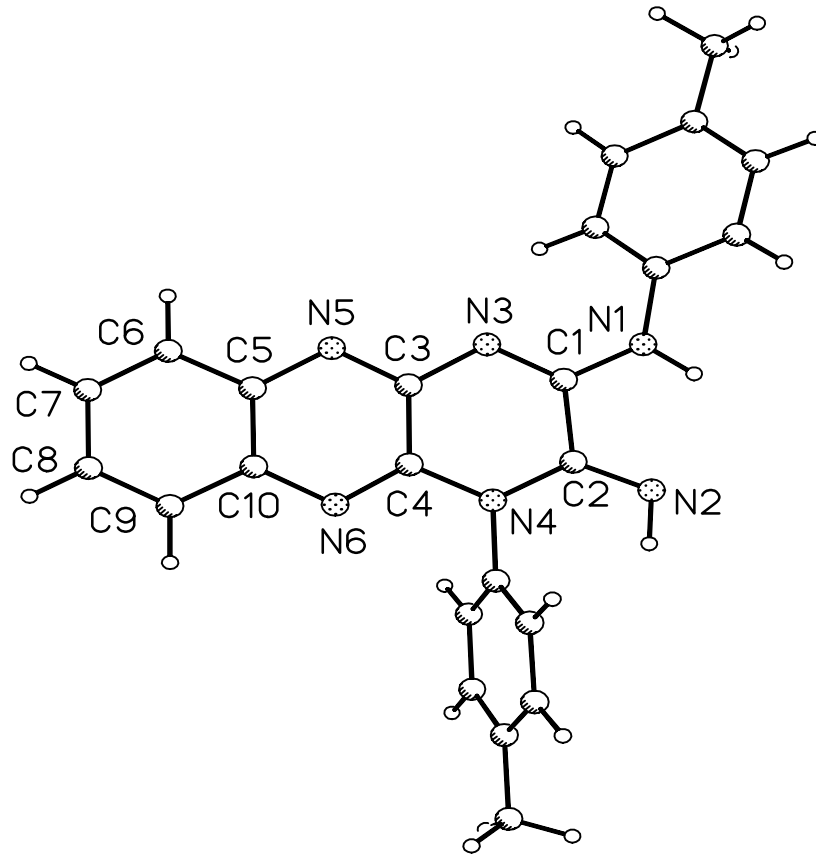


Abb. 66: Molekülstruktur des 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino-[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin **26**

Die Molekülstruktur unterscheidet sich von der Festkörperstruktur des Bis(tolyl)-bis(dihydro)-oxalamidins welche zeigt, dass von den beiden prototropen Formen A' bzw. B' (Abb. 67) das Tautomer A' auskristallisiert<sup>[43]</sup>.

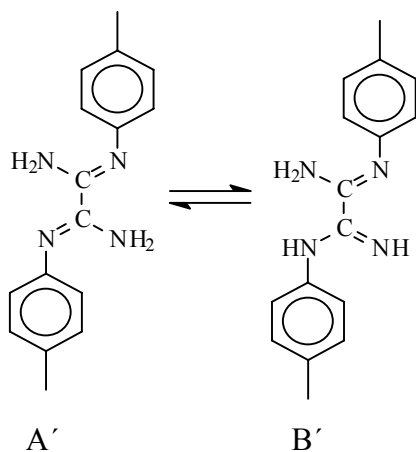


Abb. 67: Zwei prototrope Formen des Bis(p-tolyl)-bis(dihydro)-oxalamidins

Der Ligand 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino-[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin **26** stabilisiert seine endständige Iminbindung im Kristallverband über eine doppelte Wasserstoffbrücke, sodass er ein Dimer bildet, wie Abb. 68 ausweist.

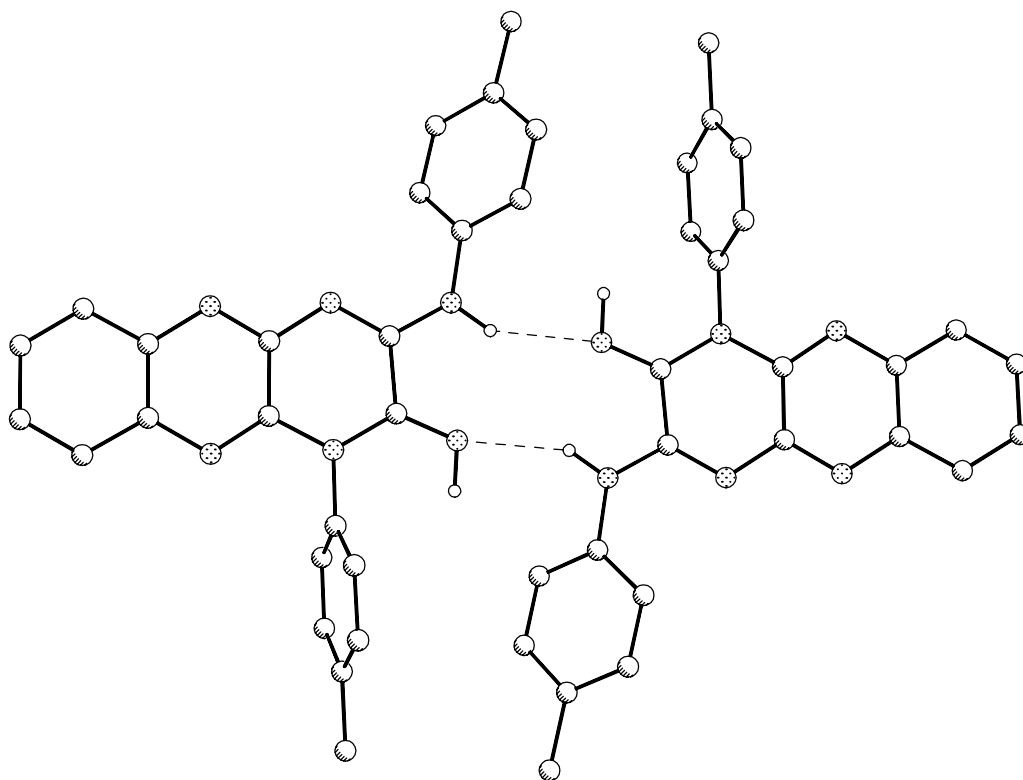


Abb. 68: Dimerstruktur der Verbindung **26**

Bei der Reaktion von Ligand **26** mit  $(\text{EtZnOAr})_4$  trat eine bemerkenswerte Farbvertiefung von gelb nach orange-rot auf, obwohl die mit anderen Liganden dargestellten Zink-Phenolat-Komplexe die Farbe der jeweiligen Liganden beibehielten. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse konnte dieses Phänomen erklären: Es entstand ein cyclohexamerer Produkt, in dem sechs Liganden durch sechs Zinkatome verknüpft sind. Abb. 69 gibt die Molekülstruktur des erhaltenen Metallamkrocyclus wieder.

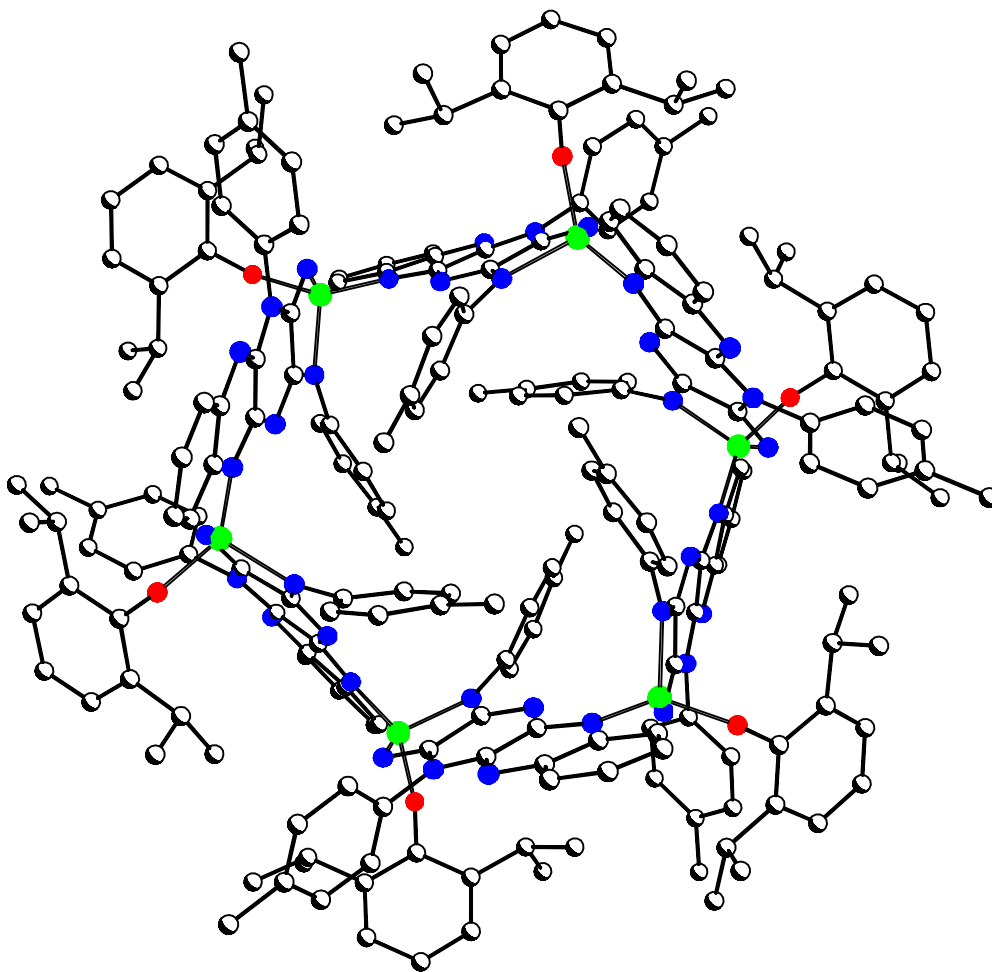


Abb. 69: Molekülstruktur des Hexameren **41**

Alle Metallzentren sind gleichartig umgeben und zeigen tetraedrische Koordinationsgeometrie. Zwei Koordinationsstellen werden vom monoanionischen Chelatliganden besetzt, der als Chelatfünfring mit der Azomethin-NH-Gruppe und dem Stickstoff N1 koordiniert. Neben einem Diisopropylphenolat, das als einzähliger Ligand bindet, wird auch der Chinoxalinstickstoff N5 eines benachbarten Liganden koordiniert, sodass dieser als Brückenligand fungiert. Auf diese Weise entsteht die cyclische hexamere Anordnung. Die sechs Zinkzentren sind in einer Sesselkonformation angeordnet. Die Orientierung des Liganden alterniert relativ zu den Zinkatomen. Der planare Ligand ist um  $77,7^\circ$  bzw.  $-77,7^\circ$  verdreht, wie man anhand einer reduzierten Darstellung gut erkennen kann (Abb. 70).

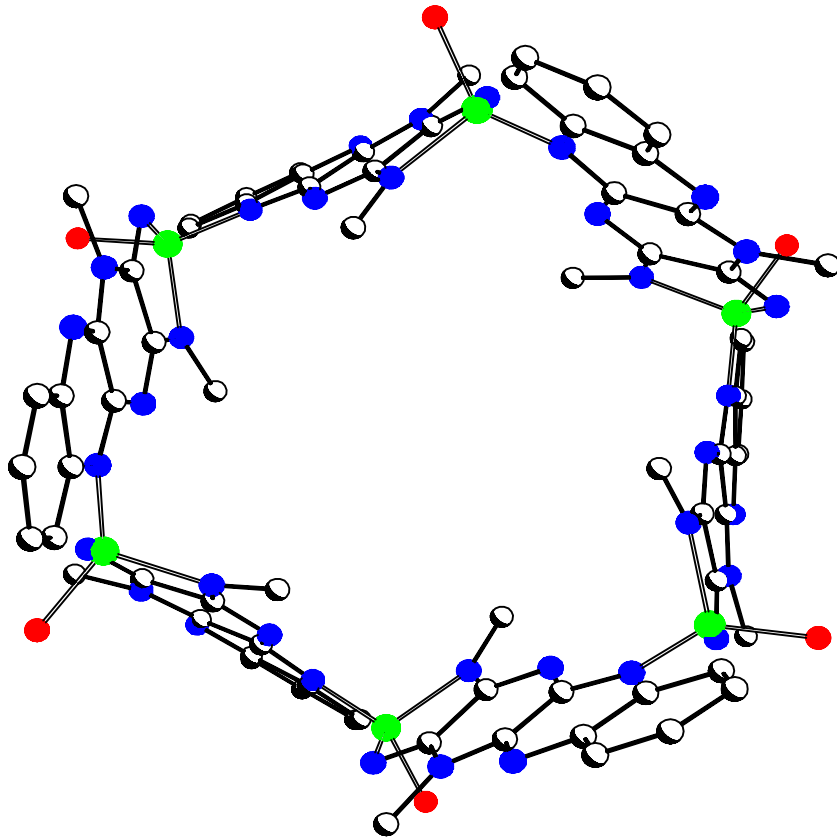


Abb. 70: Reduzierte Darstellung des Hexameren 41

In Abb. 71 ist die Monomereinheit des Cyclohexameren wiedergegeben.

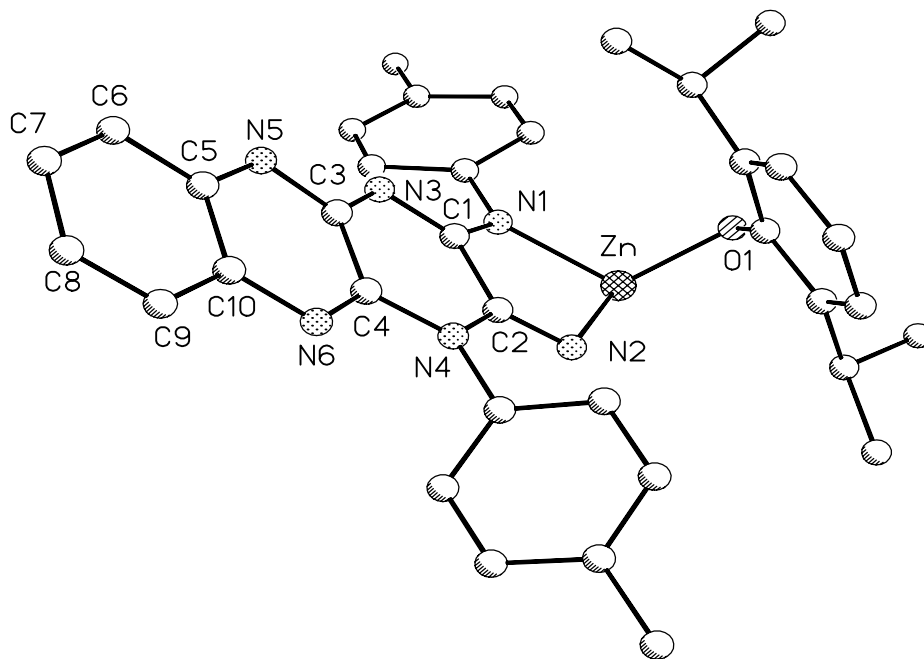


Abb. 71: Monomereinheit des Metallamakrocyclus



Relevante Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von **26** und **41**

Ligand <b>26</b>		Hexamer <b>41</b>	
C1-N1	1,346 (3)	C1-N1	1,320 (7)
C2-N2	1,277 (3)	C2-N2	1,295 (7)
C1-N3	1,305 (3)	C1-N3	1,347 (7)
C2-N4	1,391 (2)	C2-N4	1,374 (7)
C1-C2	1,498 (3)	C1-C2	1,504 (7)
C3-N3	1,383 (3)	C3-N3	1,335 (7)
C4-N4	1,389 (2)	C4-N4	1,391 (7)
C3-N5	1,317 (3)	C3-N5	1,340 (7)
C4-N6	1,312 (3)	C4-N6	1,306 (7)
		N1-Zn	2,024 (5)
		N2-Zn	2,012 (5)
		O1-Zn	1,921 (4)
		N5-Zn2	2,011 (5)

Die Bildungsweise des cyclohexameren Metallamakrocyclus ist insofern überraschend und bemerkenswert, weil weder bisher in der Literatur ein Zn<sub>6</sub>-Makrocyclus beschrieben wurde, noch aus der Struktur der Monomereinheit (Abb. 71) ohne weiteres erkennbar wird, dass eine solche Ringschlussreaktion zwangsläufig zu erwarten ist. Offenbar ist die beobachtete „Selbstorganisation“ energetisch so begünstigt, dass eine Koordinationspolymerisation oder –oligomerisation unter Bildung linearer Anordnungen nicht konkurrenzfähig ist.

Durch eine Literaturrecherche konnte sichergestellt werden, dass bisher noch kein makrocyclisches Ringsystem in der Art existiert, dass sechs Liganden alternierend mit sechs Zinkatomen verknüpft sind. In den meisten Fällen sind die mit einem oder zwei Liganden koordinierten Zinkatome durch Schwefel<sup>[45]</sup>- Sauerstoff<sup>[46]</sup>- oder Chlorbrücken<sup>[47]</sup> miteinander verbunden.

Der makrocyclische Zinkkomplex **41** wurde ebenfalls auf seine Aktivität bei der katalytischen Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Cyclohexenoxid untersucht. Tabelle 18 zeigt das Ergebnis:

Tabelle 18: Katalyseergebnisse mit der Verbindung **41**

T [°C]	p[bar]	t[h]	$M_n \cdot 10^4$ [g/mol]	$M_w \cdot 10^4$ [g/mol]	D	$m_{\text{polymer}}$ [g]	TON	% <sub>carb.</sub>	% <sub>ether</sub>	TOF [1/h]
80	80	69	2,19	6,25	2,9	0,17	32	41,7	58,3	0,46

Die beobachtete, nur schwache Aktivität unterstreicht die Stabilität des Komplexes. Das Hexamer muss aufbrechen, um katalytisch aktiv zu sein. Dass dies unter diesen Bedingungen nur bei einem geringen Bruchteil geschieht, sieht man an der geringen Umsatzzahl.

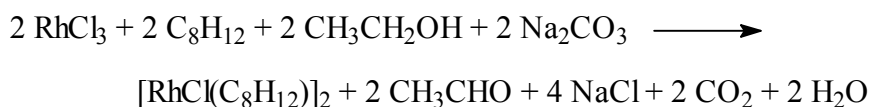
Ein weiterer Katalyseversuch wurde in Gegenwart von  $\text{PdCl}_2(\text{ACN})_2$  durchgeführt, welches den Makrocyclus öffnen sollte, indem es an den Stickstoffatomen N5 und N3 koordiniert. Tatsächlich wurde die Bildung einer größeren Polymermenge beobachtet, die aber kein  $\text{CO}_2$  enthielt. Dies spricht für eine Homopolymerisation des Cyclohexenoxids durch den Palladiumkomplex. Bei einem Blindversuch ohne Zink konnte diese Vermutung bestätigt werden.

Beim Umsatz des orangefarbenen Hexamers mit Pyridin wurde eine Farbänderung nach gelb beobachtet. Allerdings konnten im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keine zusätzlichen Pyridinsignale beobachtet werden. Dies spricht gegen eine Monomerisierung durch den im Überschuss angebotenen potenziellen Liganden Pyridin.

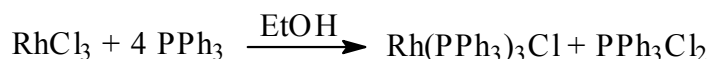
## 2.4. Oxalamidinatkomplexe des Rhodiums

### 2.4.1. Einführung

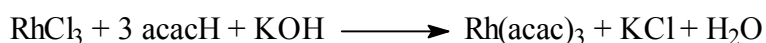
Rhodium-Ausgangsverbindungen stehen in großer Zahl zur Verfügung. Viele dieser Substrate können aus dem wasserhaltigen  $\text{RhCl}_3$  dargestellt werden. So erhält man das dimere Chloro(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I) durch den Umsatz von  $\text{RhCl}_3$  mit Cyclooctadien und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in Ethanol<sup>[48]</sup>.



Der tiefviolette *Wilkinson*-Komplex ist durch eine Reaktion von überschüssigem Triphenylphosphin mit  $\text{RhCl}_3$  in Ethanol zugänglich<sup>[49]</sup>.



Einen Rhodium(III)-Acetylacetonat-Komplex kann man aus einem  $\text{RhCl}_3/\text{KOH}$ -Gemisch synthetisieren, wenn man dieses in Acetylaceton mehrere Stunden zum Sieden erhitzt<sup>[50]</sup>.



Auf diese Art und Weise lassen sich eine Vielzahl weiterer Rhodium-Verbindungen herstellen, die als Ausgangsstoffe für die geplanten binuclearen Rhodiumkomplexe dienen können.

## 2.4.2. Synthese der Rhodium-Oxalamidinatkomplexe

Es wurden vier verschiedene Typen von Rhodium(I)-Komplexen dargestellt (Abb.72):

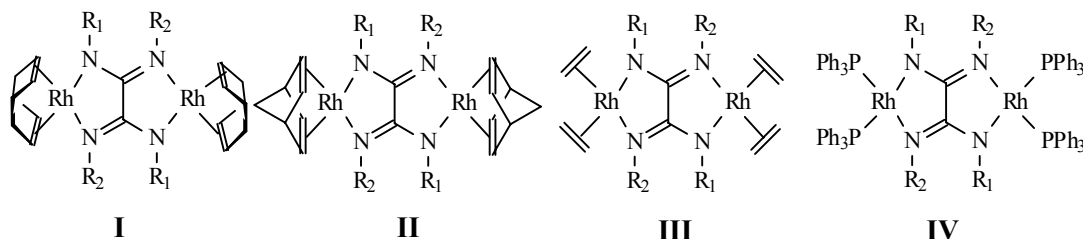


Abb. 72: Synthetisierte Typen der Rhodiumkomplexe

Der Syntheseweg ist bei allen Verbindungen ähnlich: Das Oxalamidin wird in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit zwei Äquivalenten Butyllithium versetzt. Anschließend wird in den ersten drei Fällen die dimere Rhodium-Verbindung äquimolar und im letzten Fall der *Wilkinson*-Komplex in doppelter Stoffmenge zugegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abdestilliert und das Produkt in Toluol aufgenommen. Das bei der Reaktion entstandene LiCl kann nun abfiltriert werden. Dabei wurden aus Toluol bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  von zwei Verbindungen Einkristalle erhalten, sodass die Strukturen im festen Zustand durch Kristallstrukturanalysen ermittelt werden konnten. Der Ethylenkomplex **49** mit dem Tetra(p-tolyl)-oxalamidinat als Brücke weist keine Besonderheiten auf, wie aus Abb. 73 hervorgeht:

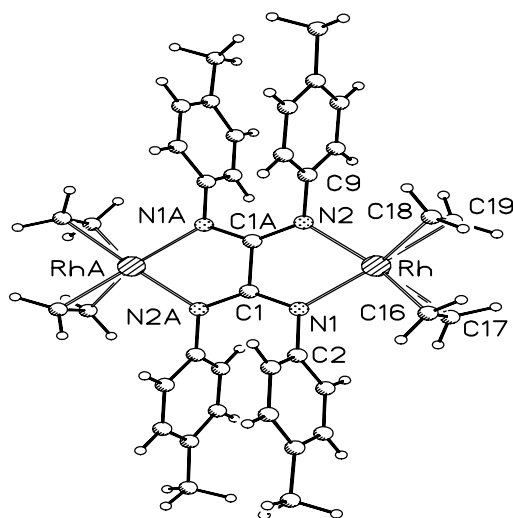


Abb. 73: Molekülstruktur des Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **49**

Anders ist dies beim COD-Komplex des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins **13**, dessen Molekülstruktur in Abb. 74 wiedergegeben ist:

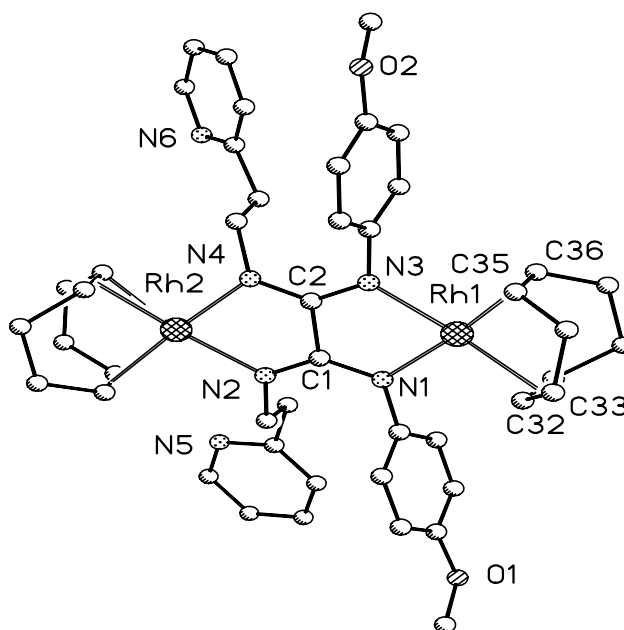


Abb. 74: Molekülstruktur des Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **44**

In diesem Komplex sind die beiden Anisidyl- und die beiden Ethylpyridyl-Reste jeweils an einem Stickstoffpaar gebunden. In Kapitel 2.3.6. wurde bereits der Zinkkomplex dieses Oxalamidins beschrieben, in welchem aufgrund der katalytischen Inaktivität angenommen werden konnte, dass das E-Konformer koordiniert. Im dinuclearen Rhodiumkomplex hingegen ist das anders. Der Stickstoff des Ethylpyridinarms koordiniert nicht am Rhodium unter Verdrängung des Cyclooctadiens. In Lösung ist es aber möglich, dass unter teilweiser Verdrängung des COD eine zusätzliche Koordination des Liganden am Rhodium erfolgt (Abb. 75).

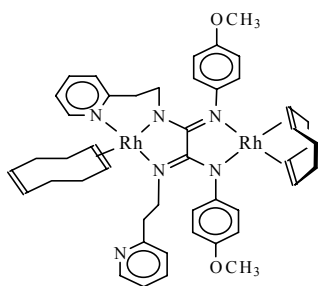


Abb. 75: Mögliches Isomer der Verbindung **44** in Lösung

Verwendet man anstelle dieses Liganden den in Abb. 69 gezeigten, von *Stollenz*<sup>[51]</sup> synthetisierten Liganden, der eine 3-Diphenylphosphinopropylkette enthält, dann erhält man in Analogie zu Komplex **44** den dinuclearen Komplex **45** (Abb. 76).

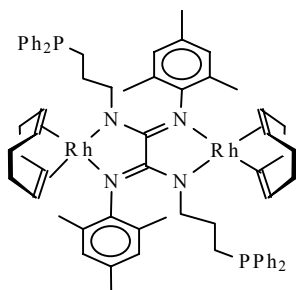


Abb. 76: Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **45**

Dieser Komplex zeigt im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine Vielzahl von paarweisen Signalen. Diese doppelten Signale deuten mit ihren Kopplungskonstanten von 150 - 170 Hz auf eine Rh-P-Kopplung hin. Es existieren demzufolge in Lösung mehrere Isomere, die entweder eine, zwei oder gar keine Rh-P-Bindungen aufweisen. Abb. 77 zeigt das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Komplexes **45**.

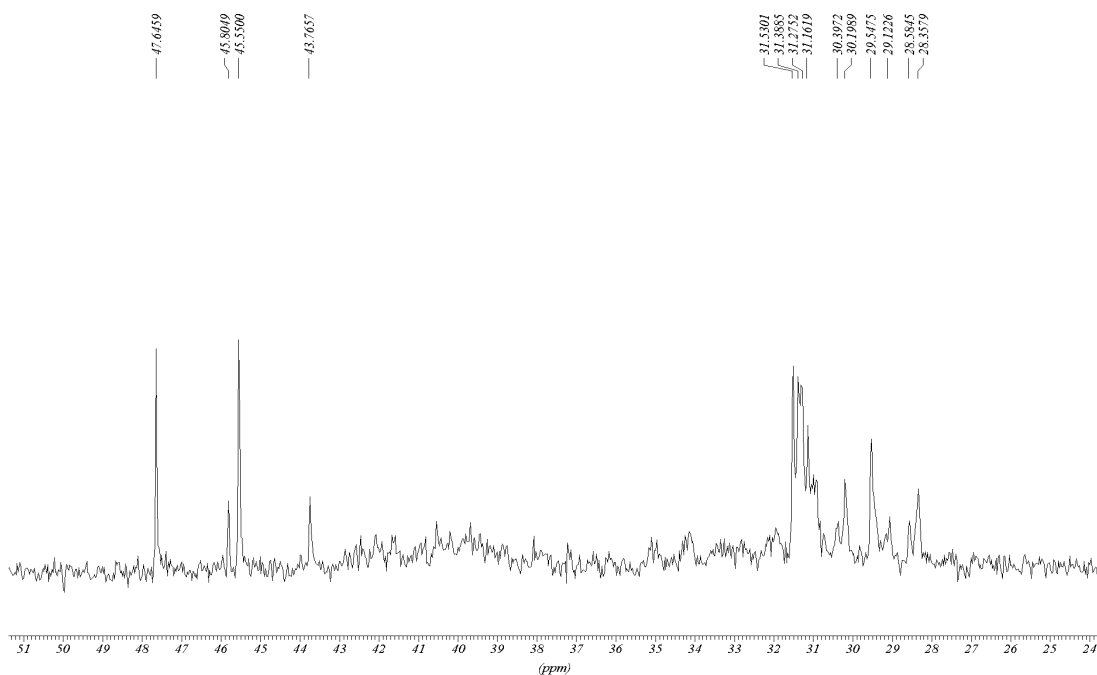


Abb. 77: <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der Verbindung **45** (THF-D8, 81 MHz)

Obwohl die durch Kristallstrukturanalyse untersuchten Komplexe **44** und **49** unterschiedliche Oxalamidinate und Substituenten am Rhodium enthalten, unterscheiden sich die Bindungslängen der beiden kristallinen Komplexe kaum, wie aus Tabelle 19 hervorgeht.

Tabelle 19: Ausgewählte Bindungsabstände (Å) von **44** und **49**

COD- Komplex <b>44</b>		Ethylen- Komplex <b>49</b>	
C1-N1	1,334 (6)	C1-N1	1,330 (4)
C1-N2	1,318 (6)	C1-N2A	1,314 (4)
C1-C2	1,540 (6)	C1-C1A	1,535 (5)
C2-N3	1,331 (6)	C1A-N2	1,314 (4)
N1-Rh1	2,074 (4)	N1-Rh	2,062 (2)
N3-Rh1	2,071 (4)	N2-Rh	2,079 (2)
Rh-C31	2,142 (5)	Rh-C17	2,122 (3)
Rh-C32	2,119 (5)	Rh-C16	2,125 (4)

Bei allen untersuchten Rhodiumkomplexen mit Ethylen als peripheren Liganden wurden in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entweder keine Signale für die Protonen des koordinierten Ethylens gefunden oder die Integration dieser Signale zeigte eine geringere Zahl an Protonen als nach der stöchiometrischen Zusammensetzung bzw. der Strukturanalyse zu erwarten war. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **50** (in THF) bei Raumtemperatur sind z. B. keine Signale zu erkennen, die den Protonen des koordinierten Ethylens zuzuordnen sind. Das weist auf schnelle Austauschreaktionen bzw. Rotationen des koordinierten Ethylens hin. Dabei dürfte den Seitenarmen der Oxalamidinatliganden eine besondere Rolle zukommen, die entweder koordinieren können oder in Lösung dissoziieren können.

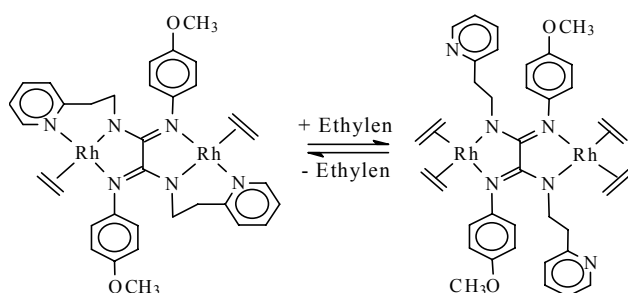


Abb. 78: Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[(ethylen)-rhodium(I)] **50**

Analog verhält sich der phosphorhaltige Komplex **51** (Abb. 79).

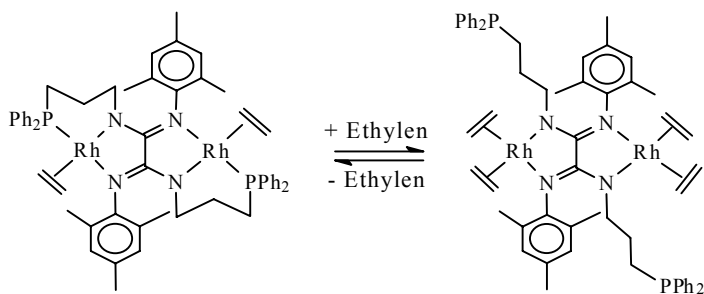


Abb. 79: Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis[(ethylen)-rhodium(I)] **51**

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **51** lässt sich wieder eindeutig die Rhodium-P-Kopplung erkennen. Die vier Signale im Bereich von 43 – 48 ppm treten als zwei Paare mit einer Kopplungskonstante von 167,37 bzw. 169,89 Hz auf. Detailliertere Untersuchungen der NMR-Spektren in Abhängigkeit von der Temperatur und der Lösungsmittel stehen allerdings noch aus.

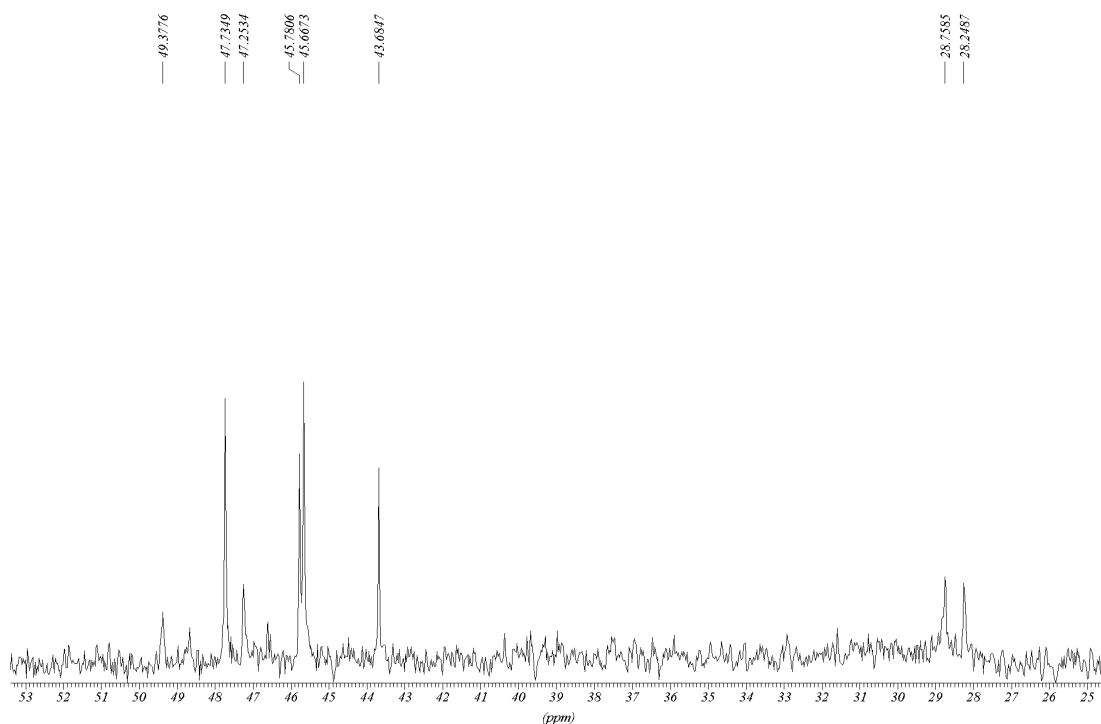


Abb. 80:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **51** (THF-D8, 81 MHz)



### **2.4.3. Katalytische Hydrierung mithilfe von Rhodiumkomplexen**

Es kann davon ausgegangen werden, dass die dinuclearen Rhodiumkomplexe interessante Katalysatoreigenschaften aufweisen, mit deren Hilfe sich die Eignung der unterschiedlichen brückenbildenden Oxalamidinate als Steuerliganden untersuchen lässt. Aus diesem Grunde wurden einige orientierende katalytische Tests durchgeführt, die zeigen sollten, welche Grundtypen katalytischer Reaktionen durch die Steuerliganden am Rhodium beeinflusst oder kontrolliert werden können. Dazu zählen Hydrierreaktionen, die Hydroformylierung, die Hydrosilylierung und die Hydroaminierung von Olefinen.

#### **2.4.3.1. Einführung**

Hydrierungen ungesättigter Verbindungen sind normalerweise langsam und erfordern hohe Temperaturen und/oder Katalysatoren. Diese Katalysen können heterogen oder homogen ablaufen. In heterogenen Systemen wird das Wasserstoffmolekül an der Oberfläche des Katalysators aktiviert. Der erste in homogener Phase anwendbare aktive Hydrierungskatalysator wurde 1965 mit der Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  (*Wilkinson-Katalysator*) gefunden <sup>[52-56]</sup>. Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Hydrierung ist in Abb. 81 gezeigt. Durch die Dissoziation eines Triphenylphosphin-Liganden wird ein aktiver 14-Elektronen-Komplex erhalten. Die anschließende oxidative Addition von Wasserstoff führt zu einem 16-Elektronen-Dihydro-Komplex des Rh(III), welcher dann das ungesättigte Substrat anlagert. Durch Insertion des Olefins in eine Rh-H-Bindung wird wieder eine 16 e<sup>-</sup>-Spezies gebildet. Anschließend findet die reduktive Eliminierung des gesättigten Produktes statt und der Ausgangs-14-Elektronen-Komplex wird zurückgebildet.

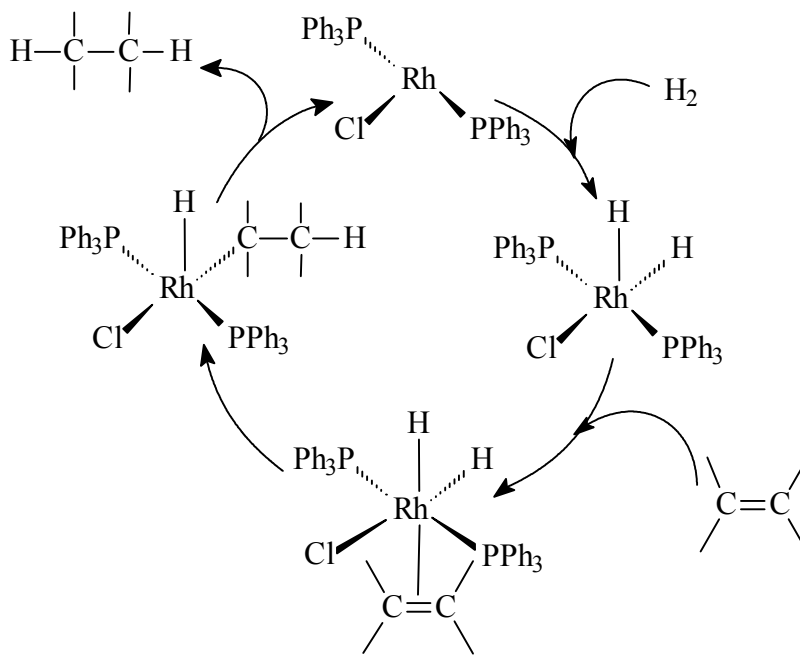


Abb. 81: Mechanismus der Hydrierung mit dem *Wilkinson*-Katalysator<sup>[57]</sup>

Es ist jedoch auch denkbar, dass in einem konzertierten Schritt die Dissoziation des Triphenylphosphins und die Olefinanlagerung stattfindet und anschließend wird der Wasserstoff oxidativ addiert. Welcher Mechanismus im einzelnen abläuft ist wahrscheinlich vom System Katalysator/Substrat abhängig.

Wird im *Wilkinson*-Katalysator ein Triphenylphosphin durch einen optisch aktiven Phosphin-Liganden ersetzt, ist eine enantioselektive Hydrierung prochiraler Olefine möglich. Auch optisch aktive stickstoffhaltige Liganden können verwendet werden [58-60].

Interessant sind auch die Hydrierungen im Zweiphasensystem Wasser/organische Phase<sup>[61-64]</sup>.

### 2.4.3.2. Hydrierung von Acrylsäurebutylester

Die Hydrierung von Acrylsäurebutylester verläuft nach folgender Gleichung:

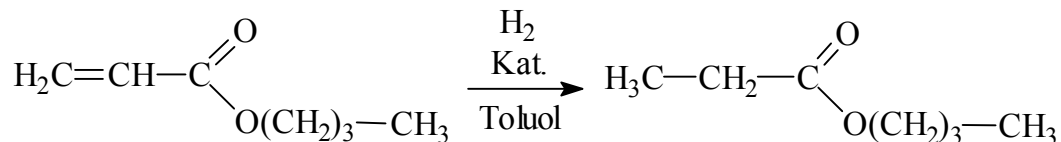


Abb. 82: Hydrierung von Acrylsäurebutylester

Dabei wurde die Katalyse unter folgenden Bedingungen durchgeführt: 7  $\mu\text{mol}$  des Rhodiumkomplexes wurden in 10 ml Toluol gelöst und mit der 200-fachen Menge des Olefins (1,4 mmol) versetzt. In einem 300 ml-Schlenk wurde dann das Argon mit einem leichten Wasserstoff-Überdruck (0,2 - 0,3 bar) verdrängt, das Gefäß wurde geschlossen und bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Lösung hydrolysiert und mittels GC das Verhältnis von Acrylsäurebutylester und Propylsäurebutylester bestimmt.

Die beiden folgenden Komplexe erwiesen sich unter diesen Reaktionsbedingungen als inaktiv (Abb. 83):

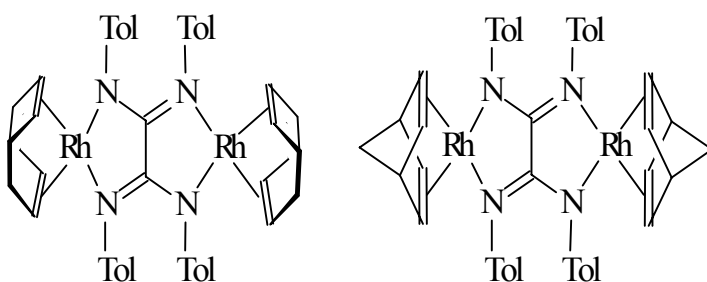
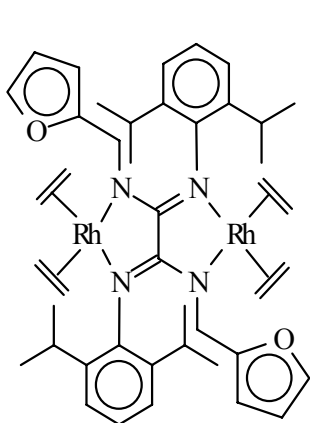


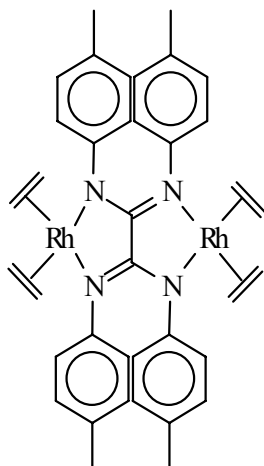
Abb. 83: Inaktive Hydrierkatalysatoren

Die COD- bzw. Norbornadien-Liganden sind offenbar so fest am Rhodium gebunden, dass eine Verdrängung durch Acrylsäurebutylester bzw. Wasserstoff nicht möglich war. Erfolgversprechender erscheinen demzufolge die Ethylenkomplexe und der Triphenylphosphinkomplex mit den relativ locker gebundenen Liganden.



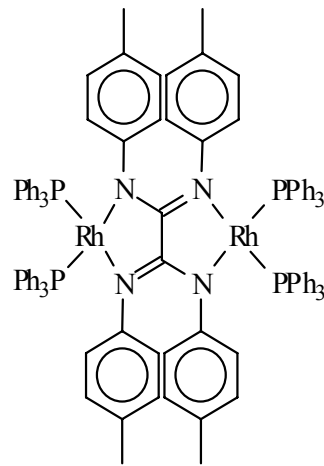
Verbindung **52**

5min	17,5%
0,25h	71,9%
0,5h	97,1%
1h	100%



Verbindung **49**

5min	1,8%
0,5h	32,7%
1h	57,1%
1,5h	83,6%
2h	95,5%
2,5h	99,5%



Verbindung **48**

5min	11,0%
0,5h	39,7%
1h	65,7%
1,5h	99,4%

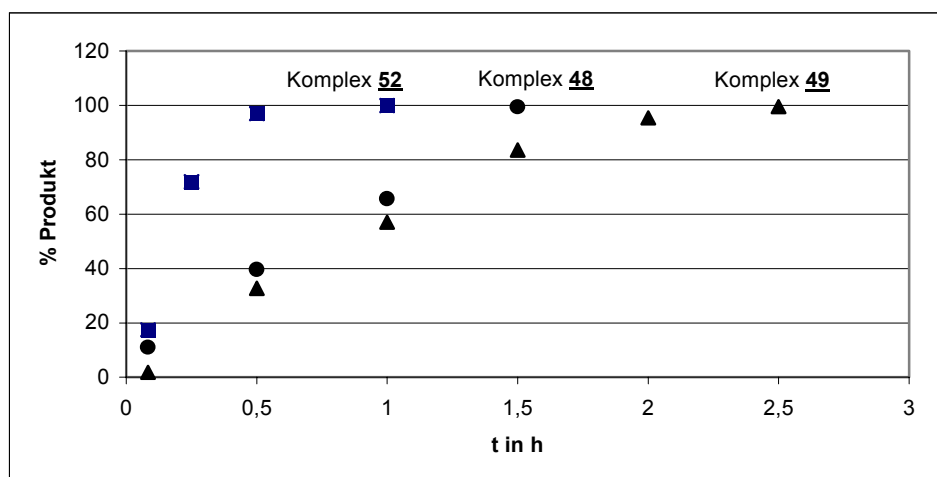
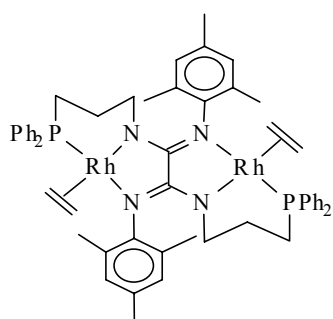


Abb. 84: Hydrierung von Acrylsäurebutylester mit den Verbindungen **48**, **49**, **52**

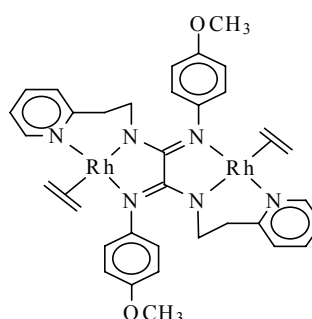
Die Auswertung der katalytischen Reaktionen (Abb. 84) ergab folgendes:

Die Hydrieraktivität dieser Rhodiumkomplexe ist sehr hoch. In allen Fällen ist nach 150 Minuten das Olefin verbraucht bzw. nur noch in Spuren zu finden. Am aktivsten verhält sich Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **52**, das nach nur 30 Minuten schon 97 % des Substrates umsetzt. Dies entspricht einer TOF von  $388 \text{ h}^{-1}$ . Offensichtlich hat der Furfurylarm auf den Ablauf der Katalyse einen steuernden Einfluss. Es ist denkbar, dass der Sauerstoff kurzzeitig am Rhodium koordiniert. Bei den Komplexen mit dem Stickstoff- bzw. Phosphorarm verhält es sich anders: Hier ist die Koordination des Stickstoffs bzw. des Phosphors von Anfang an gegeben, sodass ein Angriff des Olefins bzw. des Wasserstoffs erschwert ist.



Verbindung **51**

1h	5,7%
4h	14,5%
16h	35,2%



Verbindung **50**

1h	3,8%
4h	6,1%
16h	17,6%

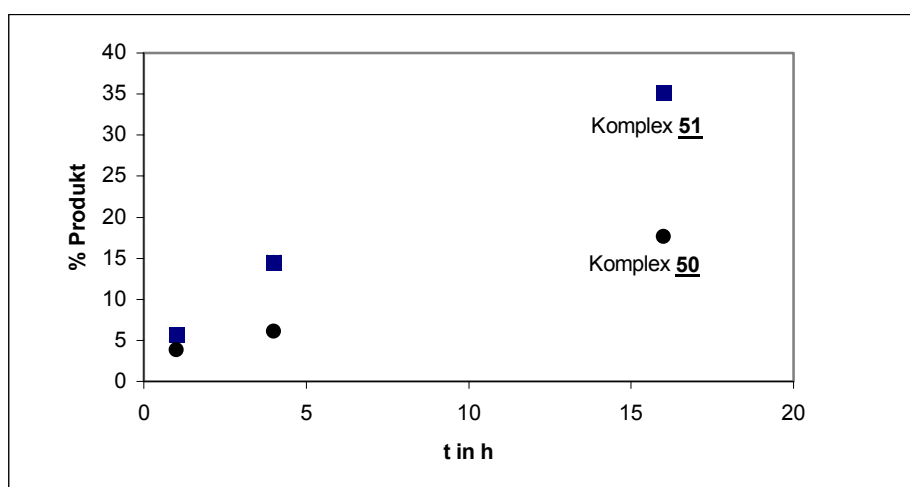


Abb. 85: Hydrierung von Acrylsäurebutylester mit den Verbindungen **50**, **51**

### 2.4.3.3. Hydrierung anderer Substrate

Beim Versuch der Hydrierung von Tolan fiel auf, dass dieses auf der Säule durch das Trägergas Wasserstoff hydriert wurde. Dabei schwankte die Hydrierausbeute von 1 - 6 %. Acrylsäurebutylester und Phenylacetylen wurden zu maximal 1 % auf der Säule hydriert. Der aktivste Katalysator der Acrylester-Hydrierung wurde in der katalytischen Hydrierung von Phenylacetylen eingesetzt.

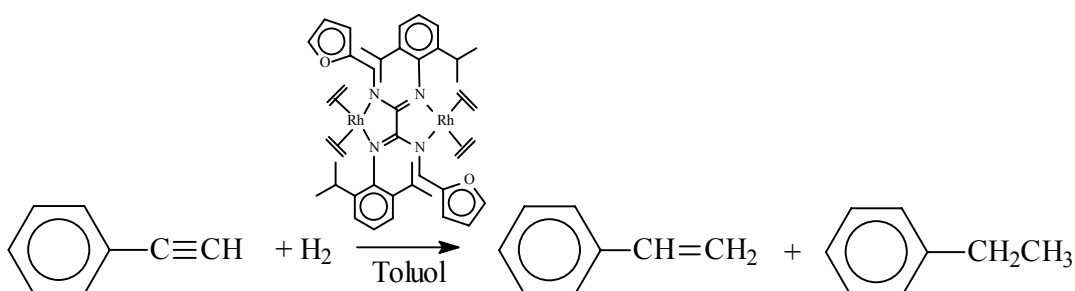


Abb. 86: Hydrierung von Phenylacetylen mithilfe der Verbindung 52

Tabelle 20 zeigt jedoch, dass Phenylacetylen nicht so leicht zu hydrieren ist wie Acrylsäurebutylester.

Tabelle 20: Hydrierausbeute bei der Hydrierung von Phenylacetylen

Reaktionszeit	Styrol	Ethylbenzol
30 min	7,4 %	1,4 %
180 min	33,9 %	6,2 %

Etwa 16 % des gebildeten Styrols werden vollständig hydriert.

### 2.4.4. Hydroformylierung

#### 2.4.4.1. Einführung

Die Hydroformylierung ist eines der bedeutendsten katalytischen Prozesse der Industrie. Die Reaktion wurde 1938 von *Roelen* entdeckt, der aus Ethylen und Synthesegas mittels Cobaltkatalysatoren Propionaldehyd darstellte<sup>[65]</sup> :

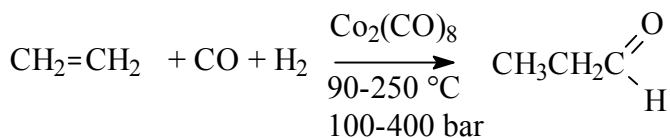


Abb. 87: Oxo-Synthese von Roelen

Die Cobaltkatalysatoren der 1. Generation wurden wesentlich von *Wilkinson*<sup>[66]</sup> weiterentwickelt, welcher hocheffiziente Rhodium-Phosphin-Katalysatoren verwendete. Bei Verwendung der Verbindung  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  konnte ein dissoziativer und ein assoziativer Mechanismus wahrscheinlich gemacht werden (Abb. 88)<sup>[67-69]</sup>.

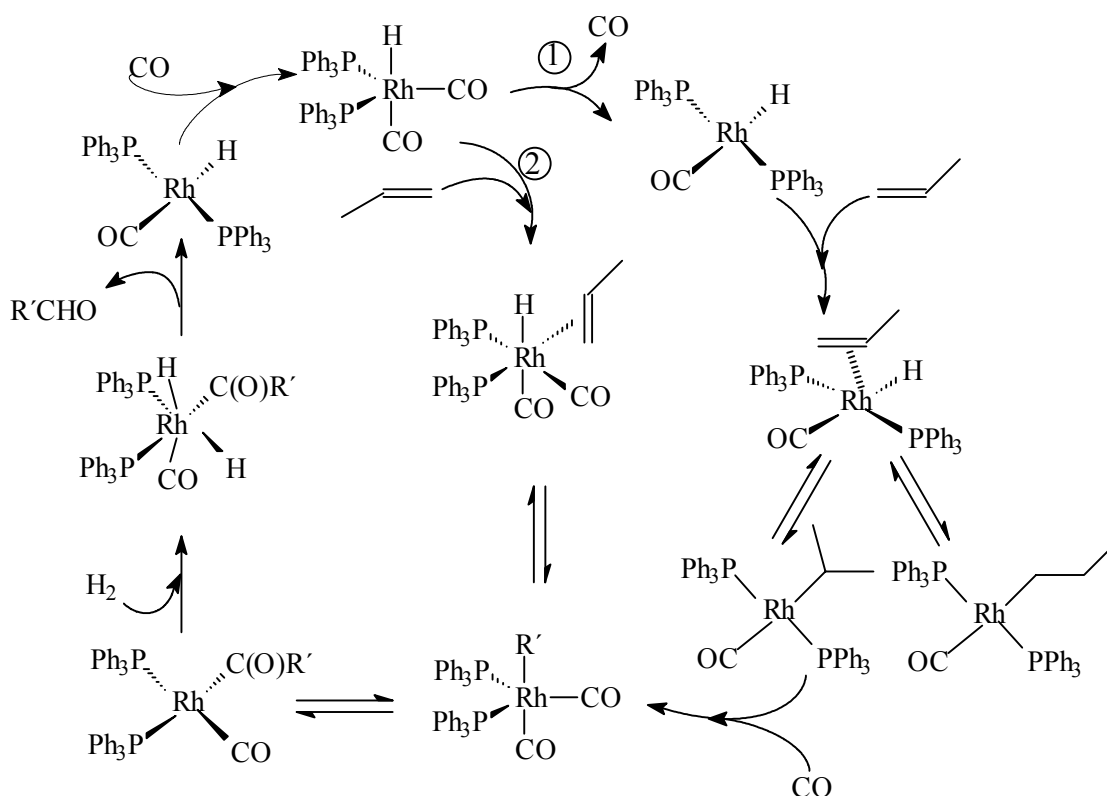


Abb. 88: Dissoziativer (1) und assoziativer (2) Mechanismus der Hydroformylierung

Der assoziative Mechanismus wird durch die Koordination eines Olefins an den Komplex  $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPP})_2$  initiiert. Durch Insertion in die Rh-H-Bindung wird der 18-Elektronen-Alkyrhodium-Komplex gebildet, welcher auch im dissoziativen Weg eine Zwischenstufe bildet. Bei diesem dissoziiert im ersten Schritt ein CO-Ligand vom  $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{TPP})_2$ -Komplex. Anschließende Olefin-Koordination, Insertion und CO-

Anlagerung führt auch zu dem Alkyrhodium-Komplex  $R'Rh(CO)_2(TPP)_2$ . Nun verlaufen beide Mechanismen gleich: CO-Insertion und anschließende oxidative Addition des  $H_2$ , welche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist. Anschließend wird der Aldehyd reaktiv eliminiert und durch CO-Anlagerung der Ausgangskomplex zurückerhalten.

Die Einführung sterisch anspruchsvoller Phosphinliganden verschiebt das Verhältnis linearer zu verzweigter Produkte zugunsten der linearen. Der Grund liegt wahrscheinlich in der höheren Stabilität des quadratisch planaren Zwischenproduktes  $R'Rh(CO)(TPP)_2$  mit trans-ständigen Phosphingruppen.

Die Dissoziation eines Phosphinliganden anstelle eines CO-Liganden ist ebenso möglich, besonders wahrscheinlich wird dieser Prozess bei hohen CO-Partialdrücken und niedrigen Ligand-Konzentrationen. Die dann auftretende Spezies  $HRh(CO)_2(TPP)$  ist sterisch weniger gehindert, dadurch wird die Bildung verzweigter Aldehyde wieder wahrscheinlicher.

Auch die Hydroformylierung kann durch chirale Katalysatoren enantioselektiv durchgeführt werden <sup>[70-75]</sup>. Dadurch erhält man optisch aktive Aldehyde, welche bedeutende Zwischenstufen für die Synthese biologisch aktiver Verbindungen (z. B. Pharmazeutika) darstellen.

#### 2.4.4.2. Hydroformylierung von 1-Hexen

Bei der Hydroformylierung von 1-Hexen entsteht nicht nur ein lineares, sondern auch ein verzweigtes Produkt (Abb. 89).

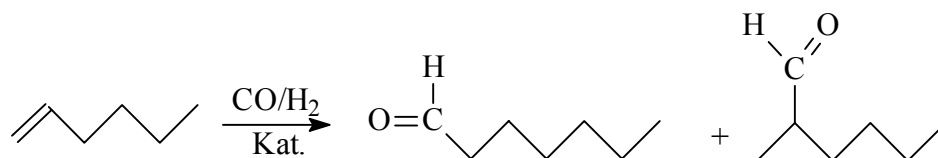


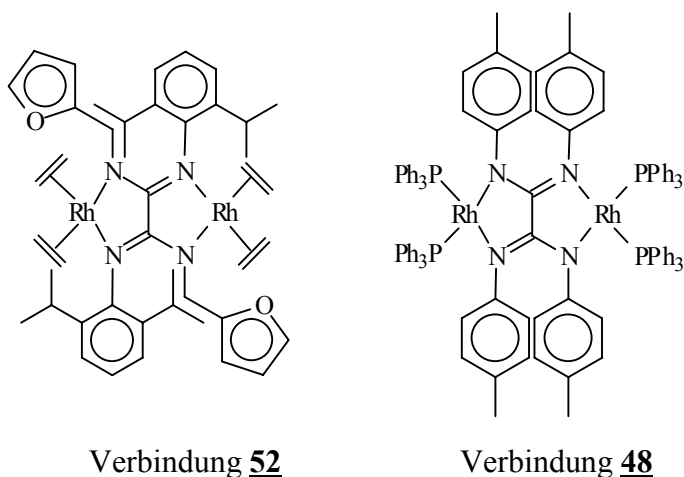
Abb. 89: Hydroformylierung von 1-Hexen

1-Hexen wurde deshalb ausgewählt, weil lineare  $\alpha$ -Olefine nach Styrol die größte Reaktivität in Bezug auf die Hydroformylierung aufweisen <sup>[76]</sup>. Die katalytischen Reaktionen wurden folgenderweise durchgeführt: 7  $\mu$ mol des Rhodiumkomplexes wurden in Toluol gelöst, in einen ausgeheizten und sekurierten Edelstahlautoklaven überführt und mit der 2000-fachen Menge an 1-Hexen versetzt. Anschließend wurden



10 bar eines Gemisches CO/H<sub>2</sub> (1 : 1) aufgepresst. Die Reaktion wurde über eine Zeit von 20 h bei 120 °C durchgeführt. Das Gemisch wurde dann mit n-Heptan als Standard versetzt und mittels GC bzw. GC-MS untersucht.

Am aktivsten zeigten sich wieder folgende beiden Katalysatoren:

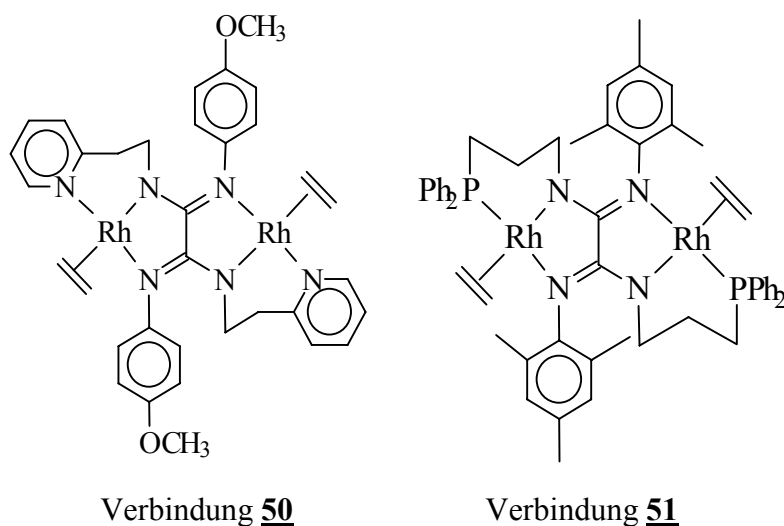


Gesamtumsatz	53,0%	49,7%
n-Heptanal	15,9%	15,0%
i-Heptanal 1	7,8%	6,8%
i-Heptanal 2	19,7%	17,6%

Abb. 90: Hydroformylierung von 1-Hexen mit den Verbindungen **48** und **52**

Bei beiden Katalysen konnte ein Gesamtumsatz von etwa 50 % erreicht werden. Dies entspricht einer TOF von etwa 20 h<sup>-1</sup>. Es zeigte sich jedoch, dass nicht nur ein verzweigter Aldehyd entstand, sondern zwei. Dieses zweite verzweigte Katalyseprodukt kann entstehen, indem die Doppelbindung im 1-Hexen durch eine Rhodium-Koordination wandert<sup>[77]</sup>. Aufgrund der ähnlichen Massenspektren kann jedoch keine Aussage darüber gemacht werden, welches Isomer mit welchen Ausbeuten entstanden ist.

Die beiden Komplexe **50** und **51**, die zusätzliche Donoratome in den Seitenketten enthalten, wurden ebenfalls untersucht, obwohl aufgrund der Koordination der N- bzw. P-Atome am Rhodium eine geringere Aktivität erwartet wurde.



Gesamtumsatz	30,4%	25,0%
n-Heptanal	9,7%	9,3%
i-Heptanal 1	4,4%	4,2%
i-Heptanal 2	11,4%	10,8%

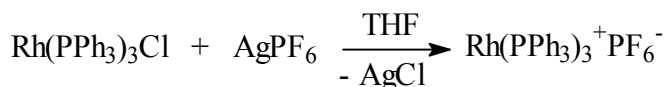
Abb. 91: Hydroformylierung von 1-Hexen mit den Verbindungen **50** und **51**

Wie erwartet sind diese beiden Katalysatoren tatsächlich weniger aktiv, wie Abb. 91 zeigt. Bei allen vier Versuchen war die verstärkte Bildung von i-Aldehyden zu beobachten, wobei das Verhältnis der beiden verzweigten Produkte in allen Fällen etwa 1 : 2,6 beträgt. Das Verhältnis der beiden verzweigten Produkte zum linearen Aldehyd beträgt in allen Fällen etwa 1,6 : 1. Die Ligandstruktur dieser vier Komplexe hat demzufolge keinen Einfluss auf die Selektivität.

#### 2.4.5. Darstellung eines kationischen Ru-Rh-Komplexes

In einem Versuch sollte außerdem geprüft werden, ob es möglich ist, heterobinucleare Komplexe herzustellen, in denen anstelle eines Rhodiumzentralatoms ein Ruthenium enthalten ist. Um außerdem die Möglichkeit zu eröffnen, Teilschritte katalytischer Reaktionen durch Lichtanregung zu beeinflussen, wurde anstelle des brückenbildenden Oxalamidins das eng verwandte Bibenzimidazol als Brückenligand verwendet. Als Ru-Komplexfragment wurde das lichtaktive (4,4'-t-Butylbipyridin)<sub>2</sub>Ru an eine Seite dieses Brückenbildners koordiniert; an die andere Seite wurde ein Bis(triphenylphosphin)Rh(I)-Komplexfragment gebunden.

Die Umsetzung wurde mit dem *Wilkinson*-Katalysator  $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$  gestartet, in dem das Chlorid durch  $\text{AgPF}_6$  leicht ausgetauscht werden kann.



Der entstandene Komplex wurde dann mit dem von *Rau*<sup>[78]</sup> erstmalig synthetisierten  $(4,4'\text{-t-Butyl-bipyridin})_2\text{Ru}(\text{bibenzimidazol})$  entsprechend folgender Gleichung umgesetzt (Abb. 92) :

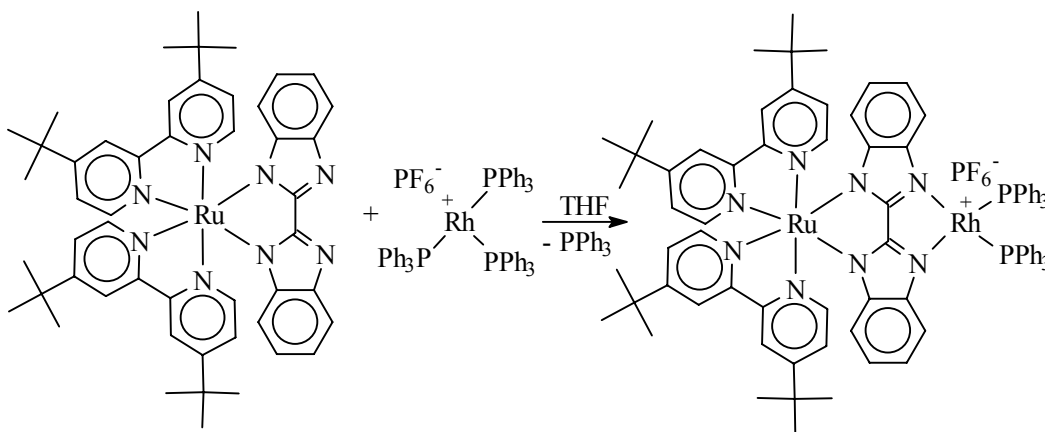


Abb. 92: Synthese eines Ru-Rh-Heterobimetallkomplexes **53**

Dadurch gelangt man zu dem kationischen Heterobimetallkomplex **53**. In dieser Verbindung ist auf der einen Seite ein photoaktives Zentrum koordiniert und auf der anderen Seite liegt ein katalytisch aktives Metallzentrum vor. In einem orientierenden Versuch sollte nunmehr untersucht werden, ob Licht einen Einfluss auf die katalytische Hydrierung von Acrylsäurebutylester hat. Dazu wurde folgende Versuchsanordnung gewählt: in zwei gleich große Schlenkgefäße (300 ml) wurde je eine Lösung von 3,5  $\mu\text{mol}$  (5,7 mg) der Verbindung **53** in 10 ml Toluol gegeben. Anschließend wurde die 200-fache Menge (0,7 mmol) Acrylsäurebutylester hinzugefügt. Beide Gefäße wurden über einen Rühr Tisch in ein durch einen Thermostaten auf 25 °C geregeltes Wasserbad getaucht. Beide Schlenkgefäße wurden gleichzeitig mit Wasserstoff gefüllt. Das eine wurde anschließend mit Aluminiumfolie vollständig umwickelt, das andere wurde dem Licht einer UV-Lampe ausgesetzt. Nach einer Stunde (bzw. in einem Versuch nach zwei Stunden) wurden die Lösungen mittels GC untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Tabelle 21: Katalyseaktivität von **53** mit und ohne Bestrahlung

t in h	$\eta_{\text{Produkt}}$ in %	$\eta_{\text{Produkt}}$ in %
	bei Bestrahlung	ohne Bestrahlung
1	34,1	29,7
1	33,7	23,7
1	31,7	24,0
2	18,0	28,4

Daraus erkennt man, dass Licht keinen signifikanten Einfluss auf die Propylsäurebutylester-Ausbeute hat. Die schwankenden Ausbeuten zeigen außerdem die Schwierigkeiten, die sich bei einer Zweiphasenreaktion im Hinblick auf die Reproduzierbarkeit ergeben. Es ist praktisch unmöglich, in beiden Hydriergefäßen exakt die gleichen Bedingungen einzustellen. Demzufolge kann gegenwärtig keine Aussage über das (photo)katalytische Potenzial dieses Heterobimetallkomplexes getroffen werden, obwohl diese interessante Option, katalytische Reaktionen über den Einfluss von Licht zu steuern, möglicherweise bei anderen Umsetzungen genutzt werden kann.

#### 2.4.6. Weitere orientierende katalytische Reaktionen mit den binuclearen Komplexen des Rhodiums

##### 2.4.6.1. Hydroaminierung

*Coulson* verwendete als erster Rhodium in der katalytischen Hydroaminierung<sup>[79]</sup>. Dabei setzte er Ethylen mit sekundären Aminen unter drastischen Bedingungen um.

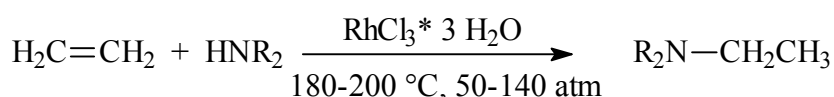


Abb. 93: Rhodiumkatalysierte Hydroaminierung von Ethylen

Diese Reaktion blieb zudem auf Ethylen beschränkt. *Brunet* gelang die Kondensation von Anilin mit Styren mithilfe von Amido-Rhodium-Komplexen<sup>[80]</sup>. Diese Reaktion lieferte die Produkte mit Markovnikov-Regioselektivität. *Beller* erreichte durch die

Verwendung eines kationischen Katalysators ( $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4$ ) eine oxidative Aminierung bzw. Hydroaminierung, welche Anti-Markovnikov-Produkte lieferten [81,82].

Da die Hydroaminierung eine homogen-katalytische Reaktion ist, sollte auch in diesem Falle untersucht werden, ob eine Aktivierung durch Licht möglich ist. Dazu wurde ebenfalls der Bimetallkomplex **53** getestet.

Die Substrate und Bedingungen wurden von *Hartung* übernommen [83]. Es wurde ein 1-Octin/Anilin-Verhältnis von 2 : 1 verwendet. Die Reaktionsgleichung ist in Abb. 94 wiedergegeben.

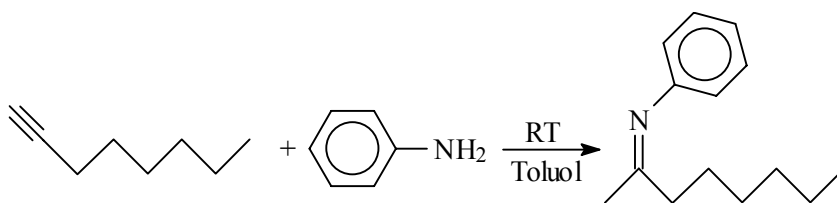


Abb. 94: Hydroaminierung von 1-Octin mit Anilin

Die als Katalysatoren verwendeten kationische Rhodiumkomplexe ( $[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{BF}_4/\text{R}_3\text{P}$ ) liefern in Toluol bei Raumtemperatur und einer Reaktionszeit von 20 h Imin-Ausbeuten von 83% [83].

Der Heterobimetallkomplex **53** stellt den einzigen kationischen Komplex dar, der im Verlauf dieser Arbeit synthetisiert wurde. Dieser wurde in der Hydroaminierung eingesetzt. Es konnte jedoch trotz Triphenylphosphinzugabe nach 20 Stunden im GC kein Reaktionsprodukt identifiziert werden.

#### 2.4.6.2. Hydrosilylierung

Die Hydrosilylierung ist eine Additionsreaktion einer organischen oder anorganischen Silizium-Hydrid-Verbindung an eine C-C-, C-O- oder C-N-Mehrfachbindung. Diese Reaktion wurde 1947 von *Sommer* entdeckt, der Mechanismus wurde im wesentlichen von *Chalk* und *Harrod* entwickelt [84-86]. Rhodium(I)-Verbindungen haben sich dabei als hocheffiziente Katalysatoren bewährt. Die meisten Hydrosilylierungen wurden unter erhöhter Temperatur durchgeführt [87,88]. Von *Ojima* wurde jedoch eine Reaktion gefunden, welche bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten quantitativ ablaufen soll [89]:

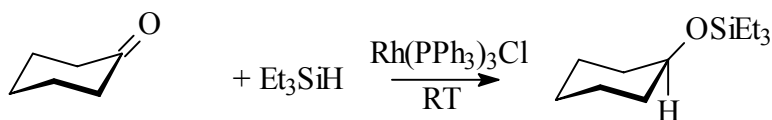


Abb. 95: Hydrosilylierung von Cyclohexanon

Diese wurde mit zwei der hier vorgestellten Rhodiumkomplexe durchgeführt: mit dem Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **49** und dem Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)] **48**, welcher strukturelle Ähnlichkeiten zum *Wilkinson*-Katalysator aufweist.

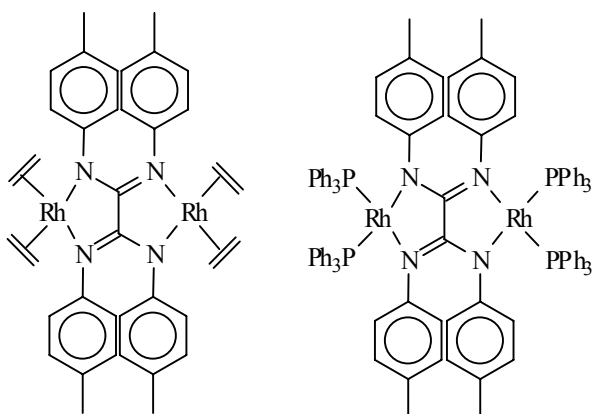


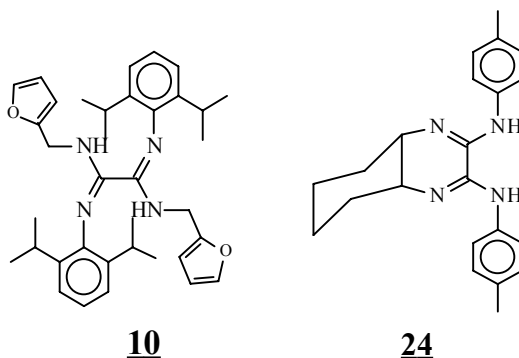
Abb. 96: Rhodiumkomplexe zur Hydrosilylierung

Die Reaktion wurde mit 3,5  $\mu\text{mol}$  der jeweiligen Verbindung in Toluol bei Raumtemperatur durchgeführt. Es wurde ein 2000-facher Überschuss an Cyclohexanon und Triethylsilan verwendet. Allerdings waren die in Abb. 96 angegebenen Katalysatoren weitgehend inaktiv. Nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten konnten keine neuen Produkte im GC aufgefunden werden. Im Falle des Katalysators **49** wurde nach 72,5 h nochmals eine Probe analysiert, es konnte ein Produkt mit 1,7 % Ausbeute identifiziert werden.

Trotz dieser Befunde kann davon ausgegangen werden, dass die neuen binuclearen Rhodium-Komplexe über katalytische Potenziale verfügen, die über die Hydrier- und Hydroformylierungseigenschaften hinausgehen.

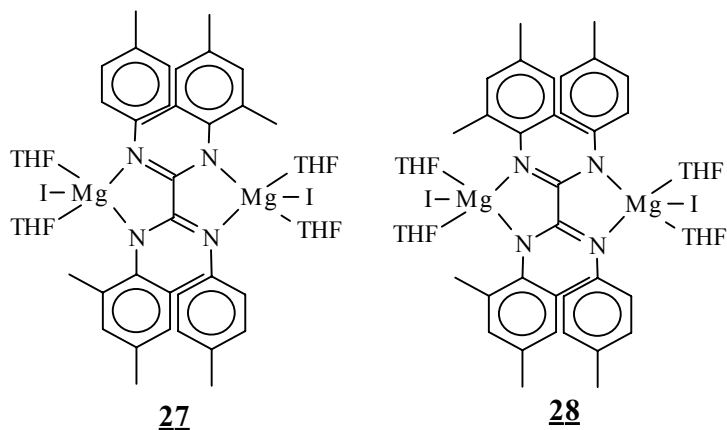
### 3. Zusammenfassung

1. Zusätzlich zu schon bekannten Oxalamidinen wurden neue Liganden dargestellt, u. a. das Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10**, welches strukturanalytisch untersucht werden konnte und im festen Zustand eine E-Konfiguration aufweist, wie die Kristallstrukturanalyse zeigt.

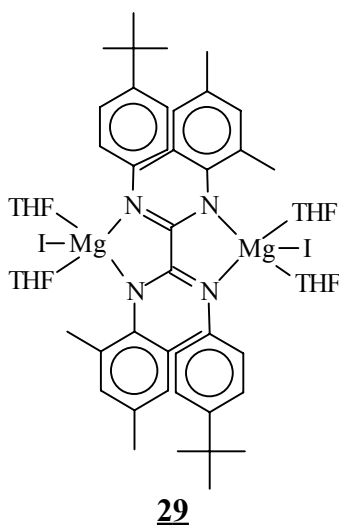


Außerdem wurden vier z. T. bekannte Chinoxalinliganden auf ihre Komplexbildungsfähigkeit getestet, u. a. ein cis/trans-Gemisch des 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalins **24**.

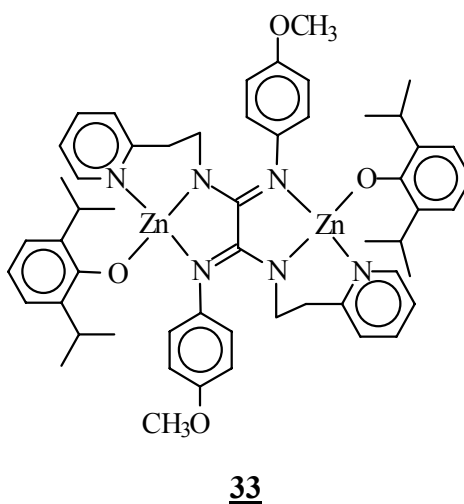
2. Abhängig von den Reaktionsbedingungen wurden zwei verschiedene Isomere der Magnesiumkomplexe des Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidins **3** synthetisiert. Setzt man das Oxalamidin mit zwei Äquivalenten  $\text{CH}_3\text{MgI}$  um, erhält man das E-Isomere **27**. Durch die Reaktion von einem Äquivalent  $\text{ZnEt}_2$  mit zwei Teilen Oxalamidin und anschließender Zugabe von zwei Teilen  $\text{CH}_3\text{MgI}$  kann das Z-Isomere **28** dargestellt werden. Von beiden Komplexen konnte eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden.



3. Auch von dem Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidin **15** wurde durch den Umsatz mit Methylmagnesiumiodid der E-konfigurierte Komplex erhalten und strukturanalytisch untersucht.

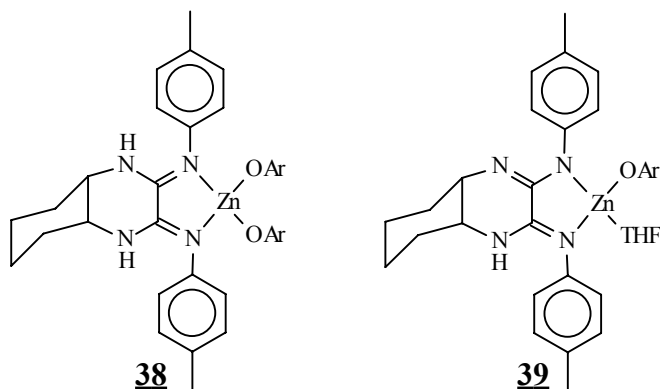


4. Durch die Reaktion des tetrameren  $(\text{EtZnOAr})_4$ -Komplexes ( $\text{Ar} = 2,6\text{-Diisopropylphenol}$ ) mit Oxalamidinen konnten fünf Zink-Zweikernkomplexe synthetisiert werden. Diese sind bis auf Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)] **33** Katalysatoren für die Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit  $\text{CO}_2$ . Unter Standardbedingungen (69 h,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ) wurden Umsatzzahlen von 68 - 276 erreicht. Die Carbonatgehalte lagen zwischen 87 - 96,5 %, was zeigt, dass die Reaktionen recht selektiv verlaufen können. Die Inaktivität des Komplexes **33** liegt an seiner Struktur, der Stickstoff des Ethylpyridins koordiniert am Zink und lässt dadurch keine Vorkoordination der Substrate während der Katalyse zu.





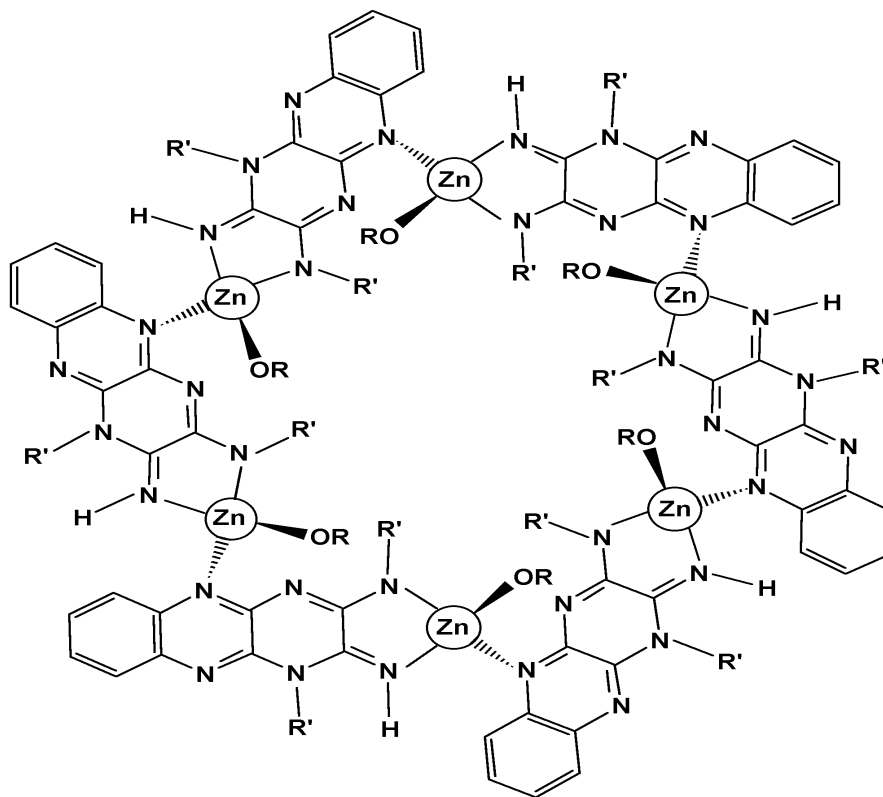
5. Von allen Chinoxalin-Liganden wurden Zink-Phenolat-Komplexe dargestellt. Dabei gelangt man im Falle des 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalins **24** zu den Komplexen **38** und **39**, in dem das Chinoxalin entweder als Neutralligand (**38**) oder als monoanionischer Chelatligand (**39**) fungiert.



Die Röntgenstrukturanalyse von Verbindung **38** zeigt, dass ein Monomeres gebildet wird, in dem das Zink erwartungsgemäß eine tetraedrische Umgebung aufweist.

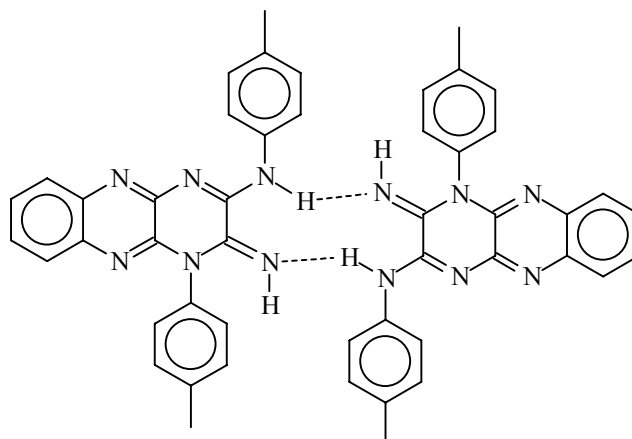
6. Bei der Durchführung der katalytischen Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit  $\text{CO}_2$  mit den Chinoxalin-Komplexen konnte eine bedeutende Umsatzsteigerung festgestellt werden. Mit der oben gezeigten Verbindung **38** wird unter Standardbedingungen eine TON von 740 (maximal mögliche = 900) erreicht. Der  $\text{CO}_2$ -Gehalt des Polymers liegt dabei bei 96,5 %. Der Katalysator arbeitet also bei guter Aktivität recht selektiv.

7. Bei der Komplexierung eines Liganden mit zusätzlichen N-Donorsätzen wurde der Zinkkomplex **41** mit einer bemerkenswerten Struktur synthetisiert.

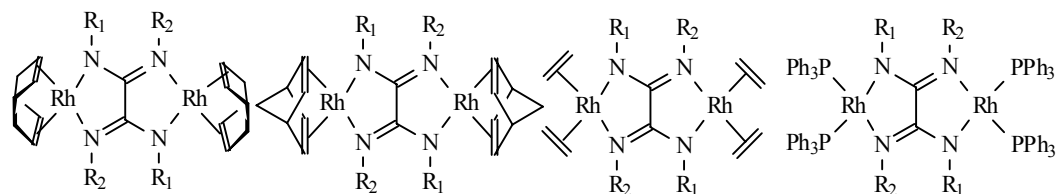


R = 2,6-Diisopropylphenol, R' = p-Tolyl

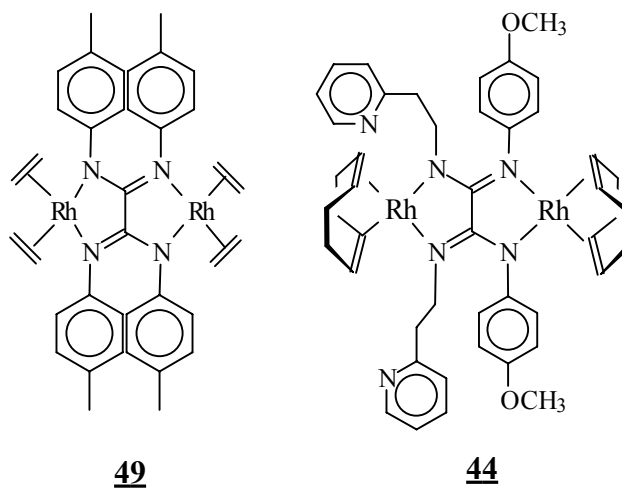
In diesem Komplex sind sechs Liganden durch sechs Zinkatome derart verknüpft, dass ein cyclisches Hexamer gebildet wird. Die Zinkatome sind dabei in einer Sesselkonformation angeordnet. Auch der freie Ligand konnte kristallisiert werden. Seine Kristallstrukturanalyse zeigt, dass zwei Monomere über Wasserstoffbrücken stabilisiert sind.



8. Durch den Umsatz der Oxalamidine mit Butyllithium und entsprechenden Rhodiumverbindungen konnten vier Typen von Rhodiumkomplexen synthetisiert werden.

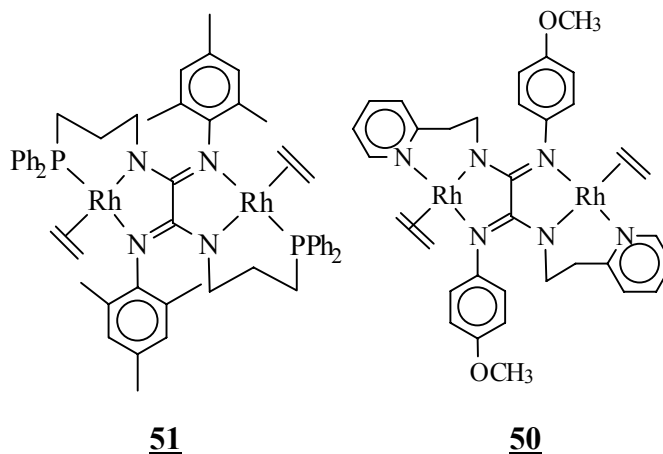


Zwei Verbindungen wurden aus Toluol umkristallisiert und führten zu Einkristallen: Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **49** und das Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I) **44**.

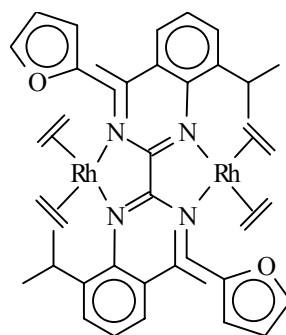


Nach Ausweis der Kristallstrukturanalyse liegt im Oxalamidinat des Komplexes **44** eine Z-Konfiguration vor. Der Stickstoff des Ethylpyridins koordiniert im Feststoff nicht am Rhodium, im Unterschied zum Zinkkomplex **33**.

9. Bei der Untersuchung der Katalyseaktivität der Rhodiumkomplexe in Bezug auf die Hydrierung von Acrylsäurebutylester erweisen sich die COD- und Norbornadienkomplexe als inaktiv. Bei den Ethylenkomplexen zeigte sich eine abgestufte Reaktivität. Die Verbindungen mit Phosphor- bzw. Stickstoff-Donoratomen am Rhodium katalysieren die Hydrierung extrem langsam.



Eine hervorragende turnover frequency (TOF) von  $388 \text{ h}^{-1}$  wurde mit der Verbindung Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **52** erzielt. Dies lässt auf einen steuernden Einfluss des Furfurylarms während der Katalyse schließen.



10. Bei der Untersuchung der Hydroformylierung von 1-Hexen zeigte sich ein ähnlicher Einfluss der Ligandstruktur auf die Umsatzzahl. Während die Komplexe mit den Donoratomen **50** und **51** nach 20 Stunden 30 % bzw. 25 % des Hexens umgesetzt haben, konnte die Verbindung **52** 53 % des Substrates umsetzen. Dabei wurde bei allen Katalysatoren ein Verhältnis von linearen zu verzweigten Aldehyd von etwa 1 : 1,6 erzielt. Die unterschiedliche Struktur der Oxalamidine hat keinen Einfluss auf die Selektivität der Katalyse.

## 4. Experimenteller Teil

### 4.1. Arbeitstechnik

Alle Katalysen und Reaktionen (mit Ausnahme der Darstellung der Liganden) wurden unter Argon als Schutzgas mit der Schlenktechnik<sup>[90]</sup> durchgeführt. THF, Ether, Toluol und Kohlenwasserstoffe wurden ketylgetrocknet und frisch destilliert eingesetzt. Alle anderen Lösungsmittel bzw. Reagenzien wurden über Molsieb A4 getrocknet und destilliert.

### 4.2. Analysenmethoden

Die NMR-Spektren wurden an Geräten der Firma BRUKER AC 200 (<sup>1</sup>H-NMR: 200 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 50 MHz) und AC 400 (<sup>1</sup>H-NMR: 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR: 100 MHz) vermessen.

Die Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL aufgenommen.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte an einem PERKIN-ELMER-System 2000 FT-IR. Die Proben wurden als Nujolverreibung vermessen.

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Chromatographen vom Typ CP 9000 der Firma CHROMPACK durchgeführt. Als Trägergas wurde Wasserstoff verwendet.

Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem Gerät des Typs Kappa CCD der Firma NONIUS bzw. mit dem ENRAF NONIUS CAD 4 aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden mit einem Gerät LECO CHNS-932 bestimmt. Die Halogenbestimmung erfolgte mittels argentometrischer Titration mit M/50 AgNO<sub>3</sub>-Lsg. .

Die Molmassenbestimmungen erfolgten mit einem Jasco-System mit  $\text{CHCl}_3$  als Lösungsmittel. Als Standard wurde Polystyrol verwendet.

### 4.3. Synthese der Liganden

#### 4.3.1. Darstellung von *Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin* 3

##### 4.3.1.1. Synthese von *N,N'*-Bis(p-tolyl)-oxamid 1

0,83 mol p-Toluidin (88,9 g) wurden in 250 ml Toluol gelöst. Anschließend wurden 0,42 mol Oxalsäurediethylester (60,6 g) zugegeben und das Gemisch wurde drei Stunden am Rückfluss erhitzt. Das entstandene Ethanol wurde abdestilliert und das weiße Pulver wurde abgesaugt. Nach dem Waschen mit Aceton betrug die Ausbeute des Oxamids 27,4 % (0,11 mol; 30,5 g).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (268,3): ber. C: 71,6 %, H: 6,01 %, N: 10,44 %, gef. C: 72,48 %, H: 6,33 %, N: 10,58 %

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 2,27 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, s, 6H), 7,14-7,18 (CH-Tolyl, d, 4H,  $^3\text{J} = 8,39$  Hz), 7,70-7,74 (CH-Tolyl, d, 4H,  $^3\text{J} = 8,51$  Hz, AA'BB'), 10,72 (NH, s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 20,41 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 120,30; 129,02 (CH-Tolyl) 133,59; 158,39; 219,58 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

##### 4.3.1.2. Synthese von *N,N'*-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2

0,11 mol *N,N'*-Bis(p-tolyl)-oxamid 1 (30,5 g) und 0,23 mol Phosphorpentachlorid (48 g) wurden in 170 ml getrocknetem Toluol suspendiert und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die klare gelbe Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und das Rohprodukt mit n-Heptan extrahiert. Man erhält das gelbe *N,N'*-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2 in 87 % Ausbeute (0,098 mol; 29,85 g).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Cl}_2$  (305,186): ber. C: 62,97 %, H: 4,62 %, N: 9,18 %, Cl: 23,23 %, gef. C: 58,67 %, H: 4,58 %, N: 8,49 %, Cl: 21,85 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2,38 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, s, 6H,  $^3\text{J} = 8,36$  Hz), 7,04-7,09 (CH-Tolyl, d, 4H,  $^3\text{J} = 8,16$  Hz, AA'BB'), 7,14-7,26 (CH-Tolyl, d, 4H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 21,11 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 120,91; 129,53 (CH-Tolyl), 136,78; 143,08 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

#### 4.3.1.3. Synthese von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3**

0,098 mol N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** (29,85 g), 0,52 mol Mesitylamin (70 g) und 0,4 mol Triethylamin (40 g) wurden 30 Stunden in 400 ml trockenem Toluol erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids wurde die Lösung zur Hälfte eingeeengt. Durch Kühlung auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  fiel das Oxalamidin als gelbes Pulver aus. Dieses wurde durch Waschen mit Pentan gereinigt. Die Ausbeute beträgt 81 % (0,08 mol; 40 g).

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4$  (502,672): ber. C: 81,23 %, H: 7,62 %, N: 11,15 %, gef. C: 81,23 %, H: 7,71 %, N: 11,07 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 2,07-2,43 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl;  $\text{CH}_3$ -Mesityl, m, 24H), 6,51-6,80 (CH-Tolyl; CH-Mesityl, m, 12H), 8,98 (NH, breit, 1,4H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 18,45; 20,51; 20,60 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl;  $\text{CH}_3$ -Mesityl), 121,72; 122,09; 127,73; 128,97 (CH-Tolyl; CH-Mesityl), 132,31; 132,77; 133,47; 143,23; 143,56 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ .)

MS (EI): 502 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_4$ ), 487 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 381 ( $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_8\text{N}$ ), 251 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{N}_2$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3284, 3244 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1639 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.3.2. Darstellung von Tetramesityl-oxalamidin **6**

##### 4.3.2.1. Synthese von N,N'-Bis(mesityl)-oxamid **4**

0,3 mol Oxalsäuredichlorid (38 g) wurden langsam zu einer Lösung von 0,6 mol Mesitylamin (81 g) in 400 ml Toluol zugetropft. Das Oxamid fällt sofort als weiße Substanz aus. Nach beendeter Zugabe wurde solange auf dem Wasserbad erwärmt, bis kein HCl mehr entwich. Das weiße Produkt wurde abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Man erhält 92,8 % N,N'-Bis(mesityl)-oxamid **4** (0,28 mol; 90 g).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$  (324,404): ber. C: 74,04 %, H: 7,46 %, N: 8,64 %, gef. C: 74,15 %, H: 7,93 %, N: 8,70 %

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) 2,11-2,23 ( $\text{CH}_3$ -Mesityl, m, 18H), 6,60; 6,91 (CH-Mesityl, 2 x s, 4H), 10,15 (NH, s, 1,4H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (DMSO-D6):  $\delta$  (ppm) 17,78; 20,39 (CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128,23 (CH-Mesityl), 131,51; 134,64; 135,87; 158,91 (C<sub>quart.</sub>)

#### 4.3.2.1. Synthese von N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid **5**

0,28 mol N,N'-Bis(mesityl)-oxamid **4** (90 g) wurden in Toluol suspendiert und mit 0,56 mol Phosphorpentachlorid (116 g) versetzt. Das Gemisch wurde sechs Stunden erhitzt. Anschließend wurde zur Trockne eingengt und das Pulver mit n-Heptan extrahiert. Man erhält das Produkt in 77 % Ausbeute (0,21 mol; 77,1 g) in Form gelber Nadeln.

C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (361,29): ber. C: 66,48 %, H: 6,14 %, N: 7,75 %, Cl: 19,62 %, gef. C: 62,6 %, H: 6,45 %, N: 7,48 %, Cl: 15,62 %

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2,10 (CH<sub>3</sub>-Mesityl, s, 12H), 2,30 (CH<sub>3</sub>-Mesityl, s, 6H), 6,92 (CH-Mesityl, s, 4H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>, Pendant):  $\delta$  (ppm) 17,62; 19,23; 20,81 (CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128,68; 129,91 (CH-Mesityl), 125,30; 125,97; 131,98; 134,73; 138,37; 138,81; 142,23 (C<sub>quart.</sub>)

#### 4.3.2.3. Darstellung von Tetramesityl-oxalamidin **6**

0,08 mol N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid **5** (30 g) wurden in Xylol gelöst. Anschließend wurden 0,5 mol Mesitylamin (67,5 g) und 0,66 mol Triethylamin (67 g) zugegeben. Das Gemisch wurde unter Rückfluss erhitzt. Nach drei Stunden entstand so viel Niederschlag, dass dieser abfiltriert wurde. Aufgrund der Menge (80 g) konnte es sich nur um das Hydrochlorid des gewünschten Produktes handeln. Dieses wurde nochmals mit 0,34 mol Triethylamin (34 g) in Xylol fünf Stunden erhitzt. Das nun entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert. Die Lösung wurde bis zur Trockne eingengt und das hellgelbe Produkt mit Pentan gewaschen. Die Ausbeute beträgt 45,8 % (0,038 mol; 21,3 g).

C<sub>38</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub> (558,776): ber. C: 81,67 %, H: 8,30 %, N: 10,03 %, gef. C: 79,35 %, H: 8,78 %, N: 9,77 %

$^1\text{H}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 2,08; 2,13 (CH<sub>3</sub>-Mesityl, 2 x s, 36H), 6,58 (CH-Mesityl, s, 7H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) 18,72; 20,60 (CH<sub>3</sub>-Mesityl), 128,11 (CH-Mesityl), 147,1 (C<sub>quart.</sub>)



MS (CI): 559 ( $M^{+1}$  entspr.  $C_{38}H_{47}N_4$ ), 279 ( $M^{+1}-C_{19}H_{24}N_2$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 3326 ( $\nu_{NH}$ ), 1634 ( $\nu_{C=N}$ -Amidin)

#### 4.3.3. *Synthese des Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidins 7*

0,055 mol N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid 5 (20 g), 0,15 mol Furfurylamin (15 g) und 0,3 mol Triethylamin (30 g) wurden in 250 ml Xylol gelöst. Nach einer Reaktionszeit von acht Stunden (Erhitzen unter Rückfluss) wurde das entstandene Triethylammoniumchlorid abfiltriert und die Lösung bis zur Trockne eingengt. Das Pulver wurde mit Pentan gewaschen, bis es eine hellbraune Farbe erhielt. Es wurden 52,4 % des Produktes erhalten (0,03 mol; 14 g).

$C_{30}H_{34}N_4O_2$  (482,598): ber. C: 74,66 %, H: 7,1 %, N: 11,61 %, gef. C: 73,37 %, H: 7,18 %, N: 11,33 %

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2,08; 2,24 ( $CH_3$ -Mesityl, 2 x s, 18H), 3,82 ( $CH_2$ -Furfuryl, s, 4H), 5,95-5,97 (CH-Furfuryl, m, 2H), 6,21-6,23 (CH-Furfuryl, m, 2H), 6,79 (CH-Mesityl, s, 4H), 7,24-7,32 (CH-Furfuryl, m, 2H), 7,45 (NH, breit, 2H)

$^{13}C$ -NMR (Pendant in  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 18,32; 20,72 ( $CH_3$ -Mesityl), 39,38 ( $CH_2$ -Furfuryl), 106,63; 110,14; 128,03; 141,90 (CH-Furfuryl bzw. -Mesityl), 131,42; 144,57; 151,85 ( $C_{quart.}$ )

MS (CI): 483 ( $M^{+1}$  entspr.  $C_{30}H_{35}N_4O_2$ ), 401 ( $M^{+1}-C_5H_6O$ ), 283 ( $M^{+1}-C_{15}H_{18}N_2O$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 3309 ( $\nu_{NH}$ ), 1644 ( $\nu_{C=N}$ -Amidin)

#### 4.3.4. *Synthese des Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidins 10*

##### 4.3.4.1. Herstellung von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxamid 8

0,28 mol 2,6-Diisopropylamin (50 g) wurden in 350 ml Toluol gelöst. Unter Rühren wurden langsam 0,14 mol Oxalsäuredichlorid (17,9 g) zugetropft. Das Produkt fiel sofort als weißer Niederschlag aus. Nach kurzzeitigem Erwärmen auf dem Wasserbad zur HCl-Vertreibung wurde der Niederschlag abfiltriert und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen wurden 0,12 mol des weißen N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxamids 8 (86,8 %; 50 g) erhalten.

$C_{26}H_{36}N_2O_2$  (408,56): ber. C: 76,43 %, H: 8,88 %, N: 6,86 %, gef. C: 76,21 %, H: 8,95 %, N: 6,80 %

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 1,14 ( $\text{CH}_3$ -Dipp, d, 24H,  $^3\text{J}= 6,84$  Hz), 3,03 (CH-Dipp, sp, 4H,  $^3\text{J}= 6,81$  Hz), 7,17-7,29 (CH-Aromat, m, 6H), 10,30 (NH, s, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO- $\text{D}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 23,23 ( $\text{CH}_3$ -Dipp), 28,16 (CH-Dipp), 122,92; 145,53; (CH-Aromat), 127,76; 131,81; 160,23 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

#### 4.3.4.2. Herstellung von N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxalimidoylchlorid **9**

0,12 mol N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxamid **8** (50 g) wurden in Toluol suspendiert und mit 0,24 mol Phosphorpentachlorid (50,8 g) versetzt. Das Gemisch wurde sechs Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde zur Trockne eingeeengt. Das erhaltene braune Öl wurde säulenchromatographisch mit Kieselgel 60 (Laufmittel Toluol) gereinigt. Man erhält 68 % des Produktes (0,08 mol; 37 g) in Form eines gelben Öls.

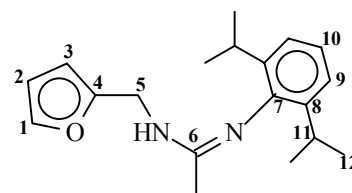
$^1\text{H-NMR}$  (THF- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  (ppm) 1,19-1,26 ( $\text{CH}_3$ -Dipp, m, 24H), 2,73-2,91 (CH-Dipp, sp, 4H), 7,12-7,27 (CH-Aromat, m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF- $\text{D}_8$ ):  $\delta$  (ppm) 23,12; 23,29 ( $\text{CH}_3$ -Dipp), 29,53; 29,74 (CH-Dipp), 124,03; 124,15; 126,64; 136,36; 137,31; 138,68; 142,92 (CH-Aromat +  $\text{C}_{\text{quart.}}$  - Aromat + Brücke)

#### 4.3.4.3. Synthese des Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidins **10**

0,02 mol der Verbindung **9** (9 g) wurden in Xylol gelöst. Nach der Zugabe von 0,04 mol Furfurylamin (3,9 g) und 0,07 mol Triethylamin (7,3 g) wurde das Gemisch fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert, das Filtrat wurde eingeeengt und das hellbraune Produkt mit Ether gewaschen. Es wurden 77,6 % des Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidins **10** (0,016 mol; 8,8 g) erhalten.

$\text{C}_{36}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_2$  (566,754): ber. C: 76,29 %, H: 8,18 %, N: 9,89 %, gef. C: 74,01 %, H: 8,05 %, N: 9,73 %



$^1\text{H-NMR}$  (THF-D<sub>8</sub>, H,H-COSY):  $\delta$  (ppm) 1,08-1,30 (H<sub>12</sub>, m, 24H), 3,10 (H<sub>11</sub>, s, 4H), 4,01 (H<sub>5</sub>, s, 4H), 6,04 (H<sub>3</sub>, s, 2H), 6,24-6,29 (H<sub>2</sub>, m, 2H), 6,94-6,97 (H<sub>10</sub>, dd, 2H), 7,02-7,06 (H<sub>9</sub>, m, 4H), 7,33 (H<sub>1</sub>, d, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D<sub>8</sub>, Pendant, C,H-COSY):  $\delta$  (ppm) 22,72; 23,78 (C<sub>12</sub>), 29,15 (C<sub>11</sub>), 40,61 (C<sub>5</sub>), 106,99 (C<sub>3</sub>), 110,89 (C<sub>2</sub>), 123,19 (C<sub>9</sub>), 123,59 (C<sub>10</sub>), 142,95 (C<sub>1</sub>), 138,91; 145,10; 153,20; 157,58 (C<sub>quart.</sub>)

MS (CI): 567 ( $\text{M}^{+1}$  entspr.  $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{N}_4\text{O}_2$ ), 485 ( $\text{M}^{+1}$ - $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3303 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1665 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.3.5. *Synthese des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins 13*

##### 4.3.5.1. Herstellung von N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxamid 11

0,4 mol p-Anisidin (50 g) wurden in 400 ml Toluol gelöst und langsam unter Rühren 0,2 mol Oxalsäuredichlorid (25,8 g) zugetropft. Das Produkt fiel sofort in Form eines weißen Pulvers aus. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad (30 min) wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Nach dem Trocknen erhält man in 90-prozentiger Ausbeute das weiße N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxamid 11 (0,18 mol; 55,5 g).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (300,298): ber. C: 63,99 %, H: 5,37 %, N: 9,33 %, gef. C: 63,75 %, H: 5,41 %, N: 9,20 %

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 3,75 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl, s, 6H), 7,04; 7,27; 7,74 (CH-Anisidyl, 4 x d, 8H), 10,05 (NH, breit, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 55,14; 55,37 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl), 113,81; 114,77; 121,79; 124,06; 130,66; 156,08 (CH-Aromat + C<sub>quart.</sub>-Aromat + Brücke)

##### 4.3.5.2. Herstellung von N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxalimidoylchlorid 12

0,18 mol N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxamid 11 (55 g) wurden in Toluol suspendiert und mit 0,37 mol Phosphorpentachlorid (77 g) versetzt. Das Gemisch wurde fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde das Toluol/ POCl<sub>3</sub>- Gemisch abdestilliert und der Rückstand mit Heptan/Toluol (10 : 1) extrahiert. Nach dem Trocknen erhält man 84,6 % des gelben N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxalimidoylchlorids 12 (0,16 mol; 52,8 g).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: (337,184) ber. C: 56,99 %, H: 4,19 %, N: 8,31 %, Cl: 21,03 % gef. C: 55,68 %, H: 4,22 %, N: 8,26 %, Cl: 21,07 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 3,82 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl, s, 6H), 6,98-7,04 (CH-Anisidyl, d, 4H, <sup>3</sup>J= 9,08 Hz), 7,28- 7,32 (CH-Anisidyl, d, 4H, <sup>3</sup>J= 9,08 Hz, AA'BB')

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 55,60 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl), 114,78, 124,54 (CH-Anisidyl), 136,00, 138,8, 160,05 (C<sub>quart.</sub>-Aromat + Brücke)

#### 4.3.5.3. Synthese des Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidins **13**

0,04 mol des Imidoylechlorids **12** (13,8 g) wurden zusammen mit 0,08 mol 2-(2-Aminoethyl)-pyridin (10 g) und 0,16 mol Triethylamin (16,6 g) in Xylol gelöst. Die dunkelbraune Lösung wurde fünf Stunden am Sieden erhalten und danach der Niederschlag von NEt<sub>3</sub>\*HCl abfiltriert. Die Lösung wurde eingeeengt bis ein braunes Produkt ausfiel. Dieses wurde erneut abfiltriert und mit Pentan gewaschen. Die restliche Lösung wurde eingeeengt bis ein schwarzes Öl übrigblieb. Auf die Reinigung wurde verzichtet, da das vorher erhaltene Oxalamidin in ausreichender Menge angefallen ist : 38,4 % (0,016 mol; 8 g).

C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (508,596): ber. C: 70,84 %, H: 6,34 %, N: 16,52 %, gef. C: 71,09 %, H: 6,78 %, N: 16,23 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 2,62 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl, s, 4H), 3,02 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl, t, 4H), 3,67 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl, s, 6H), 6,40-6,76 (CH-Anisidyl, m, 8H), 7,01-7,19 (CH-Ethylpyridyl, m, 6H), 7,57-7,62 (CH-Ethylpyridyl, t, 4H), 8,45 (NH, d, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 37,46; 41,31 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl), 55,29 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl), 113,72; 121,72; 123,28; 123,86; 136,68; 144,19; 149,83; 151,98; 155,93; 161,33 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (CI) 509 (M<sup>+1</sup> entspr. C<sub>30</sub>H<sub>33</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), 415 (M<sup>+1</sup>-C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>N)

IR (Nujol): ν (cm<sup>-1</sup>) 3249 (ν<sub>NH</sub>), 1640 (ν<sub>C=N</sub>-Amidin)

#### 4.3.6. Synthese des Tetraphenyl-oxalamidins **14**

Die Synthese wurde von *Böttcher*<sup>[24]</sup> durchgeführt.

#### 4.3.7. Synthese des *Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidins 15*

0,019 mol N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid **5** (7 g) wurden zusammen mit 0,038 mol 4-t-Butylanilin (5,8 g) und 0,3 mol Triethylamin (30,4 g) fünf Stunden in Toluol unter Rückfluss erhitzt. Entstandenes Triethylammoniumchlorid wurde abfiltriert und die Lösung eingedampft. Beim Extrahieren mit Heptan löste sich nur unumgesetztes Imidoylchlorid **5**. Der Frittenrückstand wurde in THF aufgenommen und filtriert. Nach dem Einengen und Trocknen konnten 17,9 % des gelben Oxalamidins (0,003 mol, 2 g) gewonnen werden.

C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub> (586,828): ber. C: 81,86 %, H: 8,59 %, N: 9,55 %, gef. C: 81,24 %, H: 9,12 %, N: 9,70 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 1,18 (CH<sub>3</sub>-t-Butylphenyl, s, 18H), 2,04; 2,09 (CH<sub>3</sub>-Mesityl, 2 x s, 12H), 2,50 (CH<sub>3</sub>-Mesityl, s, 6H), 6,46 (CH-Mesityl, s, 4H), 6,61 (CH-t-Butylphenyl, s, 4H), 6,84 (CH-t-Butylphenyl, d, 4H), 9,00 (NH, breit, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 18,71; 20,74; 31,63; 34,55 (CH<sub>3</sub>-Mesityl + t-Butylphenyl), 124,44; 128,68 (CH-Aromat)

MS (CI): 587 (M<sup>+</sup> entspr. C<sub>40</sub>H<sub>51</sub>N<sub>4</sub>), 293 (M<sup>+</sup>-C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>)

IR (Nujol): ν (cm<sup>-1</sup>) 3261 (ν<sub>NH</sub>), 1655 (ν<sub>C=N</sub>-Amidin)

#### 4.3.8. Darstellung von *Tetra(p-tolyl)-oxalamidin 16*

0,038 mol der erneut dargestellten Verbindung N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** (11,6 g) wurden in Toluol gelöst. Anschließend wurden 0,09 mol p-Toluidin (9,6 g) und 0,3 mol Triethylamin (30,4 g) zugegeben und das Gemisch wurde vier Stunden erhitzt. Nach dem Abtrennen des Triethylammoniumchlorids in der Wärme wurde die Lösung gekühlt. Es wurden vier Fraktionen hellgelber Kristalle erhalten: 72,8 % (0,028 mol; 12,4 g).

C<sub>30</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub> (446,568): ber. C: 80,68 %, H: 6,77 %, N: 12,55 %, gef. C: 79,80 %, H: 6,74 %, N: 12,14 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 2,24 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, s, 12H), 6,46; 6,86; 7,02; 7,68 (CH-Tolyl, breite Signale, 16H), 8,70 (NH, s, 1,5 H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 20,77 (CH<sub>3</sub>-Tolyl), 122,21; 130,01; 131,87; 148,66 (CH-Aromat + C<sub>quart.</sub>-Aromat + Brücke)

MS (CI): 447 (M<sup>+</sup> entspr. C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>), 223 (M<sup>+</sup>-C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>)

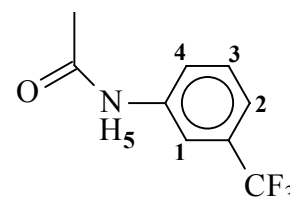
IR (Nujol):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3275 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1634 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.3.9. Herstellung von *Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin* **19**

##### 4.3.9.1. Synthese von N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **17**

Da die Reaktion von N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** mit 3-Trifluormethylanilin nicht zum gewünschten Produkt führte, wurde die Verbindung **19** ausgehend vom N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **17** dargestellt. Es wurden 0,075 mol 3-Trifluormethylanilin (12,2 g) in Toluol gelöst und langsam unter Rühren 0,038 mol Oxalsäuredichlorid (4,8 g) zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde das Produkt noch 30 min auf dem Wasserbad erwärmt. Dabei löste sich das weiße Pulver auf, welches in der Kälte kristallin wieder ausfiel. Nach dem Waschen mit Hexan erhält man 80,8 % N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **17** (0,03 mol; 11,6 g).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>F<sub>6</sub> (376,24): ber. C: 51,07 %, H: 2,68 %, N: 7,45 %, gef. C: 51,66 %, H: 2,99 %, N: 7,39 %



<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 7,49-7,52 (H<sub>4</sub>, d, 2H, <sup>3</sup>J= 7,85 Hz), 7,59-7,66 (H<sub>3</sub>, t, 2H, <sup>3</sup>J= 7,88 bzw. 8,00 Hz), 8,11-8,16 (H<sub>2</sub>, d, 2H, <sup>3</sup>J= 8,22 Hz), 8,33 (H<sub>1</sub>, s, 2H), 11,22 (H<sub>5</sub>, s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>):  $\delta$  (ppm) 116,66; 116,74; 120,89; 120,97; 121,22; 124,07; 129,12; 129,75; 129,92; 138,33; 158,59 (CH-Aromat + C<sub>quart.</sub>-Aromat + Brücke)

##### 4.3.9.2. Darstellung von N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid **18**

0,03 mol N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid **17** (11,6 g) wurden in Toluol gelöst und 0,06 mol Phosphorpentachlorid (12,9 g) zugegeben. Das Gemisch wurde vier Stunden erhitzt. Danach wurde es eingengt, bis ein Öl zurückblieb. Dieses wurde in Heptan aufgenommen und filtriert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man 86,8 % des gelben N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorids **18** (0,027 mol; 11,1 g).

$C_{16}H_8N_2Cl_2F_6$  (413,132): ber. C:46,51 %, H: 1,95 %, N: 6,75 %, gef. C: 45,89 %, H: 2,17 %, N: 6,65 %

#### 4.3.9.3. Herstellung von Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin **19**

0,027 mol N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid **18** (11,1 g) wurden zusammen mit 0,056 mol p-Toluidin (6 g) und 0,18 mol Triethylamin (18,2 g) in Toluol gelöst und fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde der Niederschlag von Triethylammoniumchlorid in der Wärme abfiltriert. Das Filtrat wurde eingeeengt, bis ein Öl zurückblieb. Dieses wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Laufmittel Methylenchlorid), die zweite Fraktion auf der Säule ergibt 18,8 % des gelben Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidins **19** (0,005 mol; 2,8 g).

$C_{30}H_{24}N_4F_6$  (554,514): ber. C: 64,97 %, H: 4,36 %, N: 10,10 %, gef. C: 63,32 %, H: 3,85 %, N: 9,87 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 2,15-2,29 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, m, 6H), 6,44-8,16 (CH-Aromaten, m, 16H), 9,12 (NH, m, 1,6H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,76 (CH<sub>3</sub>-Tolyl), 119,47; 120,35; 120,54; 122,02; 122,52; 123,20; 123,83; 124,70; 125,49; 127,93; 129,23; 129,55; 129,70; 129,91; 130,11; 130,37; 133,08; 138,34; 149,07; 150,53 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (CI): 555 (M<sup>+1</sup> entspr. C<sub>30</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>F<sub>6</sub>), 535 (M<sup>+1</sup>-HF), 277 (M<sup>+1</sup>-C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>N<sub>2</sub>F<sub>3</sub>)

IR (Nujol):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3250 ( $\nu_{NH}$ ), 1682 ( $\nu_{C=N}$ -Amidin)

#### 4.3.10. Herstellung von Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidin **20**

0,05 mol N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** (15 g) wurden in Toluol gelöst. Danach wurden 0,13 mol 4-Dimethylaminoanilin (18 g) und 0,18 mol Triethylamin (18,2 g) zugegeben und das Gemisch wurde fünf Stunden unter Rückfluss gehalten. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wurde warm abfiltriert und die Lösung wurde gekühlt. Das Produkt fiel in Form eines gelben Pulvers mit einer Ausbeute von 59,5 % (0,03 mol, 15 g) aus.

$C_{32}H_{36}N_6$  (504,65): ber. C: 76,16 %, H: 7,19 %, N: 16,61 %, gef. C: 75,61 %, H: 7,49 %, N: 16,76 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 2,22 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, s, 6H), 2,83 ( $\text{CH}_3$ -4-dap, s, 12H), 6,57; 6,83; 6,99; 7,64 (CH-Aromaten, breit, 16H), 8,43 (NH, breit, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,78 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 41,17; 41,22 ( $\text{CH}_3$ -4-dap), 113,65; 122,14; 129,20; 131,34; 147,65 (CH-Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

MS (CI): 505 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6$ ), 252 ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N}_3$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3241 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1634 ( $\nu_{\text{C=N}}$ -Amidin)

#### **4.3.11. Darstellung von Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidin 21**

Diese Verbindung wurde von Stollenz<sup>[51]</sup> dargestellt.

#### **4.3.12. Synthese des 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalins 22**

0,016 mol N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2 (5 g) wurden zusammen mit 0,016 mol o-Phenylendiamin (1,8 g) und 0,06 mol Triethylamin (6,5 g) fünf Stunden in Toluol unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wurde dann heiß filtriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Die dunkelbraune ölarartige Substanz wurde säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Laufmittel Ether) gereinigt. Die erste Fraktion auf der Säule ergab 55 % des gelben 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalins 22 (0,0088 mol; 3 g).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$  (340,408): ber. C: 77,62 %, H: 5,92 %, N: 16,46 %, gef. C: 76,80 %, H: 5,24 %, N: 16,28 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 2,15-2,32 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, m, 6H), 6,43-8,11 (CH-Aryl + NH, m, 13H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,82 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 115,03; 121,17; 125,51; 126,53; 129,65; 129,89; 132,33 (CH-Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

MS (EI): 340 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_4$ ), 249 ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_7\text{H}_7$ ),

IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3317 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1641 ( $\nu_{\text{C=N}}$ -Amidin)

#### **4.3.13. Darstellung von (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalin 23**

0,021 mol N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid 2 (6,4 g) wurden in Toluol gelöst. Danach wurden 0,021 mol 1,2-Diamino-4-methylbenzol (2,56 g) und 0,057 mol Triethylamin (5,8 g) zugegeben und das Gemisch wurde fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde heiß filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Es



verblieb ein brauner, ölarziger Rückstand, welcher säulenchromatographisch gereinigt wurde (Kieselgel 60, Laufmittel Ether). Die erste Fraktion lieferte 87,7 % des gelben Produktes **23** (0,018 mol; 6,5 g).

C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub> (354,434): ber. C: 77,94 %, H: 6,26 %, N: 15,81 %, gef. C: 76,77 %, H: 6,10 %, N: 15,09 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 2,25-2,42 (CH<sub>3</sub>-Tolyl + Chinoxalin, 3 x s, 9H), 6,46-7,71 (CH-Aryl, m, 11H), 8,20 (NH, breit, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,84, 21,32 (CH<sub>3</sub>-Tolyl + Chinoxalin), 121,01; 121,14; 125,93; 126,84; 128,79; 129,29; 129,69; 130,32; 132,07; 132,20; 134,93 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (EI): 354 (M<sup>+</sup>entspr. C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>), 339 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)

IR (Nujol): ν (cm<sup>-1</sup>) 3321 (ν<sub>NH</sub>), 1643, 1623 (ν<sub>C=N</sub>-Amidin)

#### **4.3.14. Synthese des 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalins 24**

0,018 mol N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid **2** (5,6 g) wurden zusammen mit 0,018 mol 1,2-Diaminocyclohexan (cis/trans- Gemisch; 2,1 g) und 0,057 mol Triethylamin (5,8 g) in Toluol sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Niederschlag des Triethylammoniumchlorids heiß abfiltriert und das Filtrat zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel 60, Laufmittel Ether). Die ersten beiden Fraktionen ergaben zusammen 70,9 % der gelben Verbindung **24** (cis/trans-Gemisch; 0,013 mol; 4,5 g).

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub> (346,456): ber. C: 76,26 %, H: 7,56 %, N: 16,17 %, gef. C: 76,52 %, H: 7,40 %, N: 15,80 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 1,22-1,82 (CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl, m, 8H), 2,25; 2,28 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, 2 x s, 6H), 2,90-3,77 (CH-Cyclohexyl, 4 x m, 2H), 5,75; 6,00 (NH, 2 x s, 1H), 6,78-6,84 (CH-Tolyl, dd, 2H, <sup>3</sup>J= 8,21 Hz, <sup>4</sup>J= 4,06 Hz), 6,99- 7,13 (CH-Tolyl, 2 x d, 4H, <sup>3</sup>J= 7,95 bzw. 8,10Hz), 7,71-7,77 (CH-Tolyl, dd, 2H, <sup>3</sup>J= 8,47 Hz, <sup>4</sup>J= 3,01 Hz), 8,63 (NH, s, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,80; 20,82 (CH<sub>3</sub>-Tolyl), 20,83; 22,70; 24,98; 26,10; 29,85; 31,49; 32,07; 34,36 (CH<sub>2</sub>-Cyclohexyl), 50,61; 55,21; 56,03; 61,23 (CH-Cyclohexyl), 118,91; 122,27; 129,40; 130, 47 (CH-Tolyl), 132,54; 132,70; 139,28; 139,36; 143,87; 144,96; 146,43; 146,81; 148,23; 148,36 (C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (EI): 346 (M<sup>+</sup>entspr. C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>), 331 (M<sup>+</sup>-CH<sub>4</sub>)

IR (Nujol):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3391; 3345 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1648 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.3.15. *Synthese des (2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalins 25*

Das 4-t-Butylphenyl-oxalimidoylchlorid wurde im Rahmen eines Praktikums dargestellt. 0,0077 mol dieser Verbindung (3 g) wurden in Toluol gelöst. Anschließend wurden 0,0077 mol 1,2-Diamino-4-methylbenzol (0,9 g) und 0,015 mol Triethylamin (1,5 g) zugegeben. Das Gemisch wurde dann fünf Stunden zum Sieden erhitzt, und der entstandene Niederschlag wurde heiß abfiltriert. Nach dem Abdestillieren des Toluols erfolgte eine säulenchromatographische Reinigung (Kieselgel 60, Laufmittel Ether). Die erste Fraktion ergab 62,6 % des gelben Produktes 25 (0,0048 mol, 2,1 g).

C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub> (438,590): ber. C: 79,4 %, H: 7,81 %, N: 12,77 %, gef. C: 76,74 %, H: 7,46 %, N: 12,20 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,32-1,36 (CH<sub>3</sub>-t-Butylphenyl, m, 18H), 2,44 (CH<sub>3</sub>-Chinoxalin, s, 3H), 7,00-7,80 (CH-Aryl, 4 x m, 11H), 8,04; 8,09 (NH, 2 x s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 21,39; 31,78; 34,77 (CH<sub>3</sub>-Chinoxalin + t-Butyl-phenyl), 120,55; 120,70; 125,83; 125,92; 126,19; 127,27; 128,78; 129,55; 135,23; 135,92; 137,83; 139,11; 139,20; 141,92; 142,46; 145,38; 145,51 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (EI): 438 (M<sup>+</sup>entspr. C<sub>29</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>), 423 (M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)

IR (Nujol):  $\nu$  (cm<sup>-1</sup>) 3390 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1641 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.3.16. *Darstellung von 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino-[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin 26*

Dieser Ligand wurde erstmals von *Hampel*<sup>[44]</sup> im Rahmen seiner Dissertationsarbeit dargestellt.

0,005 mol Bis(p-tolyl)-bis(dihydro)-oxalamidin (1,3 g) wurden in THF gelöst und bei -78 °C mit 0,010 mol BuLi (1,6 M Lsg. in Hexan) versetzt. Die Suspension wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 0,005 mol 2,3-Bis(chloro)-chinoxalin (1 g) in THF zugegeben. Die orangefarbene Suspension wurde 48 Stunden gerührt. Es wurde eine dunkelbraune Lösung erhalten, welche fünf Stunden zum Sieden erhitzt wurde. Der dabei entstandene gelbe Niederschlag wurde abfiltriert und aus Aceton

umkristallisiert. Auf die säulenchromatographische Reinigung des eingeeengten Filtrats wurde verzichtet, da die bisher erzielte Ausbeute von 28,2 % der Verbindung **26** (0,0014 mol; 0,555 g) ausreichend war. Kristalle wurden aus Aceton bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_6$  (392,442): ber. C: 73,44 %, H: 5,14 %, N: 21,41 %, gef. C: 71,11 %, H: 4,99 %, N: 20,05 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 2,40 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, s, 3H), 2,55 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl, s, 3H), 7,21-8,10 (CH-Aryl, 2 x m, 3 x d, 12H + 1NH), 9,43 (NH, s, 1H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ; DEPT 135):  $\delta$  (ppm) 21,42; 21,82 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 127,76; 127,92; 128,42; 128,53; 128,98; 129,37; 130,10; 131,30; 131,76 (CH-Aryl), 121,19; 132,09; 134,67; 135,70; 139,02; 139,69; 140,26; 140,44; 142,95; 147,19; 150,34 ( $\text{C}_{\text{quart}}$ -Aromaten + Brücken)

MS (CI): 393 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_6$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) 3424 ( $\nu_{\text{NH}}$ ), 1633 ( $\nu_{\text{C=N-Amidin}}$ )

#### 4.4. Synthese der Magnesiumkomplexe

##### 4.4.1. Darstellung von *E*-Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] **27**

0,75 mmol von Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin **3** (377,0 mg) wurden in THF gelöst und mit 1,5 mmol Methylmagnesiumiodid (3 M Lsg. in Ether) versetzt. Nach beendeter Blasenbildung viel sofort wenig weisser Niederschlag von  $\text{MgI}_2(\text{THF})_6$  aus, welcher abfiltriert wurde. Im Filtrat fielen über Nacht farblose Kristalle aus, welche analysiert wurden.

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{I}_2\text{Mg}_2$  (1091,468): ber. C: 55,02 %, H: 6,28 %, N: 5,13 %, gef. C: 48,53 %, H: 6,01 %, N: 4,52 %, daraus berechnetes Atomverhältnis ergibt  $\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{N}_4$

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8, Nachtmessung aufgrund der extrem schlechten Löslichkeit):  $\delta$  (ppm) 1,64-1,82 ( $\text{CH}_2$ -THF + THF-D8, m), 2,02-2,22 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl + Mesityl, m, 24H), 3,47-3,67 ( $\text{CH}_2$ -THF + THF-D8, m), 6,30-6,91 (CH-Aryl, m, 12H)

MS (EI): 653 ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{IMg}$ ), 502 ( $\text{M}^+$ - $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{Mg}_2$ )

#### 4.4.2. Darstellung von *Z*-Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] 28

1,1 mmol Bis(mesityl)-bis(*p*-tolyl)-oxalamidin **3** (552,9 mg) wurden in THF gelöst und mit 0,55 mmol Diethylzink (1,1 M Lsg. in Toluol) versetzt. Die Lösung wurde eine Stunde bei RT gerührt. Anschließend wurden 1,1 mmol Methylmagnesiumiodid (3 M Lsg in Ether) zugegeben. Der wenige Niederschlag von  $\text{MgI}_2(\text{THF})_6$  wurde abfiltriert, die Lösung etwas eingengt und die entstandenen farblosen Kristalle analysiert.

$\text{C}_{50}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4\text{I}_2\text{Mg}_2$  (1091,468): siehe Verbindung 27

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,70-1,77 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ , m), 1,92- 2,19 ( $\text{CH}_3\text{-Tolyl} + \text{Mesityl}$ , m, 24H), 3,55-3,61 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ , m), 6,10-6,98 (CH-Aryl, m, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 18,68; 20,62 ( $\text{CH}_3\text{-Tolyl} + \text{Mesityl}$ ), 24,40-26,26 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ ), 66,40-68,15 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ ), 122,97; 128,24; 128,69; (CH-Aryl), für  $\text{C}_{\text{quart.}}$  zu kurz gemessen

MS (EI): 502 ( $\text{M}^+ - \text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{I}_2\text{Mg}_2$ )

#### 4.4.3. Synthese von *E*-Bis(mesityl)-bis(4-*t*-butylphenyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] 29

0,75 mmol des Bis(mesityl)-bis(4-*t*-butylphenyl)-oxalamidins **15** (440,1 mg) wurden in THF gelöst und 1,5 mmol Methylmagnesiumiodid (3 M Lsg in Ether) zugetropft. Der entstandene weiße Niederschlag von  $\text{MgI}_2(\text{THF})_6$  wurde abfiltriert und die Lösung wurde bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  zur Kristallisation gestellt. Dabei bildeten sich farblose Kristalle.

$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{I}_2\text{Mg}_2$  (1175,624): ber. C: 57,21 %, H: 6,86 %, N: 4,77 %, gef. C: 57,13 %, H: 7,40 %, N: 4,20 %,  $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{N}_4\text{O}_4\text{I}_2\text{Mg}_2 \cdot 2\text{THF}$ : ber. C: 58,24 %, H: 7,33 %, N: 4,24 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,12-1,25 ( $\text{CH}_3\text{-t-Butylphenyl}$ , m, 18H), 1,68-1,76 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ , m), 1,99-2,38 ( $\text{CH}_3\text{-Mesityl}$ , m, 18H), 3,53-3,61 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ , m), 6,40; 6,42 (CH-Mesityl, 2 x s, 4H), 6,56-6,96 (CH-*t*-Butylphenyl, m, 8H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,24; 18,71; 20,74; 31,63; 34,56 ( $\text{CH}_3$ ), 24,40-26,27 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ ), 66,40-68,16 ( $\text{CH}_2\text{-THF} + \text{THF-D8}$ ), 124,33; 124, 50; 128,67 (CH-Aryl), für  $\text{C}_{\text{quart.}}$  zu kurz gemessen

MS (EI): 1174 ( $M^+$  entspr.  $C_{56}H_{80}N_4O_4I_2Mg_2$ ), 1032 ( $M^+-C_8H_{16}O_2$ ), 737 ( $M^+-C_{16}H_{32}IMg$ ), 586 ( $M^+-C_{16}H_{32}I_2Mg_2$ )

#### 4.5. Synthese der Zinkkomplexe

##### 4.5.1. Darstellung von *Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] 30*

2,2 mmol Diethylzink (1,1 M Lsg. in Toluol) wurden in 10 ml THF verdünnt und unter Rühren mit 2,2 mmol Acetylaceton (0,22 ml, 220,2 mg) versetzt. Dabei bildete sich der von *Döhler*<sup>[23]</sup> entdeckte dimere Acetylacetonato-ethyl-zink(II)-Komplex. Zu diesem wurde eine Lösung von 1,1 mmol Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** in THF unter Rühren langsam zugegeben. Nach Beendigung der Blasenbildung und weiterem 30-minütigem Rühren wurde das THF entfernt und der Komplex in Ether aufgenommen. Dabei lösten sich alle Verunreinigungen und das Produkt konnte als weißes Pulver isoliert werden.

$C_{44}H_{50}N_4O_4Zn_2$  (829,644): ber. C: 63,69 %, H: 6,07 %, N: 6,75 %, gef. C: 64,28 %, H: 6,24 %, N: 6,90 %

$^1H$ -NMR (THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) 1,58-1,77 ( $CH_3$ , m, 13H (inclusive THF)), 1,89-2,12 ( $CH_3$ , 2 x d, 3 x s, 25H), 2,49 ( $CH_3$ , s, 2H), 5,01-5,12 (CH-acac, 3 x s, 2H), 6,23-6,67 (CH-Aryl, m + 1s, 12H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D<sub>8</sub>):  $\delta$  (ppm) 18,74; 18,89; 20,52; 20,62 ( $CH_3$ -Aryl), 27,71 ( $CH_3$ -acac), 100,06 (CH-acac), 122,92; 123,18; 123,57; 128,09; 128,66; 128,83; 130,92; 130,98; 131,06; 132,10; 132,18; 132,62; 132,82; 132,88, 142,47; 143,77; 144,07 (CH-Aromaten +  $C_{quart.}$ -Aromaten + Brücke), 194,40 ( $C_{quart.}$ -acac)

MS (EI): 826 ( $M^+$  entspr.  $C_{44}H_{50}N_4O_4Zn_2$ ), 811 ( $M^+-CH_3$ ), 663 ( $M^+-C_5H_8OZn$ )

IR (Nujol):  $\nu$  ( $cm^{-1}$ ) 1589 ( $\nu_{C=N}$ -Amidin)

##### 4.5.2. Allgemeine Darstellung der Phenolatkomplexe

Diethylzink (1,1 M Lsg. in Toluol) wurde in 10 ml THF verdünnt und ein Überschuss an 2,6-Diisopropylphenol zugegeben. Nach beendeter Blasen- und Wärmeentwicklung wurde noch 30 min gerührt und der Ligand (je nach Koordinationssphäre äquimolar oder in halber Stoffmenge bezogen auf Diethylzink) in THF zugegeben. Die Lösung wurde über Nacht stehengelassen und dann bis zur Trockne eingengt.

Anschließend wurde mit Ether gewaschen, wobei sich das Produkt als unlöslich erwies und die Verunreinigungen (z. B. überschüssiges Phenol) sich sehr gut lösten. Produkte, die sich in Ether lösten, wurden mit Pentan gewaschen. Die Ausbeuten lagen bei 70 – 80 %. Massenspektren dieser Verbindungen waren nur bei besonders stabilen Komplexen zu erhalten.

**4.5.2.1. Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] 31**

$C_{66}H_{86}N_4O_4Zn_2$  (1130,152) ber. C: 70,14 %, H: 7,67 %, N: 4,96 %, gef. C: 69,64 %, H: 7,81 %, N: 4,83 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 0,66-1,27 (CH<sub>3</sub>-Dipp, 6 x d, 24H,  $^3J$  der beiden Hauptsignale= 6,82 Hz bzw. 6,87 Hz), 1,58-2,26 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, Mesityl, m, 24H + THF), 2,90 (CH-Dipp, sp, 2H,  $^3J$ = 6,70 Hz), 3,23 (CH-Dipp, sp, 2H,  $^3J$ = 6,68 Hz), 6,23-6,79 (CH-Aryl, m, 16H), 6,89-6,96 (CH-Dipp (p-Stellung), m, 2H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,24; 19,38; 19,69; 20,51; 23,22; 23,47; 26,27 (CH<sub>3</sub>); 27,36; 27,56 (CH-Dipp), 122,34; 123,67; 128,34; 129,12; 131,23; 137,59 (CH-Aryl), für C<sub>quart.</sub> zu kurz gemessen

**4.5.2.2. Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] 32**

$C_{62}H_{78}N_4O_4Zn_2$  (1074,048) ber. C: 69,33 %, H: 7,32 %, N: 5,22 %, gef. C: 67,90 %, H: 7,55 %, N: 4,86 %,  $C_{62}H_{78}N_4O_4Zn_2 \cdot 1$  THF ber. C: 69,16 %, H: 7,56 %, N: 4,89 %

$^1H$ -NMR (Toluen-D8):  $\delta$  (ppm) 1,09; 1,12 (CH<sub>3</sub>-Dipp, d, 24 H,  $^3J$ = 6,68 Hz), 1,34-1,40 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, m, 12H), 1,85 (CH<sub>2</sub>-THF, m, 8H), 2,91 (CH-Dipp, breit, 2,5H), 3,46-3,53 (CH<sub>2</sub>-THF, m, 9H), 6,42-7,04 (CH-Aryl, m, 24 H)

$^{13}C$ -NMR: Substanz zu schlecht löslich

**4.5.2.3. Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)] 33**

$C_{54}H_{64}N_6O_4Zn_2$  (991,870) ber. C: 65,39 %, H: 6,50 %, N: 8,47 %, gef. C: 65,39 %, H: 6,69 %, N: 7,98 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 1,00-1,16 (CH<sub>3</sub>-Dipp, m, 24H), 2,79-2,82 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl, m, 4H), 3,05 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl, m, 4H), 3,34-3,44 (CH-Dipp, m, 4H), 3,74 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl, s, 6H), 6,48-7,35 (CH-Aryl, 3 x m, 18H), 7,79-7,87 (CH-Aryl, td, 2H, <sup>3</sup>J= 7,78Hz, <sup>4</sup>J= 1,71 Hz), 8,05-8,07 (CH-Aryl, d, 2H, <sup>3</sup>J= 4,95 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 23,51; 27,60 (CH<sub>3</sub>-Dipp), 39,46; 49,53 (CH<sub>2</sub>-Ethylpyridyl), 55,39 (CH<sub>3</sub>-Anisidyl), 66,16 (CH-Dipp), 113,63; 114,04; 122,80; 123,56; 124,93; 125,60; 126,36; 137,39; 140,71; 142,65; 148,13; 156,09; 159,00; 161,27 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

MS (CI): 1166 (M<sup>+177</sup> entspr. C<sub>66</sub>H<sub>82</sub>N<sub>6</sub>O<sub>5</sub>Zn<sub>2</sub> d.h. M<sup>+</sup> +1 Phenolat), 988 (M<sup>+</sup> entspr. C<sub>54</sub>H<sub>64</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub>)

MS (EI): 811 (M<sup>+</sup> -C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O), 634 (M<sup>+</sup> -C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>)

#### ***4.5.2.4. Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] 34***

C<sub>64</sub>H<sub>84</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Zn<sub>2</sub> (1132,130) ber. C: 67,89 %, H: 7,48 %, N: 7,42 %, gef. C: 66,14 %, H: 6,99 %, N: 7,99 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 1,19; 1,23 (CH<sub>3</sub>-Dipp, d, 24H, <sup>3</sup>J= 6,44 Hz), 2,05; 2,31 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, 2 x s, 4H), 2,69 (CH<sub>3</sub>-Dap, s, 12H), 3,22-3,35 (CH-Dipp, sp, 2,7H, <sup>3</sup>J= 6,69 Hz), 3,74 (CH-Dipp, breit, 1,3H), 6,16-7,19 (CH-Aryl, m, 20H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,67; 24,00; 27,51 (CH<sub>3</sub>), 41,40 (CH-Dipp), 113,17; 113,41; 120,63; 122,93; 123,56; 128,67; 135,43; 137,49; 147,32; 151,73 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

#### ***4.5.2.5. Bis(p-tolyl)-bis(-3-trifluormethylphenyl)-oxalamidinato-bis [2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] 35***

C<sub>62</sub>H<sub>72</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>F<sub>6</sub>Zn<sub>2</sub> (1181,994) ber. C: 62,99 %, H: 6,14 %, N: 4,74 %, gef. C: 61,18 %, H: 5,83 %, N: 4,96 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 1,49; 1,51 (CH<sub>3</sub>-Dipp, d, 24H, <sup>3</sup>J= 6,82 Hz), 2,32; 2,33 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, 2 x s, 6 H), 3,55-3,61 (CH-Dipp, sp, 2,4H, <sup>3</sup>J= 6,78 Hz), 3,69-3,93 (CH-Dipp, breit, 1,6H + THF-D8), 6,40-7,28 (CH-Aryl, m, 22H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,51; 23,25; 23,70; 23,79 (CH<sub>3</sub>), 27,53; 27,78 (CH-Dipp), 116,47; 116,64; 119,54; 119,91; 120,64; 123,10; 123,34; 123,59; 126,11;

126,77; 129,43; 130,04; 133,38; 133,44; 135,46; 137,37; 143,29; 147,33; 151,77;  
156,80; 157,56; 161,22 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

**4.5.2.6. 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-  
tetrahydrofurano)zink(II) 36**

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (654,148) ber. C: 69,77 %, H: 6,78 %, N: 8,57 %, gef. C: 65,19 %, H: 5,20 %, N: 10,45 %, daraus berechnetes Atomverhältnis: C<sub>28-30</sub>H<sub>28</sub>N<sub>4</sub>

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 1,20; 1,23 (CH<sub>3</sub>-Dipp, d, 12H, <sup>3</sup>J= 6,88 Hz), 2,00-2,36 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, m, 27H), 3,22-3,36 (CH-Dipp, sp, 1,7H, <sup>3</sup>J= 6,88 Hz), 6,42-8,14 (CH-Aryl, m, 56H), 10,16 (NH, s, 2H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,61; 20,87; 21,36; 23,24 (CH<sub>3</sub>), 27,52 (CH-Dipp), 123,59; 124,38; 125,91; 128,78; 129,29; 129,55; 138,32; 146,57 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

**4.5.2.7. (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropyl-  
phenyl)-zink(II) 37**

C<sub>38</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (654,148) ber. C: 70,10 %, H: 6,94 %, N: 8,39 %, gef. C: 68,03 %, H: 6,64 %, N: 9,20 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D8): δ (ppm) 0,98-1,24 (CH<sub>3</sub>-Dipp, m + d, 12H, <sup>3</sup>J= 6,88 Hz), 2,00-2,35 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, m, 10H), 3,27-3,31 (CH-Dipp, sp, 1,2H, <sup>3</sup>J= 6,84 Hz), 6,71-7,45 (CH-Aryl, m, 14H), 7,95-7,97 (CH-Aryl, d, 1,4H), 9,93; 10,02 (NH, 2 x s, 0,6H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D8): δ (ppm) 20,60; 20,87; 21,06; 23,24 (CH<sub>3</sub>), 27,52 (CH-Dipp), 114,87; 115,32; 120,63; 122,68; 122,96; 123,14; 123,29; 123,59; 123,89; 124,27; 124,36; 125,18; 125,49; 125,54; 125,81; 128,66; 129,25; 130,15; 130,30; 131,20; 133,81; 134,89; 135,03; 135,10; 135,45; 136,96; 142,64; 142,71; 144,75; 146,46; 146,52; 146,69; 146,75; 150,63; 151,06; 151,76 (CH-Aryl)

**4.5.2.8. 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropyl-  
phenyl)-zink(II) 38**

Aufgrund der guten Löslichkeit in Ether wurde der Komplex aus Pentan isoliert. Kristalle wurden bei -20 °C aus Ether erhalten.



C<sub>46</sub>H<sub>60</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (766,356) ber. C: 72,10 %, H: 7,89 %, N: 7,31 %, gef. C: 70,63 %, H: 8,03 %, N: 7,29 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 0,77-1,35 (CH<sub>3</sub>-Dipp + CH<sub>2</sub>-Cyc, m, 28H), 1,62 (CH<sub>2</sub>-Cyc + THF-D<sub>8</sub>, m, 2H), 2,00-2,03 (CH<sub>2</sub>-Cyc, m, 2H), 2,31 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, s, 6H), 3,05-3,37 (CH-Dipp + Cyc, m, 5H), 3,58 (CH-Cyc + THF-D<sub>8</sub>, m, 1H), 6,29-6,36 (CH-Dipp (p-Stellung), m, 2H), 6,65-6,78 (CH-Dipp (m-Stellung), m, 4H), 6,90-7,30 (CH-Tolyl, AA'BB', <sup>3</sup>J = 8,03 bzw. 8,17 Hz, +NH, breit, 10H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 20,87; 23,27; 23,53; 23,67 (CH<sub>3</sub>-Dipp + Tolyl), 27,29; 27,41; 29,50; 29,79 (CH<sub>2</sub>-Cyc), 51,14; 56,62 (CH-Dipp + Cyc), 114,09; 114,25; 122,06; 123,57; 123,77; 124,18; 128,78; 129,55; 130,75; 135,48; 135,60; 137,55; 137,74; 137,85; 141,72; 141,77; 150,11; 150,54; 162,77; 162,94 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

#### ***4.5.2.9. 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II) 39***

Im Unterschied zum obigen Komplex **38** wurde Diethylzink mit äquimolaren Mengen 2,6-Diisopropylphenol umgesetzt.

C<sub>38</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Zn (660,196) ber. C: 69,13 %, H: 7,63 %, N: 8,49 %, gef. C: 70,35 %, H: 7,83 %, N: 8,26 %

<sup>1</sup>H-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 0,82-0,90 (CH<sub>2</sub>-Cyc, m, 3H), 1,16-1,19 (CH<sub>3</sub>-Dipp, d, 12H, <sup>3</sup>J = 6,84 Hz), 1,30 (CH<sub>2</sub>-Cyc, m, 3H), 1,73 (CH<sub>2</sub>-Cyc, m, 2H + THF-D<sub>8</sub>), 2,21-2,32 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, 2 x s, 6H), 3,22-3,36 (CH-Dipp + Cyc, sp, 4H, <sup>3</sup>J = 6,84 Hz), 6,33-7,16 (CH-Aryl, m, 11H), 8,00 (NH, breit, 1H)

<sup>13</sup>C-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 20,82; 23,25 (CH<sub>3</sub>-Dipp + Tolyl), 27,52 (CH<sub>2</sub>-Cyc), 51,13; 56,62 (CH-Dipp + Cyc), 120,62; 123,58; 123,77; 135,45; 135,62; 151,77 (CH-Aromaten), 114,30; 122,09; 124,19; 128,78; 129,55; 130,76; 141,71; 141,77; 150,10; 150,53 (C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

**4.5.2.10. (2,3-Bis(4-*t*-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II) 40**

Aufgrund der guten Löslichkeit in Ether wurde der Komplex aus Pentan isoliert.  $C_{45}H_{58}N_4O_2Zn$  (752,330) ber. C: 71,84 %, H: 7,77 %, N: 7,45 %, gef. C: 69,85 %, H: 7,39 %, N: 7,71 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 0,90-1,35 ( $CH_3$ -Dipp, d, 12H,  $^3J= 6,86$  Hz, + *t*-Butylphenyl, 2 x s, 18 H), 2,28-2,33 ( $CH_3$ -Chinoxalin, d, 3H), 3,22-3,36 (CH-Dipp, sp, 2H,  $^3J= 6,84$  Hz), 6,72-8,05 (CH-Aryl, 3 x m, 14H), 10,01; 10,11 (NH, 2 x s, 1H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 21,48; 23,66; 27,92; 32,02; 32,26 ( $CH_3$ ), 35,03; 35,35 (CH-Dipp), 115,32; 115,76; 121,03; 123,58; 123,99; 124,21; 124,26; 124,35; 124,48; 125,79; 125,92; 126,11; 127,94; 134,35; 135,84; 137,47; 144,09; 146,94; 152,17 (CH-Aromaten +  $C_{quart.}$ -Aromaten + Brücke)

**4.5.2.11. Hexamer 41**

0,60 mmol Diethylzink (1,1 M Lsg. in Toluol) wurden in 10 ml THF verdünnt und mit einem Überschuss an 2,6-Diisopropylphenol (1 mmol; 178,3 mg) versetzt. Nach beendeter Blasen- und Wärmeentwicklung wurde noch 30 Minuten gerührt und anschließend wurde eine Lösung von 0,60 mmol des Liganden (235,7 mg) in THF zugegeben. Die Lösung wurde solange gerührt, bis sich die leichte Trübung aufgelöst hat. Am nächsten Tag konnten die orangefarbenen Kristalle abfiltriert werden. Anschließend fiel das Produkt als Pulver aus.

$C_{216}H_{216}N_{36}O_6Zn_6$  (3804,474) ber. C: 68,19 %, H: 5,72 %, N: 13,25 %, gef. C: 69,23 %, H: 6,10 %, N: 12,60 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,19; 1,21 ( $CH_3$ -Dipp, d, 12H,  $^3J= 6,90$  Hz), 2,46; 2,51 ( $CH_3$ -Tolyl, 2 x s, 6H), 3,24-3,34 (CH-Dipp, sp, 2H,  $^3J= 6,82$  Hz), 6,73-6,77 (CH-Dipp in *p*-Stellung, t, 1H,  $^3J= 7,67$  Hz), 6,95-7,54 (CH-Aryl, 3 x m, 12H), 7,84-8,01 (CH-Aryl + NH, 2 x d, 3H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,91; 21,21; 23,24 ( $CH_3$ ), 27,52 (CH-Dipp), 120,61; 124,24; 125,32; 126,67; 127,99; 128,13; 128,39; 128,79; 129,45; 129,54; 131,85; 132,88; 133,16; 135,47; 138,11; 138,62; 140,54; 142,77; 144,97; 145,30; 151,79; 152,89; 155,20 (CH-Aromaten +  $C_{quart.}$ -Aromaten + Brücken)

MS (ESI in MeOH): 1714 (Trimer –2 Toly, entspr.  $C_{94}H_{94}N_{18}O_3Zn_3$ ), 1264 (Dimer, entspr.  $C_{72}H_{72}N_{12}O_2Zn_2$ )

#### 4.5.3. Copolymerisation von Cyclohexenoxid mit $CO_2$

80–120 mg der Zinkkomplexe wurden in der 900-fachen Menge Cyclohexenoxid gelöst bzw. suspendiert und in einen ausgeheizten und sekurierten 300 ml-Edelstahlautoklaven überführt. Anschließend wurde dieser auf 0 °C gekühlt und  $CO_2$  mit Flaschendruck (50 bar) eingeleitet. Standardmäßig wurde bei 80 °C mit einer Reaktionszeit von 69 h gearbeitet.

Zur Aufarbeitung wurde der Autoklav auf 0 °C gekühlt und entspannt. Das Polymer wurde in Methylenchlorid gelöst und in einem Gemisch von Methanol/HCl (450/50 ml) wieder ausgefällt. Zur Analytik wurden NMR und Molmassenbestimmung (GPC in  $CHCl_3$ , Standard Polystyrol) durchgeführt.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1,34-2,06 ( $CH_2$ -Cyc, m), 3,37 (CH-Ether-verknüpftes Polymer, m), 4,61 (CH-Carbonat-verknüpftes Polymer, s) - aus den Verhältnissen der letzten beiden Peaks wurde der  $CO_2$ -Anteil des Polymers bestimmt.

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 22,19-23,05; 28,61-29,68 ( $CH_2$ -Cyc), 76,36 (CH-Cyc), 153,11 ( $CO_2$  des isotaktisch verknüpften Polymers), 153,78 ( $CO_2$  des syndiotaktisch verknüpften Polymers)

#### 4.6. Synthese der Rhodiumkomplexe

##### 4.6.1. Herstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **42**

0,51 mmol Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **16** (226,4 mg) wurden in THF gelöst und auf –78 °C gekühlt. Anschließend wurden 1,01 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) zugetropft. Bei –40 °C wurden 0,51 mmol Di- $\mu$ -chloro-biscyclooctadienyl-dirhodium(I) (250 mg) in THF zugegeben. Das Produkt fiel als gelbes Pulver aus und wurde abfiltriert.

$C_{46}H_{52}N_4Rh_2$  (866,714) ber. C: 63,74 %, H: 6,05 %, N: 6,46 %, gef. C: 63,14 %, H: 6,12 %, N: 6,33 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1,24 ( $\text{CH}_3\text{-Tolyl}$ , s, 12H), 1,54 ( $\text{CH}_2\text{-COD}$ , s, 16H), 4,66 ( $\text{CH-COD}$ , s, 8H), 6,40-6,71 ( $\text{CH-Tolyl}$ , m, 4H), 7,24 ( $\text{CH-Tolyl} + \text{CDCl}_3$ , 6H), 7,76-8,21 ( $\text{CH-Tolyl}$ , m, 6H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 29,47 ( $\text{CH}_3\text{-Tolyl}$ ), 62,79 ( $\text{CH}_2\text{-COD}$ ), 129,50 ( $\text{CH-Aryl}$ ), 165,18 ( $\text{C}_{\text{quart.}}$ )

MS (CI): 866 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{46}\text{H}_{52}\text{N}_4\text{Rh}_2$ ), 656 ( $\text{M}^+\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}$ ), 446 ( $\text{M}^+\text{-C}_{16}\text{H}_{24}\text{Rh}_2$ )

#### 4.6.2. Darstellung von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **43**

0,27 mmol Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10** (150,6 mg) wurden in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  mit 0,53 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) versetzt. Bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine Lösung von 0,27 mmol Di- $\mu$ -chlorobiscyclooctadienyl-dirhodium(I) (131 mg) in THF zugegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wurde das Lösungsmittel abdestilliert, das Produkt in Toluol aufgenommen und vom LiCl abfiltriert. Nach dem Einengen erhält man ein braunes Pulver.

$\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$  (986,901) ber. C: 63,28 %, H: 6,94 %, N: 5,68 %, gef. C: 57,80 %, H: 7,37 %, N: 4,72 %,  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2 \cdot 2\text{THF}$  ber. C: 63,71 %, H: 7,30 %, N: 4,95 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , Homodec):  $\delta$  (ppm) 1,09-1,16 ( $\text{CH}_3\text{-Dipp}$ , m, 14H), 1,45-1,59 ( $\text{CH}_3\text{-Dipp}$ , d, 10H,  $^3\text{J} = 6,83\text{ Hz}$ , +  $\text{CH}_2\text{-COD}$ , m, 8H), 2,08 ( $\text{CH}_2\text{-COD}$ , m, 8H), 2,64 ( $\text{CH-COD}$ , s, 4H), 3,32-3,43 ( $\text{CH-COD} + \text{CH}_2\text{-Furfuryl}$ , m, 8H), 3,75-3,91 ( $\text{CH-Dipp}$ , sp, 4H,  $^3\text{J} = 6,87\text{ Hz}$ ), 6,30-6,32 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 2H), 6,53-6,54 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 1H), 6,67-6,71 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 1H), 7,04-7,07 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 6H), 7,16 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 23,79; 23,95 ( $\text{CH}_3\text{-Dipp}$ ), 29,60; 29,67; 30,67; 31,00; 43,93; 44,74 ( $\text{CH}_2\text{-Furfuryl} + \text{CH}_2\text{-COD} + \text{CH-Dipp}$ ), 79,42; 79,54; 81,68; 81,93 ( $\text{CH-COD}$ ), 105,62; 106,30; 110,64; 110,73; 123,99; 124,15; 125,66; 125,71; 125,91; 128,78; 129,54; 140,86; 141,20; 142,15; 143,96; 144,61; 157,99; 158,53 ( $\text{CH-Aromaten} + \text{C}_{\text{quart.}}\text{-Aromaten} + \text{Brücke}$ )

MS (CI): 986 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{52}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$ ), 766 ( $\text{M}^+\text{-C}_8\text{H}_{12}\text{Rh}$ ), 566 ( $\text{M}^+\text{-C}_{16}\text{H}_{24}\text{Rh}_2$ )

#### 4.6.3. *Synthese von Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))* **44**

Die Reaktion erfolgte analog der obigen Reaktion. Es wurden die gleichen Stoffmengen eingesetzt. Kristalle wurden aus Toluol bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_2\text{Rh}_2$  (928,743) ber. C: 59,48 %, H: 5,86 %, N: 9,05 %, gef. C: 60,29 %, H: 5,93 %, N: 8,39 %

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 1,57-1,60; 2,20-2,44; 2,71-2,79; 3,14-3,33 ( $\text{CH}_2 + \text{CH-COD} + \text{CH}_2\text{-Ethylpyridyl}$ , 4 x m, 32H), 3,68 ( $\text{CH}_3\text{-Anisidyl}$ , s, 6H), 6,63-6,71 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 4H), 6,92-7,07 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 6H), 7,17-7,24 ( $\text{CH-Aryl} + \text{CDCl}_3$ , m, 2H), 7,51-7,58 ( $\text{CH-Aryl}$ , td, 2H,  $^3\text{J} = 7,64\text{ Hz}$ ,  $^4\text{J} = 1,85\text{ Hz}$ ), 8,44-8,46 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 28,03; 30,48; 39,35; 44,49 ( $\text{CH}_2 + \text{CH-COD} + \text{CH}_2\text{-Ethylpyridyl}$ ), 55,29 ( $\text{CH}_3\text{-Anisidyl}$ ), 113,34; 120,91; 123,47; 123,69; 125,29; 125,72; 125,95; 128,23; 128,69; 129,04; 135,46; 141,79; 148,97; 155,52; 160,20 ( $\text{CH-Aromaten} + \text{C}_{\text{quart.}}\text{-Aromaten} + \text{Brücke}$ )

MS (CI): 928 ( $\text{M}^+$  entspr.  $\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{N}_6\text{O}_2\text{Rh}_2$ )

#### 4.6.4. *Herstellung von Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))* **45**

0,25 mmol Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidin **21** (196,8 mg) wurden in THF gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Es wurden 0,51 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) zugetropft und bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Lösung von 0,25 mmol Di- $\mu$ -chloro-biscyclooctadienyl-dirhodium(I) (125 mg) in THF zugegeben. Nach dem Erwärmen auf RT wurde die Lösung eingeeengt und in Toluol aufgenommen. Das entstandene LiCl wurde abfiltriert, die Lösung wurde erneut eingeeengt und das resultierende Pulver mit Pentan gewaschen.

$\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$  (1195,062) ber. C: 66,33 %, H: 6,58 %, N: 4,69 %, gef. C: 60,71 %, H: 6,32 %, N: 4,33 %, daraus berechnetes Atomverhältnis ergibt  $\text{C}_{66}\text{H}_{80}\text{N}_4$

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,30-2,64 ( $\text{CH}_3\text{-Mesityl} + \text{CH}_2 + \text{CH-COD} + \text{CH}_2\text{-Propyl} + \text{THF-D8}$ , m, 54H), 7,01- 7,75 ( $\text{CH-Aryl}$ , m, 24H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 18,69; 19,28; 19,52; 20,86; 21,38; 28,04; 29,52; 31,35; 33,76 ( $\text{CH}_3\text{-Mesityl} + \text{CH}_2 + \text{CH-COD} + \text{CH}_2\text{-Propyl}$ ), 125,93; 127,67; 127,76; 128,29; 128,51; 128,80; 128,90; 129,24; 129,56; 130,26; 131,40; 131,58; 131,80;

131,91; 132,65; 133,16; 134,38; 134,51; 138,33; 138,50; 142,67 (CH-Aromaten + C<sub>quart.</sub>-Aromaten + Brücke)

<sup>31</sup>P-NMR (THF-D<sub>8</sub>): δ (ppm) 28,34; 28,56; 29,07; 29,53; 30,19; 30,42; 31,05; 31,51; 43,74; 45,54 (Rh-P-Kopplung, J= 167,71 Hz); 45,81; 47,64 (Rh-P-Kopplung, J= 169,85 Hz) (insgesamt doppelter Signalsatz)

MS (APCI in Toluol) 1086 (M<sup>+</sup>-C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>), 901 (M<sup>+</sup>-C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>P)

#### 4.6.5. Darstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] 46

0,43 mmol Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **16** (193,7 mg) wurden in THF gelöst und bei -78 °C wurden 0,87 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) zugetropft. Bei -60 °C wurde eine Lösung des (Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)chlororhodium(I)-dimers in THF zugegeben. Das Produkt fiel als gelber Niederschlag aus, welcher abfiltriert wurde.

C<sub>44</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>Rh<sub>2</sub> (834,630) ber. C: 63,31 %, H: 5,31 %, N: 6,71 %, gef. C: 62,38 %, H: 5,43 %, N: 6,51 %

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 0,83 (CH<sub>2</sub>-Norbornadien, s, 4H), 1,95 (CH<sub>3</sub>-Tolyl, s, 12H), 1,47; 2,69-2,73; 3,43 (CH-Norbornadien, 2 x s, 1 x m, 12H), 6,20-6,44 (CH-Tolyl, dd [AA'BB'], 16H, <sup>3</sup>J= 8,16 bzw. 8,25 Hz)

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 20,96 (CH<sub>3</sub>-Tolyl), 31,30 (CH<sub>2</sub>-Norbornadien), 50,20; 57,47; 57,67 (CH-Norbornadien), 125,67; 127,91 (CH-Tolyl), 131,63; 144,46 (C<sub>quart.</sub>)

MS (FAB in nba): 743 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), 641 (M<sup>+</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>Rh), 550 (M<sup>+</sup>-C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Rh), 447 (M<sup>+</sup>-C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>Rh<sub>2</sub>)

#### 4.6.6. Synthese von Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] 47

0,43 mmol Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidin **13** (220,2 mg) wurden in THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Es wurden 0,87 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) zugetropft. Bei -70 °C wurde eine Lösung des (Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)chlororhodium(I)-dimers in THF zugefügt. Nach dem Erreichen der Raumtemperatur wurde die Lösung eingengt, in Toluol aufgenommen und das LiCl abfiltriert. Nach erneutem Einengen erhält man ein hellbraunes Pulver.

$C_{44}H_{46}N_6O_2Rh_2$  (896,658) ber. C: 58,93 %, H: 5,17 %, N: 9,37 %, gef. C: 58,93 %, H: 5,12 %, N: 8,51 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,06 ( $CH_2$ -Norbormadien, s, 4H), 2,25-2,46; 2,60-2,76; 3,10 ( $CH_2$ -Ethylpyridyl + CH-Norbormadien, 3 x m, 20H), 3,67 ( $CH_3$ -Anisidyl, s, 6H), 6,68-8,33 (CH-Aryl, 5 x m, 16H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 40,07; 47,90; 50,64; 50,70; 55,34; 56,24; 61,50 ( $CH_2$  + CH-Norbormadien +  $CH_2$ -Ethylpyridyl +  $CH_3$ -Anisidyl), 113,97; 121,40; 123,50; 125,88; 128,78; 129,55; 135,92; 142,66; 149,80; 156,38; 160,67 (CH-Aromaten +  $C_{quart}$ -Aromaten + Brücke)

MS (FAB in dmba): 897 ( $M^+$  entspr.  $C_{44}H_{46}N_6O_2Rh_2$ ), 804 ( $M^+$ - $C_7H_8$ ), 610 ( $M^+$ - $C_{14}H_{16}Rh$ )

#### 4.6.7. Herstellung von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)] 48

0,22 mmol Tetra(p-tolyl)-oxalamidin 16 (100 mg) wurden in Toluol gelöst und bei  $-78$  °C mit 0,45 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) versetzt. Bei  $-50$  °C wurde eine Suspension von 0,45 mmol Tris(triphenylphosphino)-chloro-rhodium(I) (414,3 mg) in Toluol zugegeben. Nach Erreichen der Raumtemperatur wurde zehn Stunden am Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde vom entstandenen LiCl abfiltriert, die Lösung eingeeengt und in Pentan aufgenommen. Der unlösliche Filtrerrückstand erweist sich als das gewünschte Produkt. Zum Teil in Lösung gegangenes Produkt kann man durch Kühlen der Lösung auf  $-20$  °C gewinnen.

$C_{102}H_{88}N_4P_4Rh_2$  (1699,442) ber. C: 72,08 %, H: 5,22 %, N: 3,30 %, gef. C: 71,63 %, H: 5,38 %, N: 3,30 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,81 ( $CH_3$ -Tolyl, s, 12H), 6,90- 7,72 (CH-Aryl, m, 76H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,79 ( $CH_3$ -Tolyl), 127,19; 127,95; 128,48; 128,85; 129,08; 130,07; 132,12; 132,59; 132,78; 135,41; 153,06 (CH-Aromaten +  $C_{quart}$ -Aromaten + Brücke)

$^{31}P$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 42,01; 44,37 (J= 191,41Hz)

MS (APCI in Toluol): 919 ( $M^+$ - $C_{48}H_{40}P_2Rh$ ), 811 ( $M^+$ - $C_{54}H_{45}P_3Rh$ ), 657 ( $M^+$ - $C_{66}H_{55}P_3Rh$ )

#### 4.6.8. Allgemeine Darstellung der Ethylenkomplexe

0,51 mmol des jeweiligen Oxalamidins wurden in THF gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  mit 1,03 mmol Butyllithium (1,6 M Lsg in Hexan) versetzt. Bei  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurde eine Suspension von 0,51 mmol Di- $\mu$ -chloro-tetraethylendihorodium(I) (200 mg) zugegeben. Nach erreichter Raumtemperatur wurde das THF abdestilliert und das Produkt in Toluol aufgenommen. Das entstandene LiCl wurde abfiltriert und die Lösung erneut eingeeengt. Massenspektren konnten von den Verbindungen nicht erhalten werden.

##### 4.6.8.1. Tetra(*p*-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] 49

Die Kristalle wurden aus Toluol bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

$\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Rh}_2$  (762,570) ber. C: 59,85 %, H: 5,82 %, N: 7,35 %, gef. C: 63,92 %, H: 6,15 %, N: 7,35 %,  $\text{C}_{38}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{Rh}_2 \cdot 1$  Toluol: ber. C: 63,31 %, H: 6,02 %, N: 6,56 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,63-2,62 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl +  $\text{CH}_2$ -Ethylen, 2 x m, 22 H), 6,15-6,19 (CH-Aryl, d,  $^3\text{J} = 8,09$  Hz), 6,30-6,34 (CH-Aryl, d,  $^3\text{J} = 8,14$  Hz), 6,43-6,47 (CH-Aryl, d,  $^3\text{J} = 8,06$  Hz), 6,53-6,59 (CH-Aryl, d,  $^3\text{J} = 8,11$  Hz, insgesamt 10H, doppeltes AA'BB'-System), 7,12-7,20 (CH-Aryl, m, 2H)

$^{13}\text{C-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 20,66; 20,81; 21,37 ( $\text{CH}_3$ -Tolyl), 61,17; 61,42; 64,05; 64,30 ( $\text{CH}_2$ -Ethylen), 123,32; 124,91; 125,92; 127,50; 127,84; 127,97; 128,10; 128,29; 128,55; 128,79; 129,55; 131,76; 132,85; 138,32; 144,17; 146,13; 150,13 (CH-Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

##### 4.6.8.2. Bis(*p*-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[(ethylen)-rhodium(I)]

##### 50

$\text{C}_{34}\text{H}_{38}\text{N}_6\text{O}_2\text{Rh}_2$  (768,494) ber. C: 53,14 %, H: 4,98 %, N: 10,94 %, gef. C: 53,14 %, H: 5,37 %, N: 9,17 %

$^1\text{H-NMR}$  (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 2,31 ( $\text{CH}_2$ -Ethylpyridyl, s, 3H), 2,70-2,89 ( $\text{CH}_2$ -Ethylpyridyl, 2 x breit, 6H), 3,69 ( $\text{OCH}_3$ , s, 6H), 6,51-8,18 (CH-Aryl, m, 16H)



$^{13}\text{C}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 42,08; 47,81 ( $\text{CH}_2$ -Ethylpyridyl), 55,16; 55,37 ( $\text{OCH}_3$ ), 113,15; 114,00; 123,16; 123,76; 123,91; 125,92; 128,79; 129,55; 130,95; 143,61; 154,13; 156,10; 162,08 ( $\text{CH}$ -Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

**4.6.8.3. *Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis[(ethylen)-rhodium(I)]* 51**

$\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{P}_2\text{Rh}_2$  (1034,814) ber. C: 62,67 %, H: 6,04 %, N: 5,41 %, gef. C: 65,31 %, H: 6,22 %, N: 5,05 %

$^1\text{H}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,30-2,63 ( $\text{CH}_3$ -Mesityl +  $\text{CH}_2$ -Ethylen +  $\text{CH}_2$ -Propyl, m, 32 H), 6,68-7,35 ( $\text{CH}$ -Aryl, m, 24 H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 19,88; 20,40 ( $\text{CH}_3$ -Mesityl), 124,96; 126,88; 127,83; 128,01; 128,59; 130,64; 133,04; 137,36 ( $\text{CH}$ -Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

$^{31}\text{P}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 28,24; 28,75; 43,68; 45,78 (Rh-P-Kopplung,  $J=169,89\text{Hz}$ ), 45,66; 47,73 (Rh-P-Kopplung,  $J=167,37\text{Hz}$ ), 47,25; 49,38 (Rh-P-Kopplung,  $J=173,00\text{Hz}$ ), insgesamt doppelter Signalsatz

**4.6.8.4. *Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)]* 52**

$\text{C}_{44}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{O}_2\text{Rh}_2$  (882,756) ber. C: 59,86 %, H: 6,74 %, N: 6,35 %, gef. C: 60,91 %, H: 6,90 %, N: 6,93 %

$^1\text{H}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 1,07-1,49 ( $\text{CH}_3$ -Dipp, m, 24H), 2,17; 2,31; 2,57 ( $\text{CH}_2$ -Ethylen, s + 2 breite Signale, 8H), 3,04-3,17 ( $\text{CH}$ -Dipp, sp, 3H,  $^3J=6,88\text{Hz}$ ), 3,75; 3,84 ( $\text{CH}_2$ -Furfuryl, 2 x s, 4H), 6,25-6,32; 6,87-7,30 ( $\text{CH}$ -Aryl, 2 x m, 12H)

$^{13}\text{C}$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 22,33 ( $\text{CH}_3$ -Dipp), 29,54 ( $\text{CH}$ -Dipp), 41,27 ( $\text{CH}_2$ -Furfuryl), 62,10; 62,34 ( $\text{CH}_2$ -Ethylen), 105,93; 110,82; 123,50; 125,75; 128,78; 129,55; 140,35; 142,58; 143,93; 156,19 ( $\text{CH}$ -Aromaten +  $\text{C}_{\text{quart.}}$ -Aromaten + Brücke)

**4.6.9. *Der binucleare Ru-Rh-Komplex* 53**

0,31 mmol Silberhexafluorophosphat (77,6 mg) wurden in THF gelöst und zu einer Lösung von 0,31 mmol Tris(phenyl)phosphino-chloro-rhodium(I) (284,0 mg) in THF

gegeben. Es fiel sofort ein weißer Niederschlag von AgCl aus. Nach kurzem Erhitzen der Lösung zum Sieden wurde dieser abgetrennt und eine Lösung eines deprotonierten Ruthenium-bibenzimidazol-Komplexes (0,31 mmol; 267,1 mg) in THF zugetropft. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei von violett nach rot. Auch diese Lösung wurde zum Sieden erhitzt (2 h), anschließend eingengt und in Pentan aufgenommen. Der Komplex erwies sich als unlöslich, aber entstandenes Triphenylphosphin konnte abgetrennt werden. Anschließend wurde der Komplex in Toluol aufgenommen. Dabei entstand eine leichte Trübung. Nach der Filtration und erneutem Einengen wurde die Verbindung analysiert.

$C_{86}H_{86}N_8P_3F_6RhRu$  (1642,477) ber. C: 62,88 %, H: 5,28 %, N: 6,82 %, gef. C: 60,90 %, H: 5,41 %, N: 5,87 %

$^1H$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 0,89-1,60 ( $CH_3$ -t-Butyl, m, 36H), 6,52- 8,60 (CH-Aryl, m, 50H)

$^{13}C$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) 30,17; 30,54; 35,99 ( $CH_3$ -t-Butyl), 113, 88; 120,85; 121,20; 125,45; 127,62; 128,77; 128,88; 129,00; 129,42; 132,07; 132,66; 132,75; 134,70; 135,40 (CH-Aromaten +  $C_{quart.}$ -Aromaten + Brücke)

$^{31}P$ -NMR (THF-D8):  $\delta$  (ppm) -168,72; -159,95; -151,18; -142,40; -133,64; -124,86; -116,09 ( $PF_6$ , h,  $J = 710,46$ Hz), 12,98; 14,07; 25,39

MS (ESI in THF): 1497 ( $M^+ - PF_6$ ), 1380 ( $M^+ - PPh_3$ ), 1307 ( $M^+ - PPh_3 - PF_6 + THF$ ), 1235 ( $M^+ - PPh_3 - PF_6$ ), 870 ( $M^+ - Rh(PPh_3)_2 - PF_6$ )

#### 4.7. Hydrierung von Acrylsäurebutylester

Von den Rhodiumkomplexen (42, 46, 48 - 52) wurden  $7 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen in Toluol hergestellt. Davon wurden jeweils 10 ml mittels Fortunapipetten in einen sekurierten 300 ml Schlenk überführt. Anschließend wurde die 200-fache Menge Acrylsäurebutylester (1,40 mmol; 179,4 mg) zugegeben. Dann wurde mit leichtem Wasserstoff-Überdruck (0,2 - 0,3 bar) das Argon verdrängt, das Gefäß geschlossen und mit einer Schüttelmaschine (Vibrax, Einstellung 600) geschüttelt. Nach einer bestimmten Zeit wurde die Reaktionslösung hydrolysiert, neutralisiert und mittels GC wurde das Verhältnis von Acrylsäurebutylester und Propylsäurebutylester bestimmt.

#### ***4.8. Hydroformylierung von 1-Hexen***

Von den Rhodiumkomplexen (**48** - **52**) wurden  $7 \cdot 10^{-4}$  M Lösungen in Toluol hergestellt. Davon wurden jeweils 10 ml mittels Fortunapipetten in einen ausgeheizten und sekurierten 300 ml-Edelstahlautoklaven überführt. Anschließend wurde die 2000-fache Menge 1-Hexen (14,0 mmol; 1,18 g) zugegeben. Danach wurden 10 bar eines 1 : 1-Gemisches CO/H<sub>2</sub> aufgespresst. Die Hydroformylierung wurde bei 120 °C mit einer Reaktionszeit von 20 h durchgeführt. Anschließend wurde der Autoklav auf 0 °C heruntergekühlt, entspannt und es wurden 1,18 g n-Heptan als Standard zugegeben. Das Gemisch wurde dann mit GC und GC-MS untersucht.

## Literaturverzeichnis

- [1] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 267-268
- [2] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 11664-11665
- [3] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.*, **1998**, 849
- [4] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049-4050
- [5] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 888-899
- [6] D. Walther, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *190*, 393-401
- [7] D. Walther, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1974**, *405*, 8-18
- [8] H. Görls, D. Walther, J. Sieler, *Chryst. Res. Technol.* **22**, **1987**, *9*, 1145-1151
- [9] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. N. Thanh, W. Schade, I. Leban, *Z. Naturforsch.*, **1983**, *38b*, 835-840
- [10] D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber.*, **1992**, *125*, 1529-1536
- [11] M. Ruben, S. Rau, A. Skirl, K. Krause, H. Görls, D. Walther, J. G. Vos, *Inorganica Chimica Acta*, **2000**, *303*, 206
- [12] S. Rau, M. Ruben, T. Büttner, C. Temme, S. Dautz, H. Görls, M. Rudolph, D. Walther, A. Brodkorb, M. Duati, C. O'Connor, J. G. Vos, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 3649
- [13] S. L. Wells, J. M. DeSimone, *Angew. Chem.*, **2001**, *113*, 534-544
- [14] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 2*, 1048-1072
- [15] H. Bayrhuber, U. Kull, *Linder Biologie*, **1989**, *20. Auflage*, 116-134
- [16] H. Mauser, W.A. King, J. E. Gready, T. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10821
- [17] A. Bauer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1907**, *40*, 2650
- [18] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, *J. prakt. Chem.*, **1995**, *337*, 143-152

- [19] D. Lindauer, R. Beckert, M. Döring, P. Fehling, H. Görls, W. Imhof, *J. prakt. Chem.*, **1999**, 341, 748
- [20] M. Döring, H. Görls, R. Beckert, *Z. anorg. Allg. Chem.*, **1994**, 620, 551-560
- [21] P. Fehling, M. Döring, F. Knoch, R. Beckert, H. Görls, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 405-412
- [22] M. Wenzel, D. Lindauer, R. Beckert, R. Boese, E. Anders, *Chem. Ber.*, **1996**, 129, 39-44
- [23] T. Döhler, *Dissertation*, **2000**, FSU Jena
- [24] L. Böttcher, *laufende Dissertation*, FSU Jena
- [25] M. Ruben, *Dissertation*, **1998**, FSU Jena
- [26] E. G. Jäger, K. Schöne, G. Werner, *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*, Leipzig, VEB Verlag für Grundstoffindustrie, 1981, 2. durchgesehene Auflage
- [27] R. Knake, *Diplomarbeit*, **1999**, FSU Jena
- [28] R. L. Geerts, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.*, **1986**, 25, 1803-1805
- [29] S. Inoue, H. Koinuma, Y. Yokoo, T. Tsuruta, *Die Makromolekulare Chemie*, **1971**, 143, 97-104
- [30] S. Inoue, K. Matsumoto, Y. Yoshida, *Makromol. Chem.*, **1980**, 181, 2287-2292
- [31] S. Tsuchiya, T. Tsuruta, *Die Makromolekulare Chemie*, **1967**, 110, 123-132
- [32] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, 195, 977-984
- [33] E. J. Beckman, M. Super, *Macromol. Symp.*, **1998**, 127, 89-108
- [34] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules*, **1995**, Vol. 28, No. 22, 7577
- [35] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G.E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgodna, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 107-116
- [36] D. J. Darensbourg, S. A. Niezgodna, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 1356-1359
- [37] G. W. Coates, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11018
- [38] K. Soga, K. Uenishi, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1979**, 17, 415
- [39] M. R. Clark, J. M. DeSimone, *Macromolecules*, **1995**, 28, 3002

- [40] H. Koinuma, H. Hirai, *Makromol. Chem.*, **1977**, *178*, 1283-1294
- [41] E. Colomb, C. Novat, T. Hamaide, *Macromol. Cem. Phys.*, **1999**, *200*, 2525
- [42] M. R. Mason, A. M. Perkins, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, *599*, 200-207
- [43] D. Müller, *Dissertation*, **2002**, FSU Jena
- [44] O. Hampel, *Dissertation*, **2002**, FSU Jena
- [45] G. W. Adamson, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. D*, **1969**, 897
- [46] M. Tesmer, B. Muller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.*, **1997**, 721
- [47] A. Müller, B. Neumüller, K. Dehnicke, *Angew. Chem.*, **1997**, *109*, 2447
- [48] G. Giordano, R. H. Crabtree, *Inorg. Syn.*, **1979**, *19*, 218
- [49] *Gmelin Handbook Rh Suppl. Vol. B3*, 131-135
- [50] *Gmelin Handbook Rh Suppl. Vol. B2*, 83-90
- [51] M. Stollenz, *Dissertation*, **2002**, FSU Jena
- [52] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.*, **1965**, 131
- [53] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1711
- [54] J. T. Mague, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1966**, 1736
- [55] S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1054
- [56] L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Letters*, **1968**, *No. 37*, 4023
- [57] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 1*, 201-219
- [58] A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *431*, 233-246
- [59] A. Carmona, A. Corma, M. Iglesias, A. San José, F. Sánchez, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *492*, 11-21
- [60] M. J. Alcón, M. Iglesias, F. Sánchez, I. Viani, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, *634*, 25-33
- [61] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 2*, 583-585
- [62] J. M. Grosselin, C. Mercier, G. Allmang, F. Grass, *Organometallics*, **1991**, *10*, 2126
- [63] D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, F. Joó, J. H. Reibenspies, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *488*, 99-108

- [64] A. Fukuoka, W. Kosugi, F. Morishita, M. Hirano, L. McCaffrey, W. Henderson, S. Komiya, *Chem. Commun.*, **1999**, 489
- [65] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, **1988**, 3. durchges. Aufl.
- [66] C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 2753
- [67] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 1*, 29-104
- [68] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 2*, 662-664
- [69] J. M. Brown, A. G. Kent, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1987**, II, 1597
- [70] S. Gladiali, J. C. Bayón, C. Claver, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, Vol. 6, No. 7, 1453
- [71] I. D. Kostas, *J. Organomet. Chem.*, **2001**, 634, 90-98
- [72] S. D. Burke, J. E. Cobb, *Tetrahedron Letters*, **1986**, Vol. 27, No. 36, 4237
- [73] B. Breit, *Angew. Chem.*, **1996**, 108, Nr. 23/24, 3021
- [74] B. Breit, S. K. Zahn, *Angew. Chem.*, **1999**, 111, Nr. 7, 1022
- [75] F. Agbossou, J. F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2485
- [76] B. Heil, L. Markó, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 2238
- [77] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.*, **2001**, 7, No.14, 3106
- [78] S. Rau, *Dissertation*, **2001**, FSU Jena
- [79] D. R. Coulson, *Tetrahedron Letters*, **1971**, No. 5, 429-430
- [80] J. J. Brunet, D. Neibecker, K. Philippot, *Tetrahedron Letters*, **1993**, Vol. 34, No. 24, 3877-3880
- [81] M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, *Angew. Chem.*, **1997**, 109, Nr. 20, 2306
- [82] M. Beller, H. Trauthwein, M. Eichberger, C. Breindl, T. E. Müller, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 1121-1132
- [83] C. G. Hartung, *Dissertation*, **2001**, Universität Rostock
- [84] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Volume 1*, 487-506
- [85] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 16-21
- [86] S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Organometallics*, **1992**, Vol. 11, No. 1, 90-98
- [87] A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 5101-5105

- [<sup>88</sup>] A. Millan, E. Towns, P. M. Maitlis, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1981**, 673
- [<sup>89</sup>] I. Ojima, M. Nihonyanagi, *J. C. S. Chem. Comm.*, **1972**, 938
- [<sup>90</sup>] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie-Ein integriertes Praktikum*, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hongkong, Barcelona, **1990**, 2. Auflage



# **Anhang**

## *Verzeichnis der Verbindungen*

- 1** N,N'-Bis(p-tolyl)-oxamid
- 2** N,N'-Bis(p-tolyl)-oxalimidoylchlorid
- 3** Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin
- 4** N,N'-Bis(mesityl)-oxamid
- 5** N,N'-Bis(mesityl)-oxalimidoylchlorid
- 6** Tetramesityloxalamidin
- 7** Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidin
- 8** N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxamid
- 9** N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-oxalimidoylchlorid
- 10** Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin
- 11** N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxamid
- 12** N,N'-Bis(p-anisidyl)-oxalimidoylchlorid
- 13** Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidin
- 14** Tetraphenyl-oxalamidin
- 15** Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidin
- 16** Tetra(p-tolyl)-oxalamidin
- 17** N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxamid
- 18** N,N'-Bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalimidoylchlorid
- 19** Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin
- 20** Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidin
- 21** Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidin
- 22** 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalin
- 23** (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalin
- 24** 2,3- Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalin
- 25** (2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalin
- 26** 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino-[2,3-b]- chinoxalin-2-ylidenamin
- 27** E-Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)-magnesium(II)]
- 28** Z-Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)-magnesium(II)]

- 29** E-Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)-magnesium(II)]
- 30** Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)]
- 31** Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)]
- 32** Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)]
- 33** Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)]
- 34** Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)]
- 35** Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidinato-bis [2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)]
- 36** 2,3-Bis(4-tolylamino)-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II)
- 37** (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II)
- 38** 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II)
- 39** 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II)
- 40** (2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8- methyl-chinoxalinato-(2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano)-zink(II)
- 41** Hexamer
- 42** Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))
- 43** Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))
- 44** Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))
- 45** Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I))
- 46** Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)-rhodium(I)]
- 47** Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)-rhodium(I)]

- 48** Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)]
- 49** Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)]
- 50** Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)]
- 51** Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)]
- 52** Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)]
- 53** Ru-Rh-Komplex

## Kristalldaten und Strukturösungen für die Verbindungen 10, 26- 28

	<u>10</u>	<u>26</u>	<u>27</u> <sup>1</sup>	<u>28</u>
Verbindung	<u>C</u> <sub>36</sub> H <sub>46</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	<u>C</u> <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>6</sub>	<u>C</u> <sub>50</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub>	<u>C</u> <sub>50</sub> H <sub>68</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub>
Summenformel				
Molekulargewicht (ber.)	566,754	392,442	1091,468	1091,468
a (Å)	8,9314(5)	8,4060(10)	23,923(2)	15,9331(5)
b (Å)	22,014(1)	9,9780(10)	12,1345(8)	22,4069(6)
c (Å)	8,7372(5)	13,195(2)	25,201(2)	15,7467(5)
α (°)	90,00	83,668(9)	90,00	90,00
β (°)	108,011(3)	74,189(9)	91,281(3)	113,269(2)
γ (°)	90,00	67,285(8)	90,00	90,00
V (Å <sup>3</sup> )	1633,7(2)	982,2(2)	7314(1)	5164,5(3)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	2	2	4	4
Dichte (ber.) (g * cm <sup>-3</sup> )	1,152	1,327	1,057	1,404
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /c	P-1	I2/a	P2 <sub>1</sub> /c
Kristallfarbe	farblos	gelb	farblos	farblos
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	72	83	9,13	12,87
min.- max. Transmission	0,9802- 0,9872	0,9901- 0,9967	0,7587- 0,9142	0,365- 0,413
gemessene Reflexe	11929	6506	27209	28340
unabhängige Reflexe	3752 (R <sub>int</sub> = 0,1485)	4229 (R <sub>int</sub> = 0,0457)	8305 (R <sub>int</sub> = 0,1272)	11534 (R <sub>int</sub> = 0,0647)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	2444	2904	4680	7822
verf./ fixe Parameter	279/1	399/0	316/17	559/0
GOOF	1,014	1,049	1,026	1,108
R <sub>1</sub> <sub>obs</sub>	0,0574	0,0615	0,0867	0,1315
wR2 <sub>obs</sub>	0,1283	0,1511	0,2049	0,2608
Restelektronendichte (max/ min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0,328/ -0,278	0,252/ -0,274	0,929/ -0,850	3,406/ -1,191

<sup>1</sup> kristallisiert mit einem Molekül THF

## Kristalldaten und Strukturösungen für die Verbindungen 29, 38, 41

Verbindung	<u>29</u> <sup>1</sup>	<u>38</u>	<u>41</u> <sup>2</sup>
Summenformel	C <sub>56</sub> H <sub>80</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> I <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub>	C <sub>46</sub> H <sub>60</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Zn	C <sub>216</sub> H <sub>216</sub> N <sub>36</sub> O <sub>6</sub> Zn <sub>6</sub>
Molekulargewicht (ber.)	1175,624	766,356	3804,474
a (Å)	16,1382(4)	10,2673(4)	32,148(2)
b (Å)	11,1266(4)	24,865(1)	32,148(2)
c (Å)	19,3787(7)	19,581(6)	23,610(1)
α (°)	90,00	90,00	90,00
β (°)	104,493(2)	101,147(2)	90,00
γ (°)	90,00	90,00	120,00
V (Å <sup>3</sup> )	3368,9(2)	4903,0(3)	21132(2)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	2	2	3
Dichte (ber.) (g * cm <sup>-3</sup> )	1,301	1,060	0,948
Kristallsystem	monoklin	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	P2 <sub>1</sub> /c	R-3
Kristallfarbe	farblos	farblos	orange-rot
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	10,01	5,38	5,53
min.- max. Transmission	0,640- 0,806	0,9383- 0,9482	0,9468- 0,9571
gemessene Reflexe	30658	15440	9258
unabhängige Reflexe	7703 (R <sub>int</sub> = 0,0785)	9826 (R <sub>int</sub> = 0,0426)	9258 (R <sub>int</sub> = 0,000)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	5561	5492	5985
verf./ fixe Parameter	314/0	493/1	416/0
GOOF	1,042	0,971	1,120
R <sub>1,obs</sub>	0,0692	0,0783	0,0919
wR <sub>2,obs</sub>	0,1601	0,2304	0,2391
Restelektronendichte (max/ min) (eÅ <sup>-3</sup> )	1,324/ -0,720	1,118/ -0,444	1,056/ -0,769

<sup>1</sup> kristallisiert mit zwei Molekülen THF

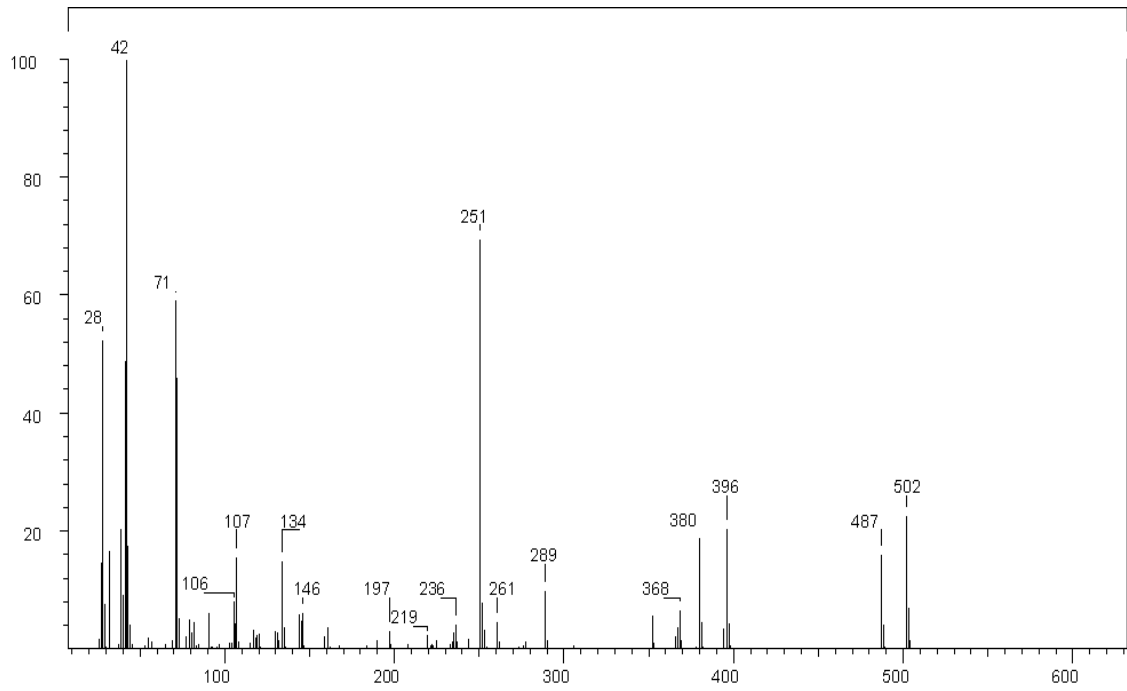
<sup>2</sup> kristallisiert mit drei Molekülen THF

### Kristalldaten und Strukturösungen für die Verbindungen **44**, **49** und des Nickelkomplexes

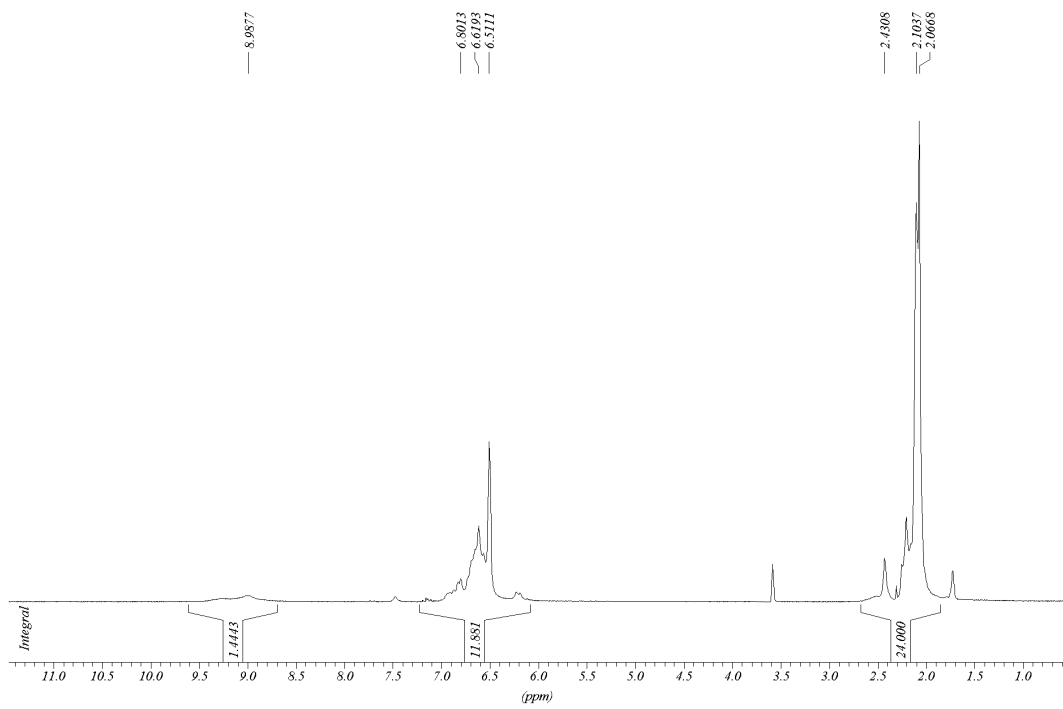
Verbindung	<b>44</b> <sup>1</sup>	<b>49</b> <sup>2</sup>	<b>Ni-Komplex</b> <sup>3</sup>
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>54</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>38</sub> H <sub>44</sub> N <sub>4</sub> Rh <sub>2</sub>	C <sub>43</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> P <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub>
Molekulargewicht (ber.)	928,743	762,570	856,210
a (Å)	12,255(1)	9,3847(4)	14,6842(5)
b (Å)	14,2072(8)	11,0876(4)	18,4014(7)
c (Å)	17,016(3)	11,5703(5)	19,6515(8)
α (°)	106,18(1)	96,109(3)	113,069(2)
β (°)	100,31(1)	110,447(2)	92,258(2)
γ (°)	100,22(1)	114,057(3)	103,940(2)
V (Å <sup>3</sup> )	2717,1(5)	985,57(7)	4688,0(3)
Messtemperatur (K)	183(2)	183(2)	183(2)
Z	2	1	4
Dichte (ber.) (g * cm <sup>-3</sup> )	1,416	1,440	1,344
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1	P-1
Kristallfarbe	orange	orange	gelb
Absorptionskoeffizient (cm <sup>-1</sup> )	6,58	8,73	9,15
min.- max. Transmission	0,8171- 0,8797	0,8447- 0,9024	0,8981- 0,9140
gemessene Reflexe	12811	8678	33493
unabhängige Reflexe	12393 (R <sub>int</sub> = 0,0544)	4398 (R <sub>int</sub> = 0,0569)	21287 (R <sub>int</sub> = 0,0678)
beob. Reflexe F <sub>0</sub> <sup>2</sup> > 2σ (F <sub>0</sub> <sup>2</sup> )	6850	3374	11814
verf./ fixe Parameter	647/0	218/0	1125/0
GOOF	0,973	0,976	1,051
R <sub>1,obs</sub>	0,0482	0,0381	0,0792
wR <sub>2,obs</sub>	0,1014	0,1035	0,1668
Restelektronendichte (max/ min) (eÅ <sup>-3</sup> )	0,978/ -0,811	0,795/ -0,946	0,905/ -0,563

<sup>1</sup> kristallisiert mit 2,5 Molekülen Toluol

<sup>2,3</sup> kristallisiert mit einem Molekül Toluol

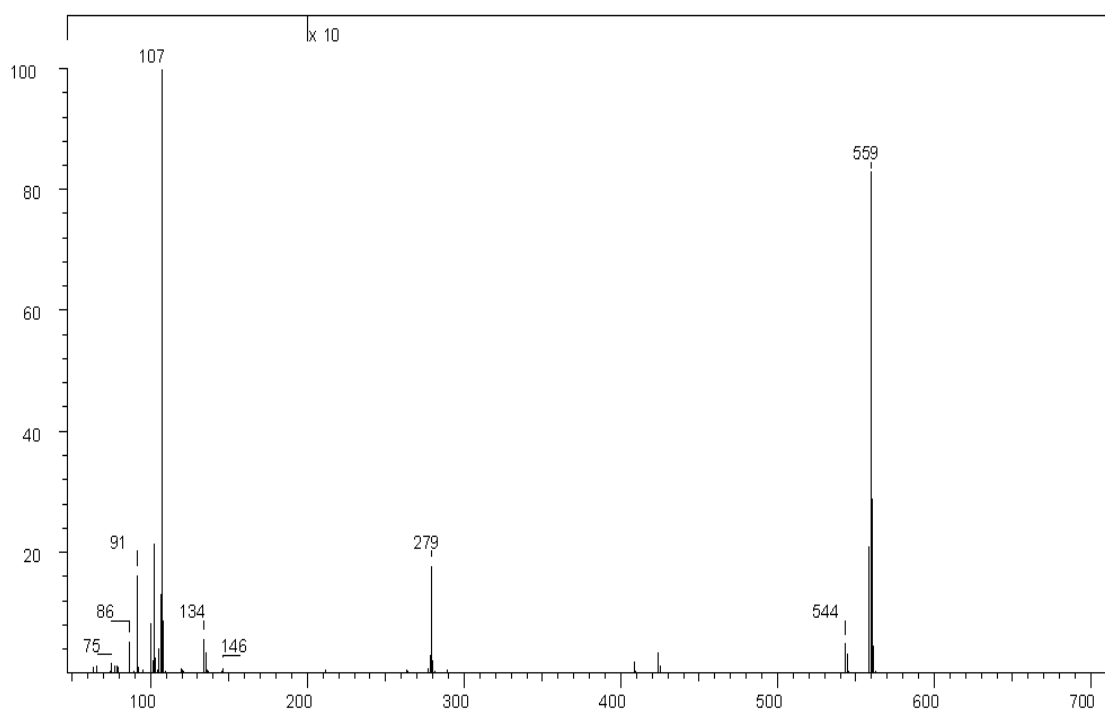


Massenspektrum (EI) von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3**

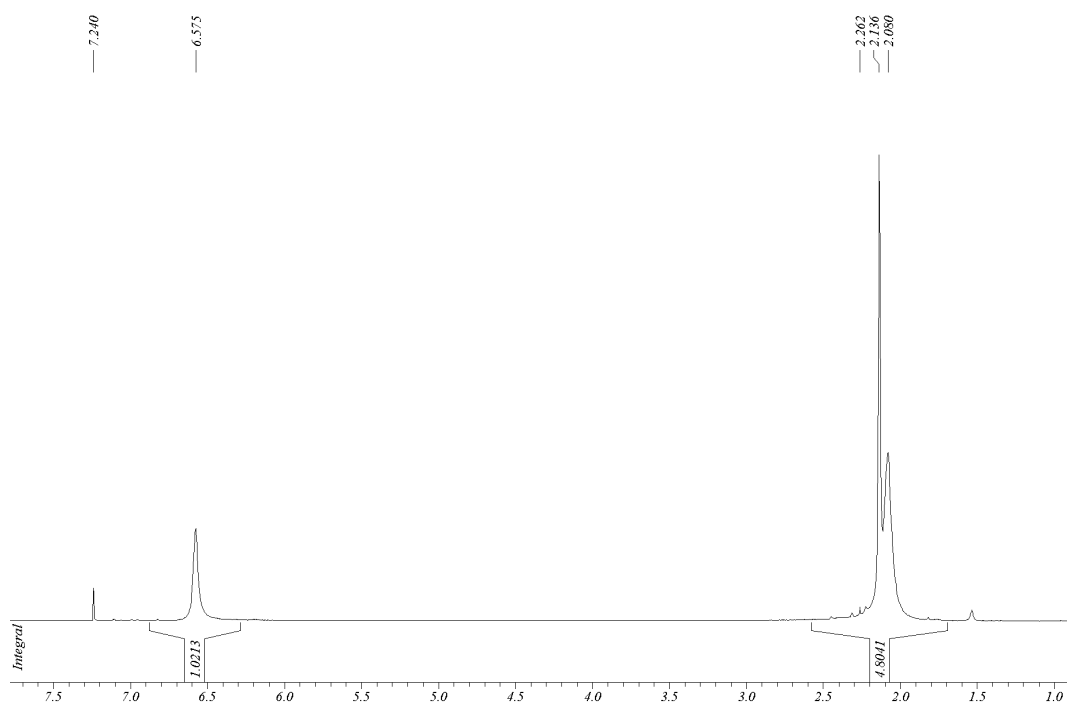


<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidin **3** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)

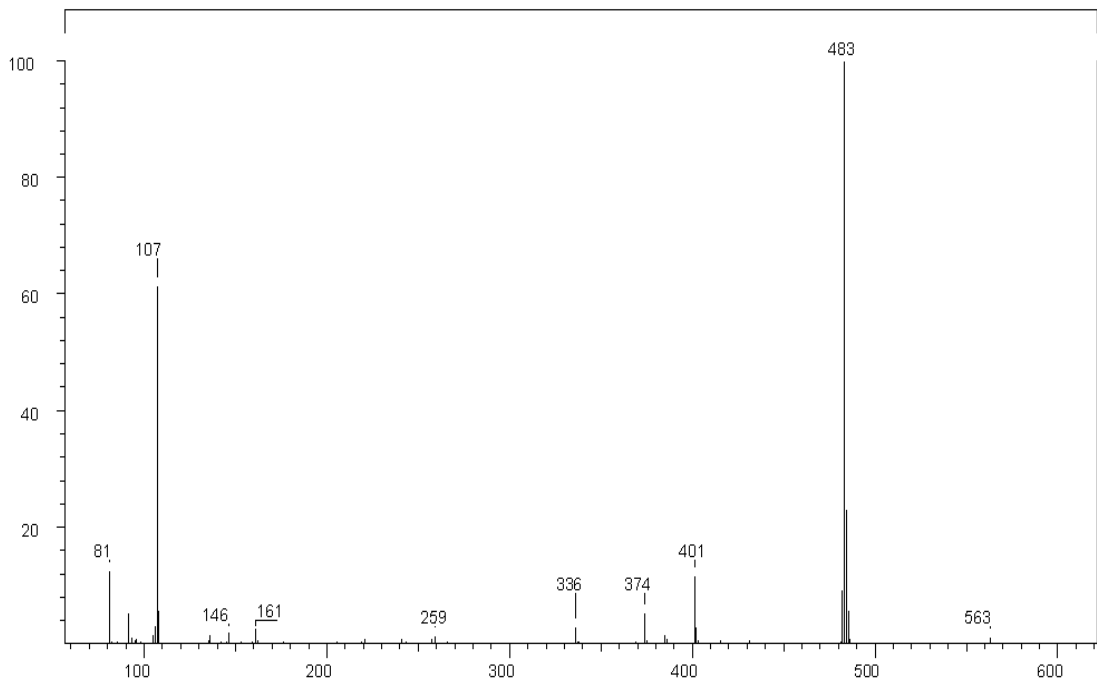




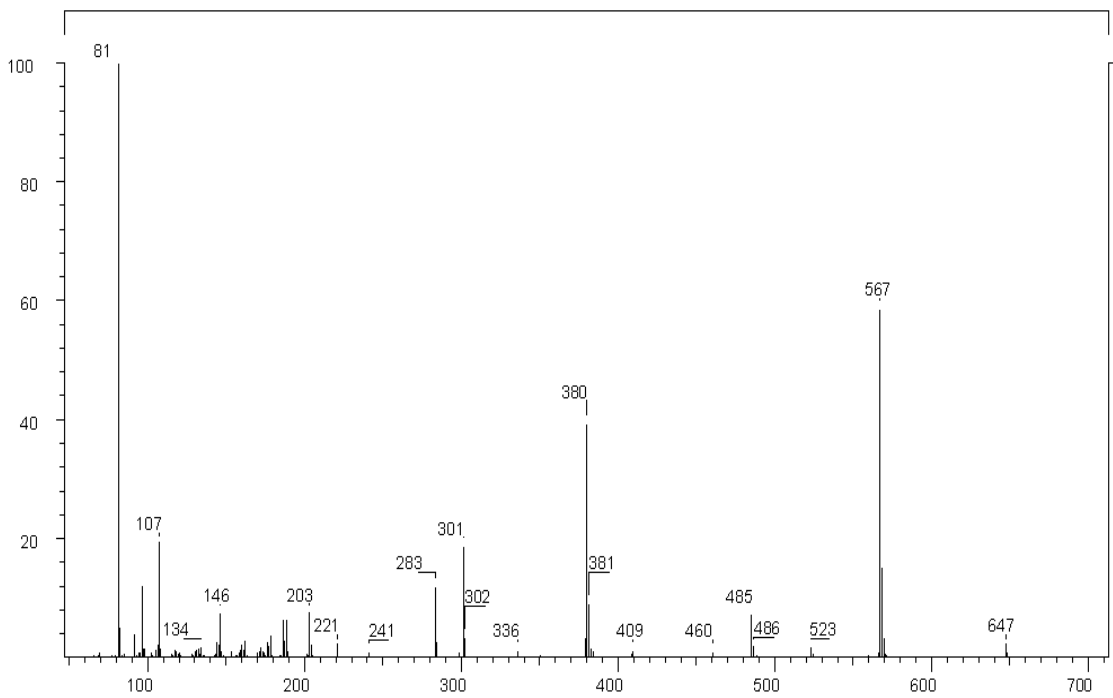
Massenspektrum (CI) von Tetramesityl-oxalamidin **6**



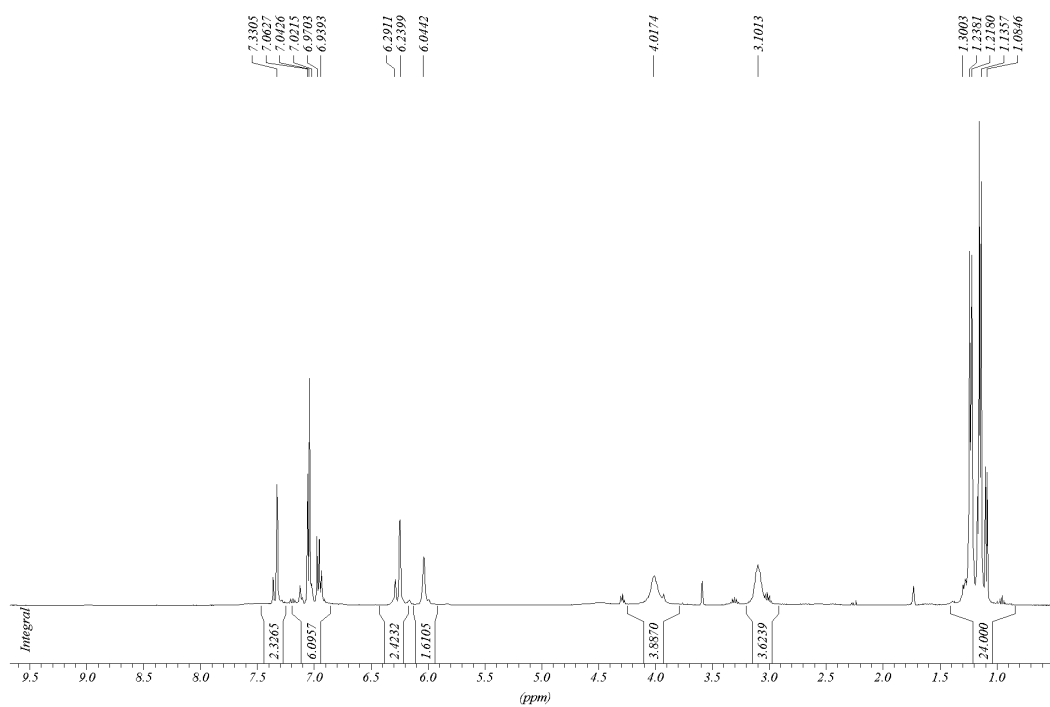
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetramesityl-oxalamidin **6** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)



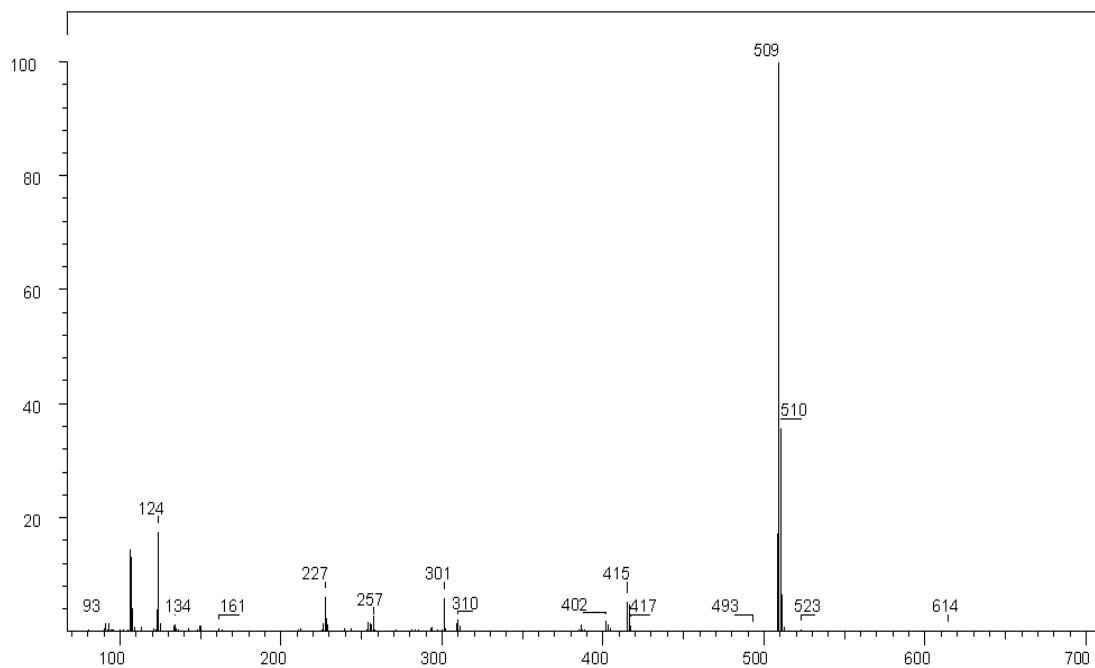
Massenspektrum (CI) von Bis(mesityl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **7**



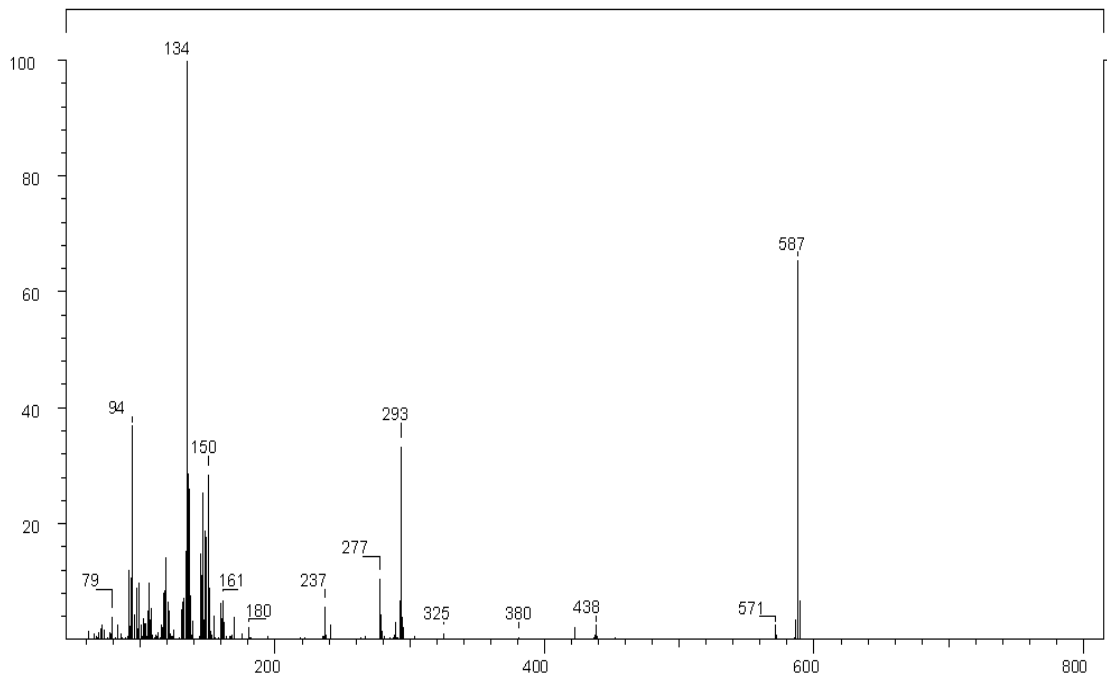
Massenspektrum (CI) von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10**



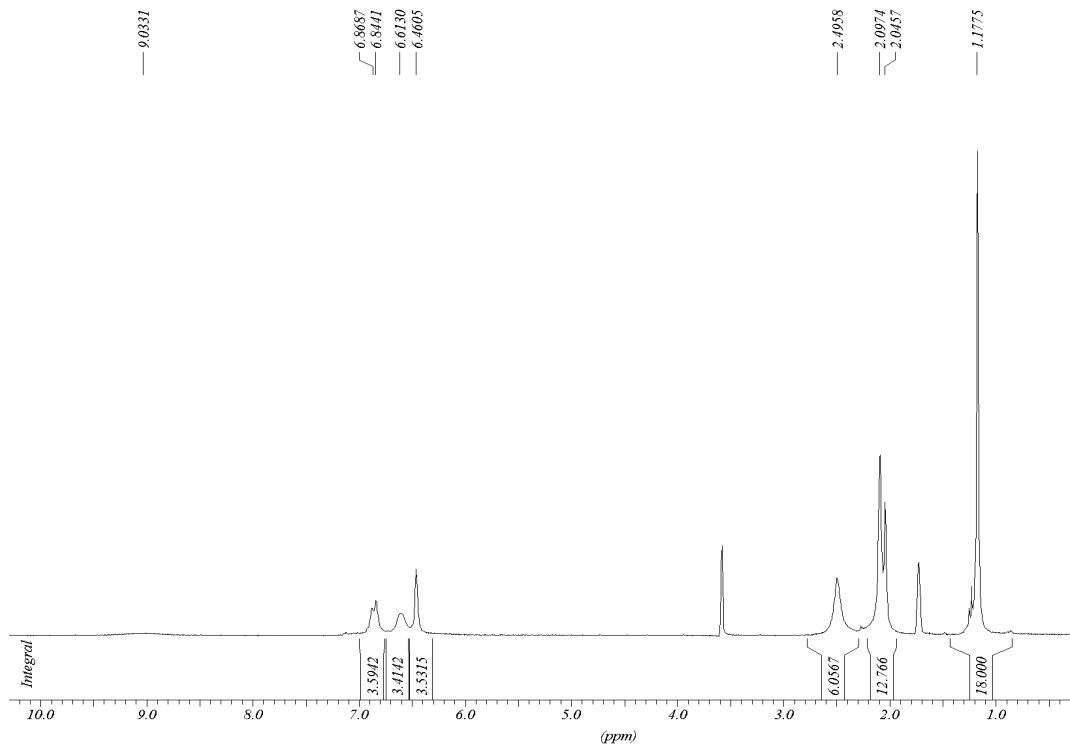
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidin **10**  
(THF-D8, 400 MHz)



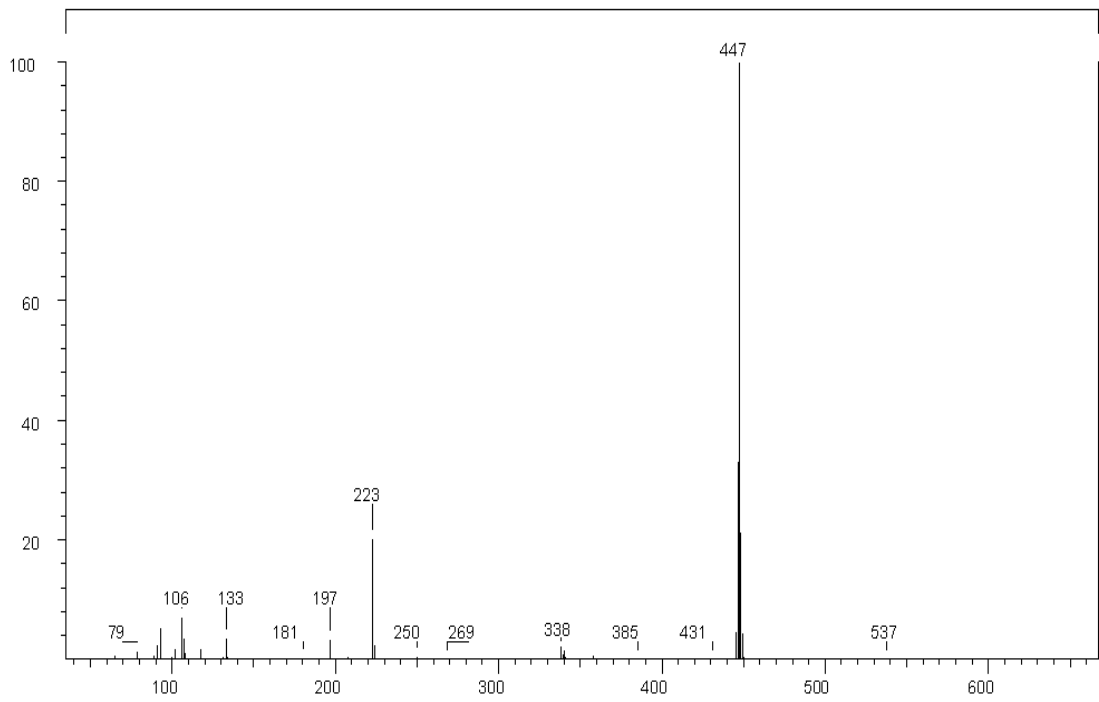
Massenspektrum (CI) von Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidin **13**



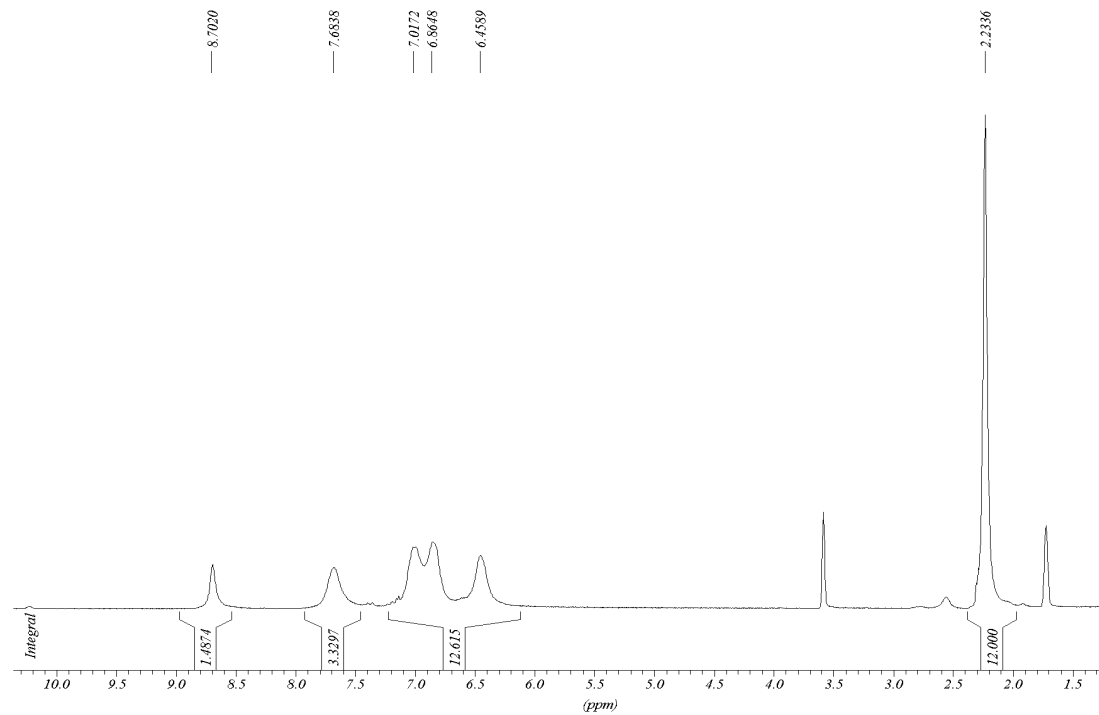
Massenspektrum (CI) von Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidin **15**



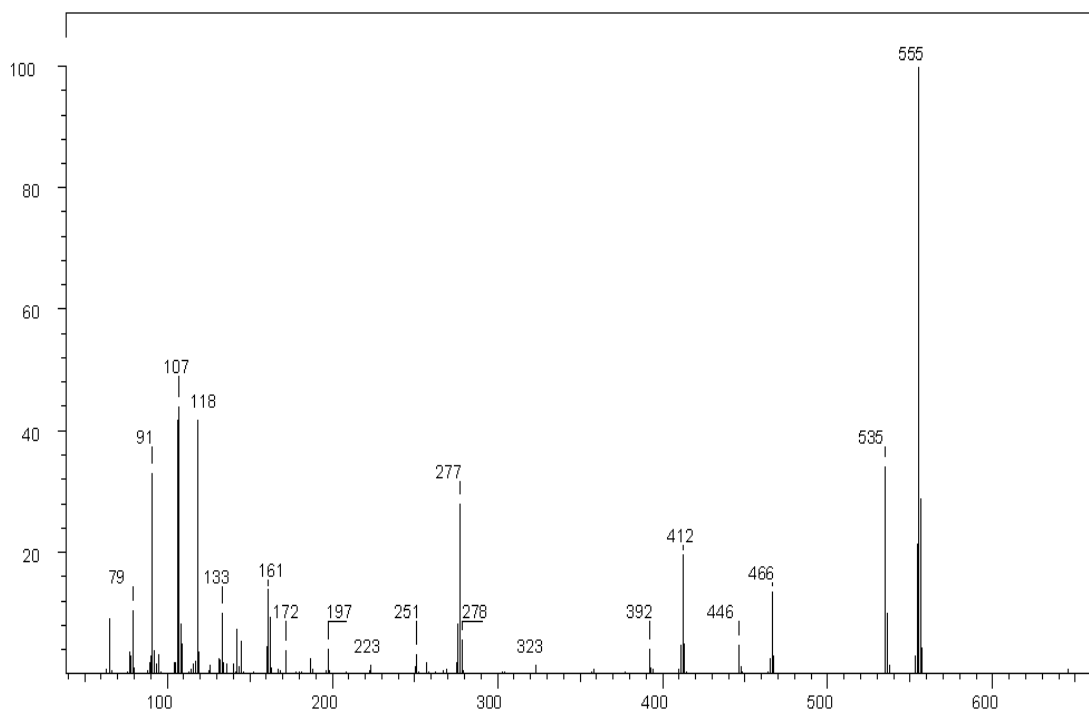
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidin **15** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



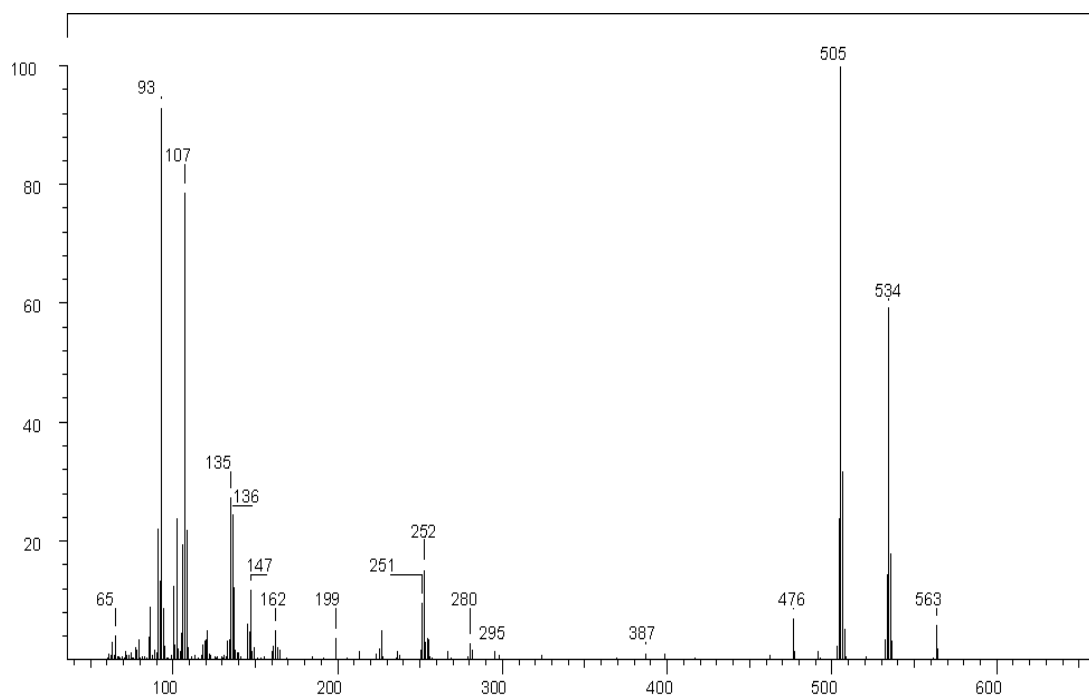
Massenspektrum (CI) von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **16**



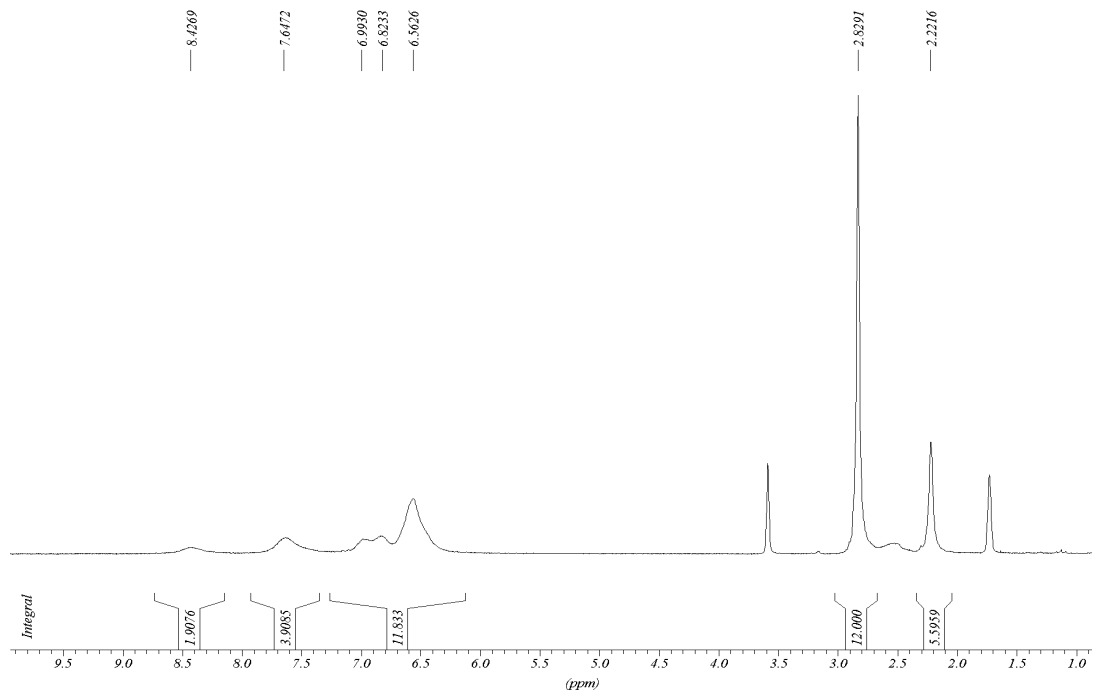
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Tetra(p-tolyl)-oxalamidin **16** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



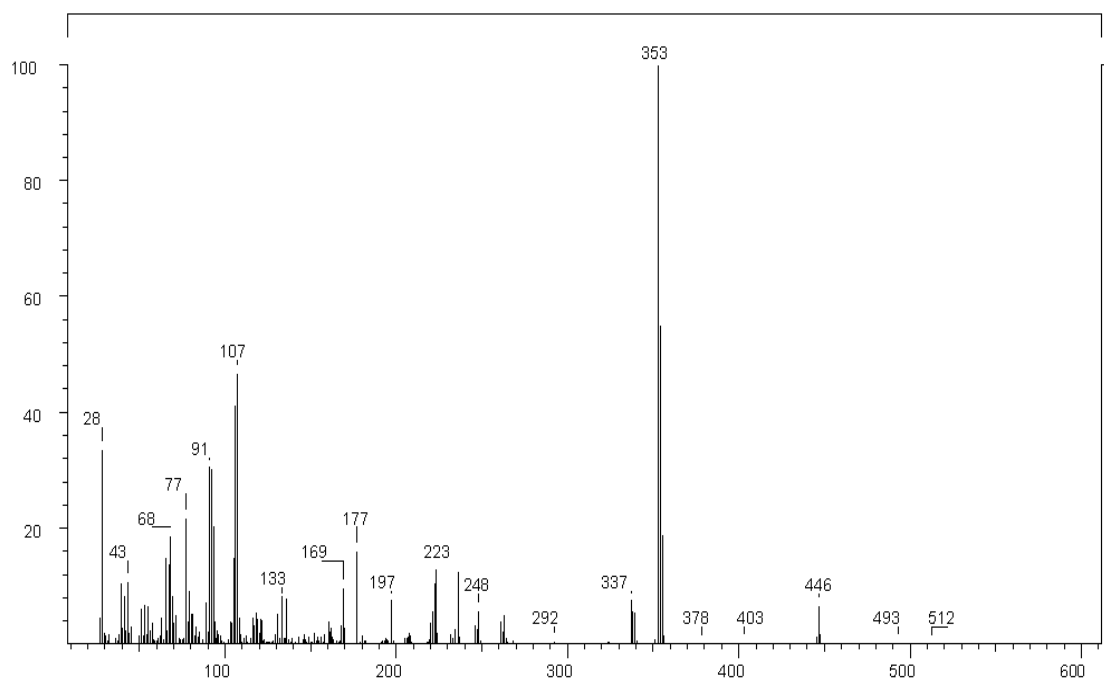
Massenspektrum (CI) von Bis(p-tolyl)-bis(3-trifluormethylphenyl)-oxalamidin **19**



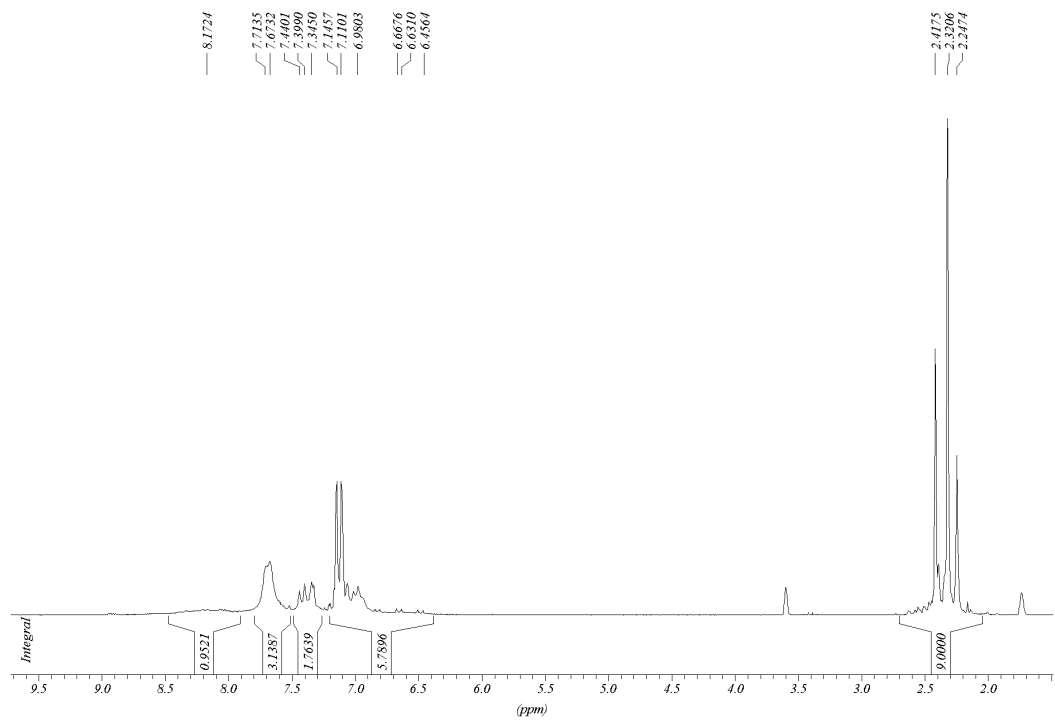
Massenspektrum (CI) von Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidin **20**



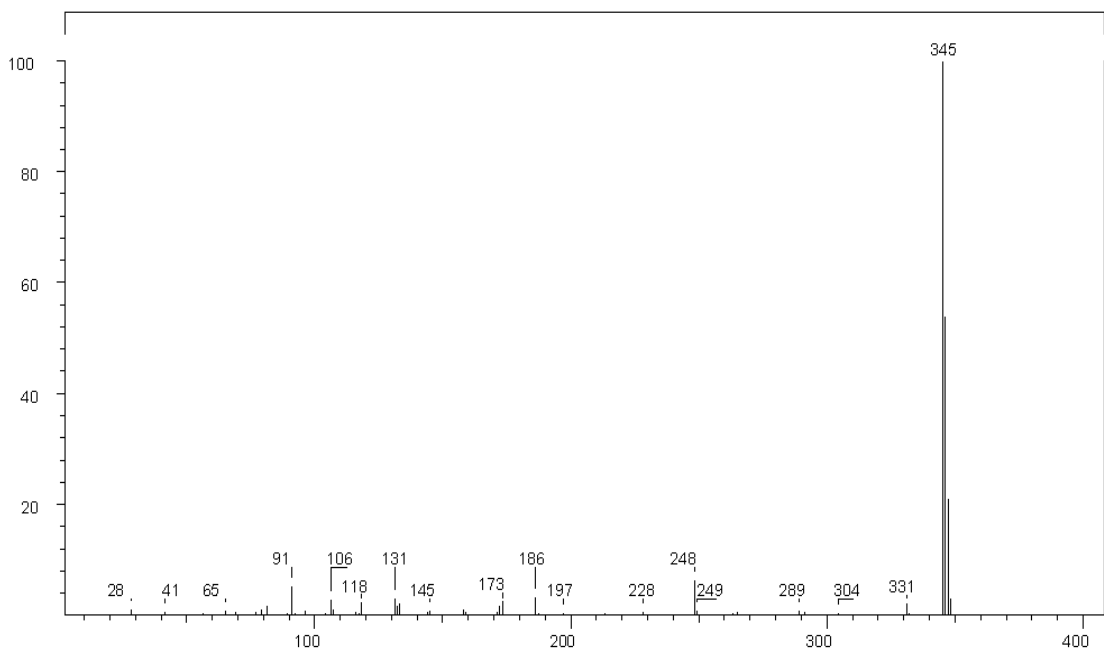
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidin **20**  
(THF-D8, 200 MHz)



Massenspektrum (EI) von (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalin **23**

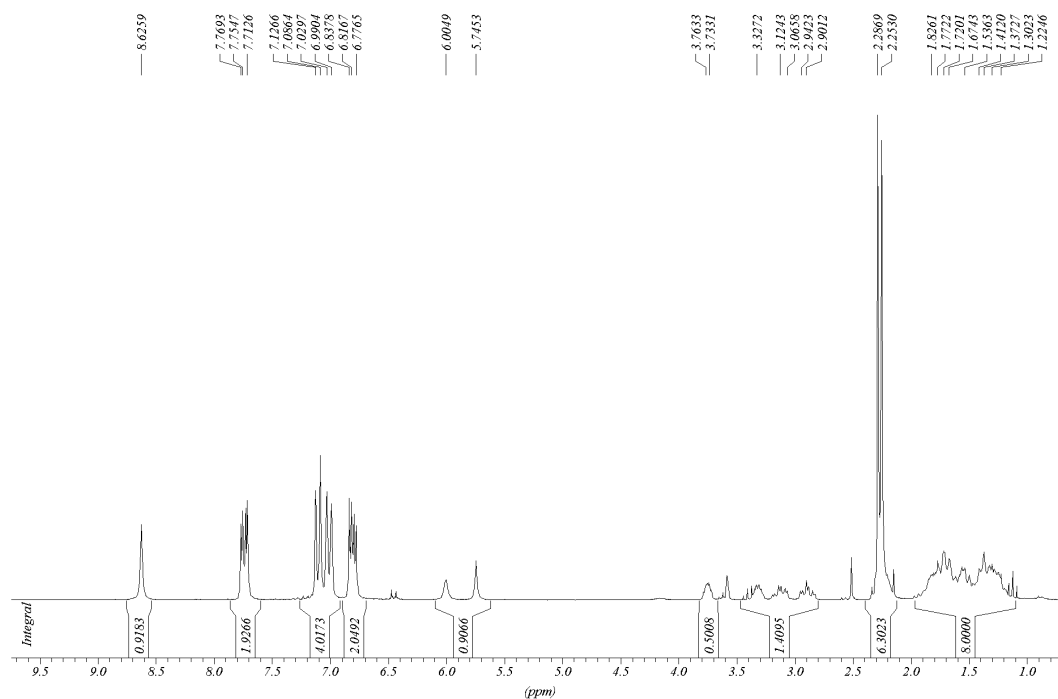


$^1\text{H-NMR}$  von (2,3-Bis(4-tolylamino))-8-methyl-chinoxalin **23** (THF-D8, 200 MHz)

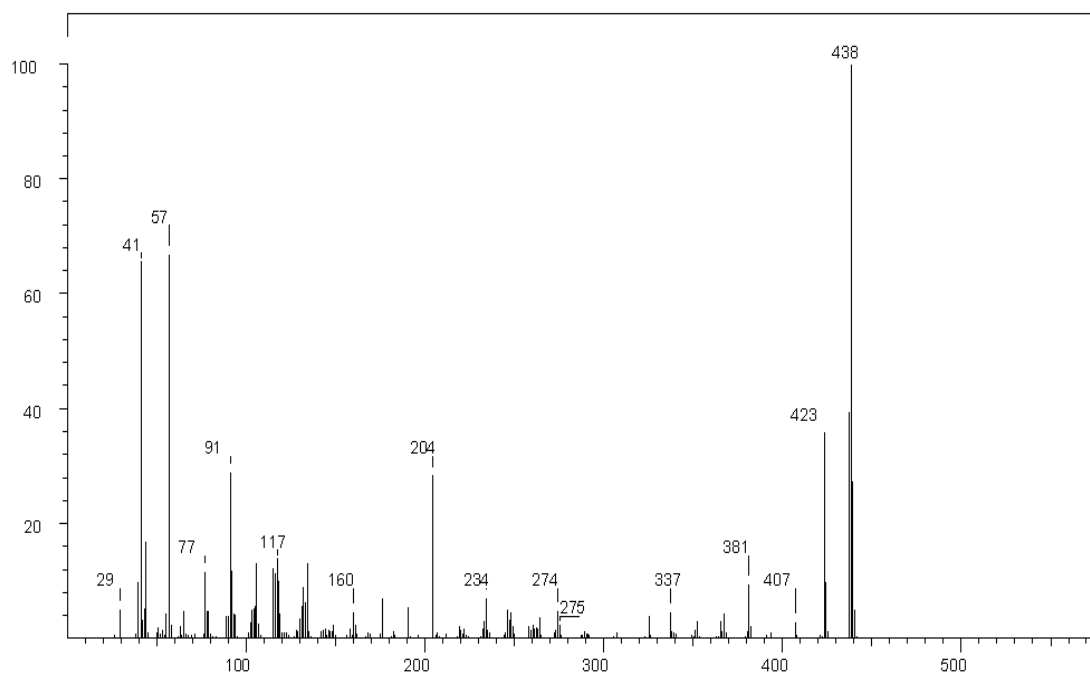


Massenspektrum (EI) von 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalin **24**

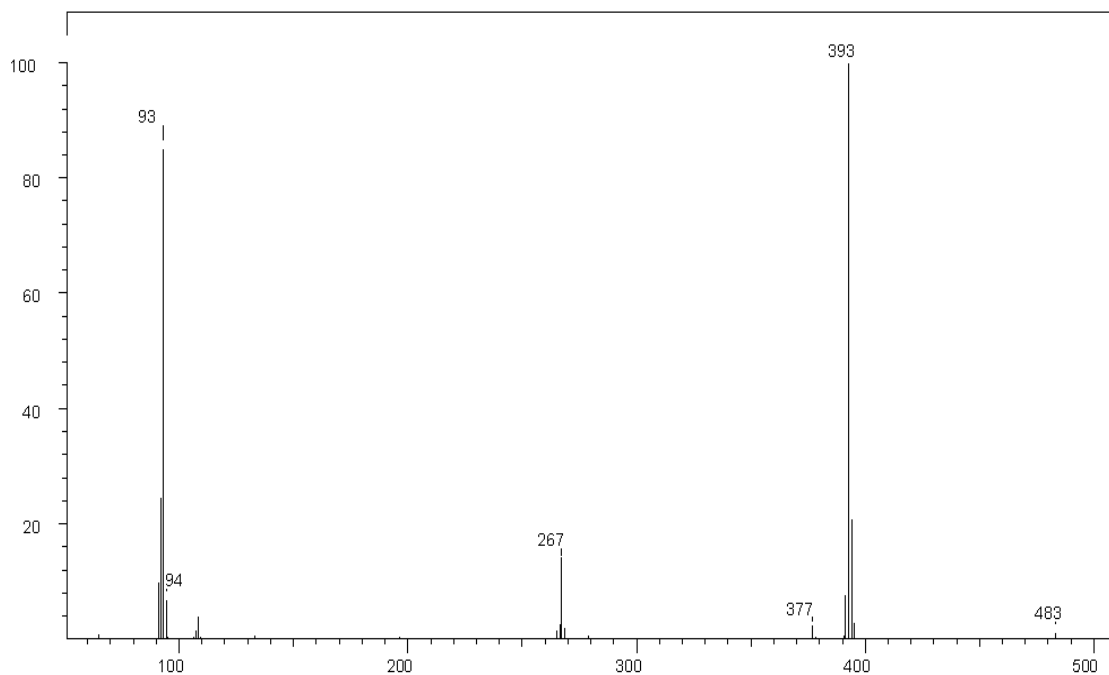




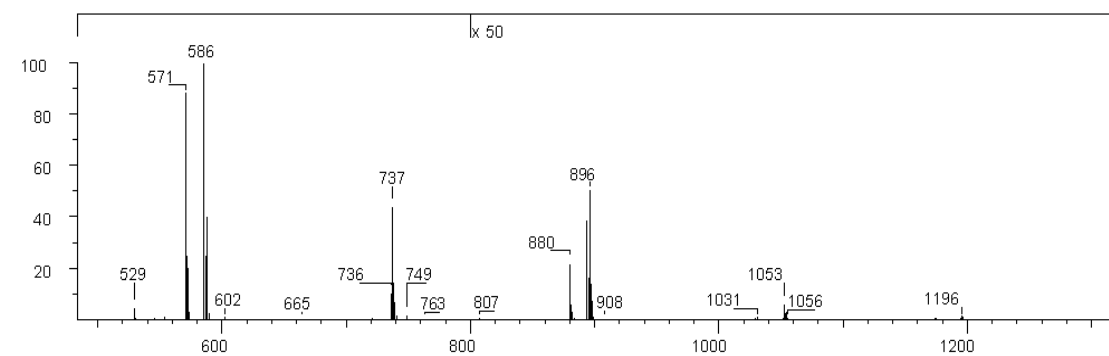
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,3-Bis(4-tolylamino)-hexahydro-chinoxalin **24** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



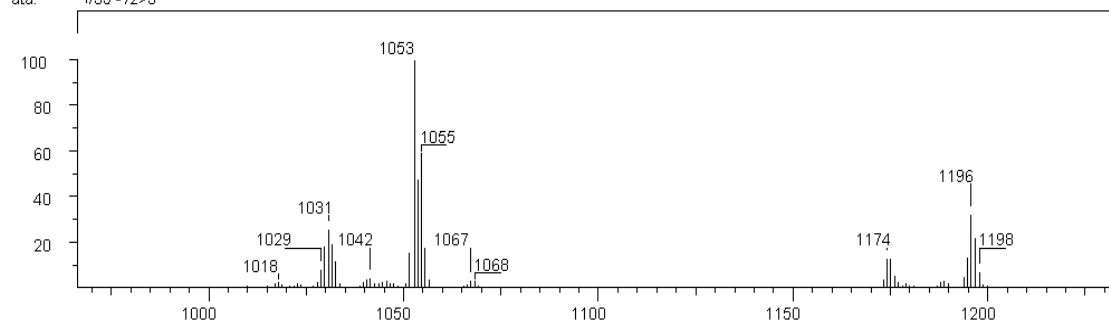
Massenspektrum (EI) von (2,3-Bis(4-t-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalin **25**



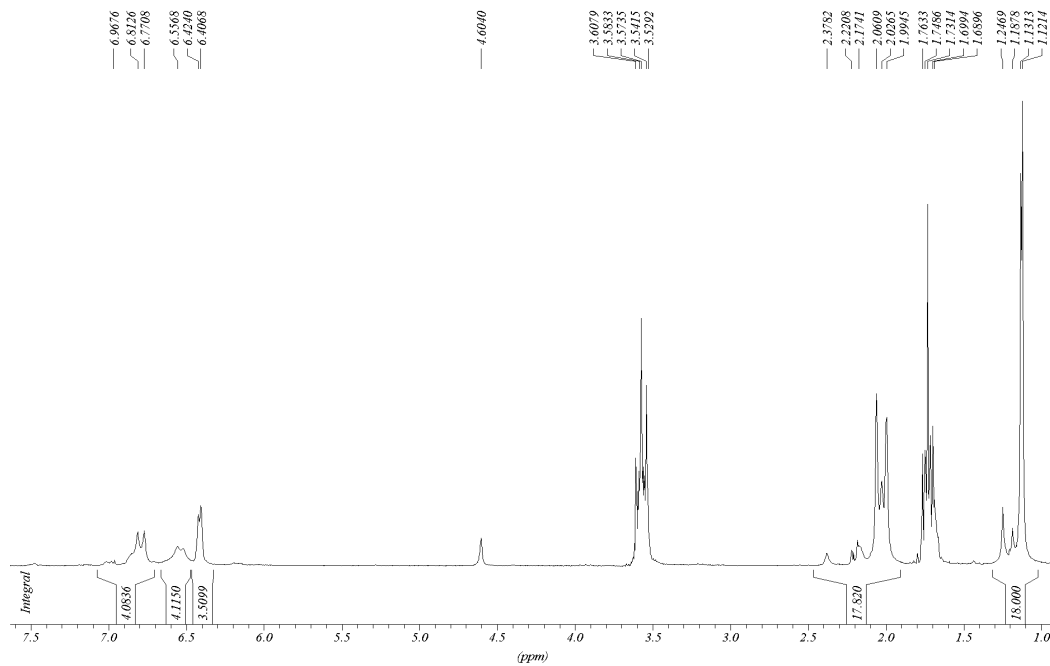
Massenspektrum (CI) des 3-(4-Methylbenzyl)-1-p-tolyl-5a,9a-dihydro-1H-pyrazino-  
[2,3-b]-chinoxalin-2-ylidenamin **26**



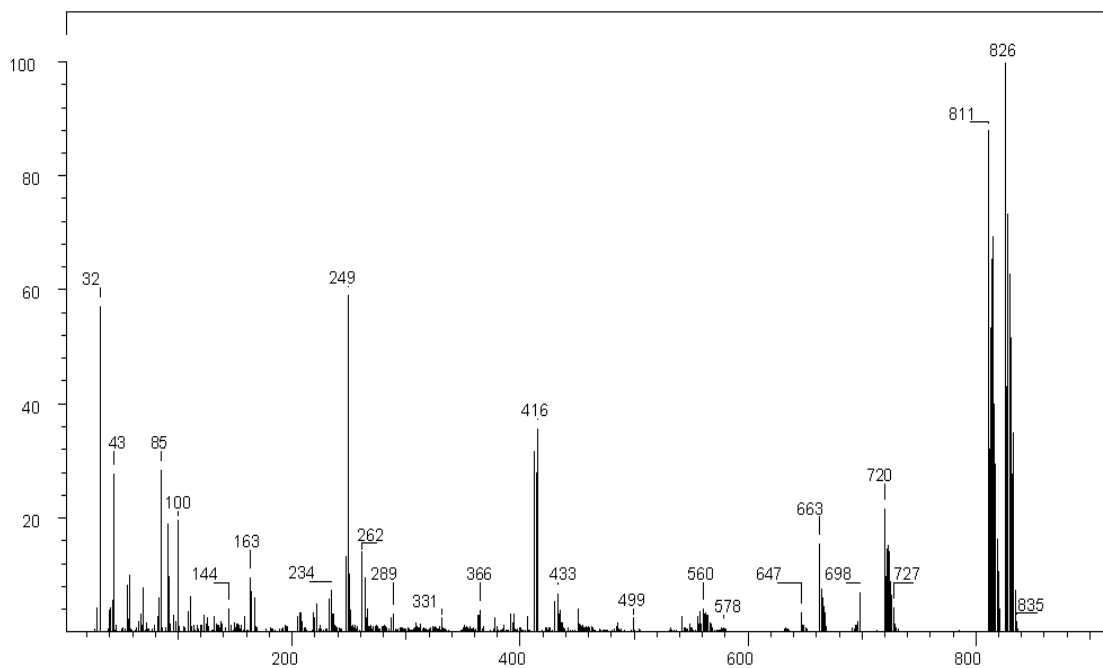
PEC: cr129\_a  
ata: +/35 -/2>3  
10-JAN-00 REG : 00:42.9 #9



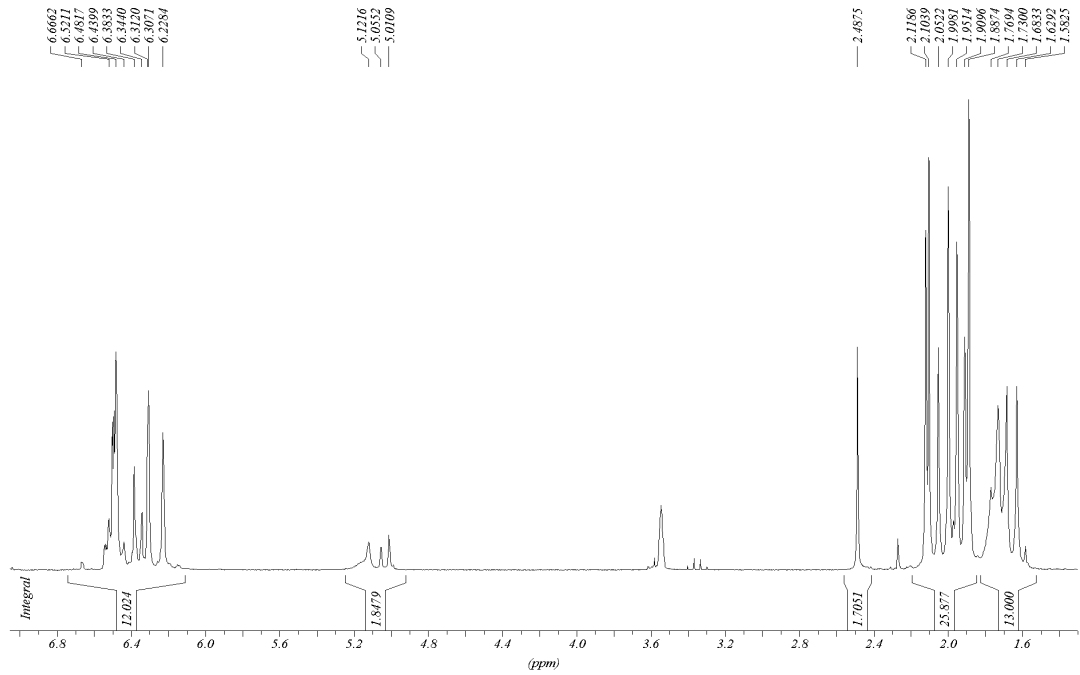
Massenspektrum (EI) von E-Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidinato-  
bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] **29**



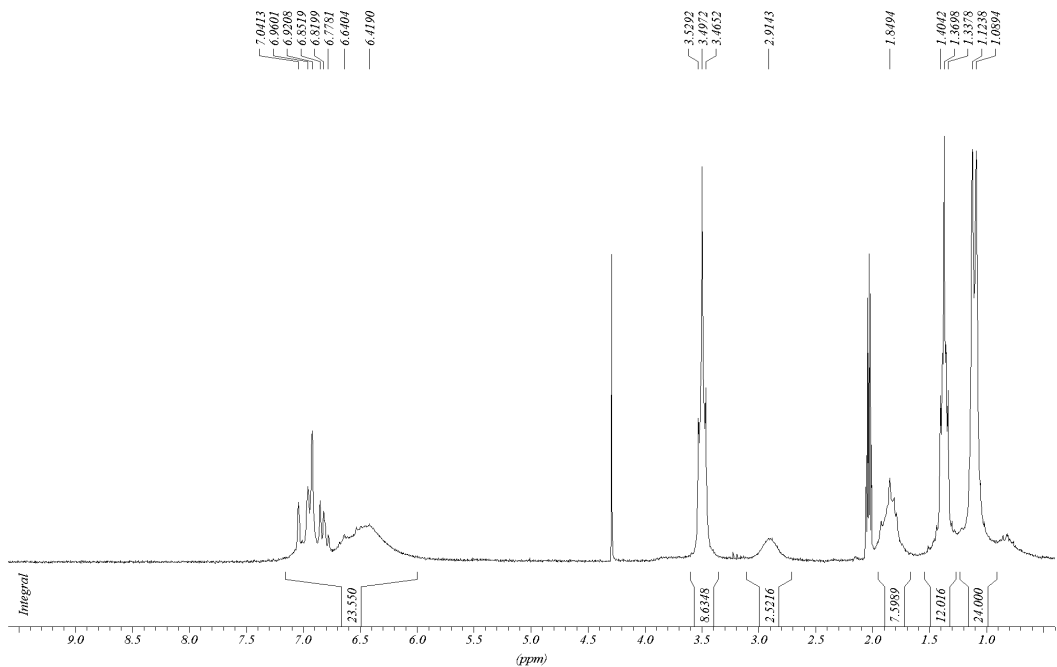
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von E-Bis(mesityl)-bis(4-t-butylphenyl)-oxalamidinato-bis[iodo-bis(tetrahydrofurano)magnesium(II)] **29** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



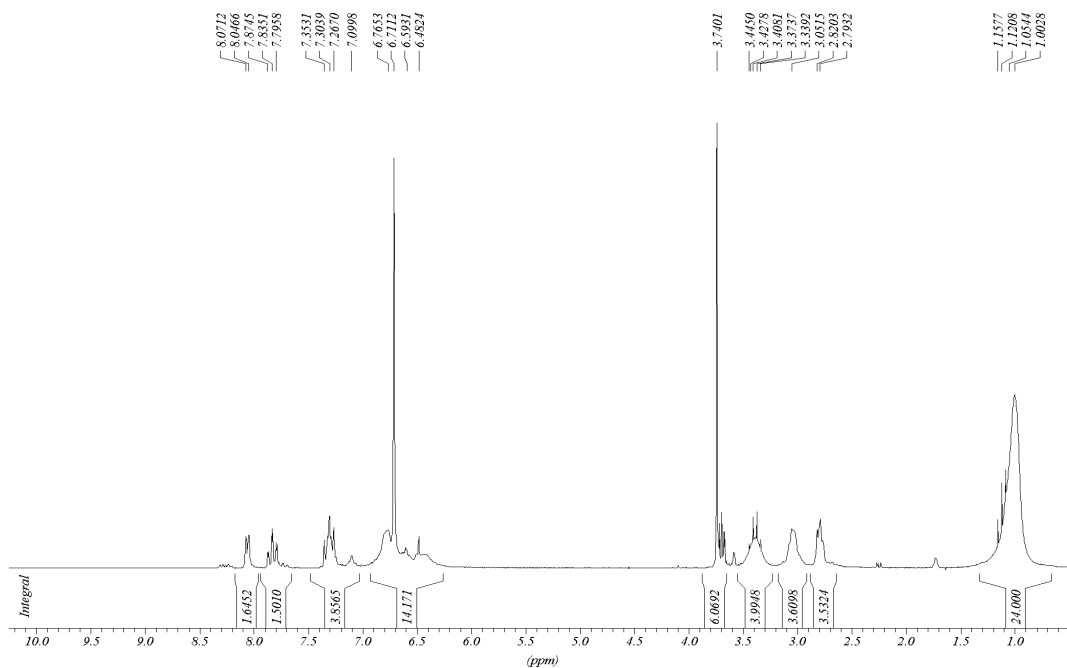
Massenspektrum (EI) von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] **30**



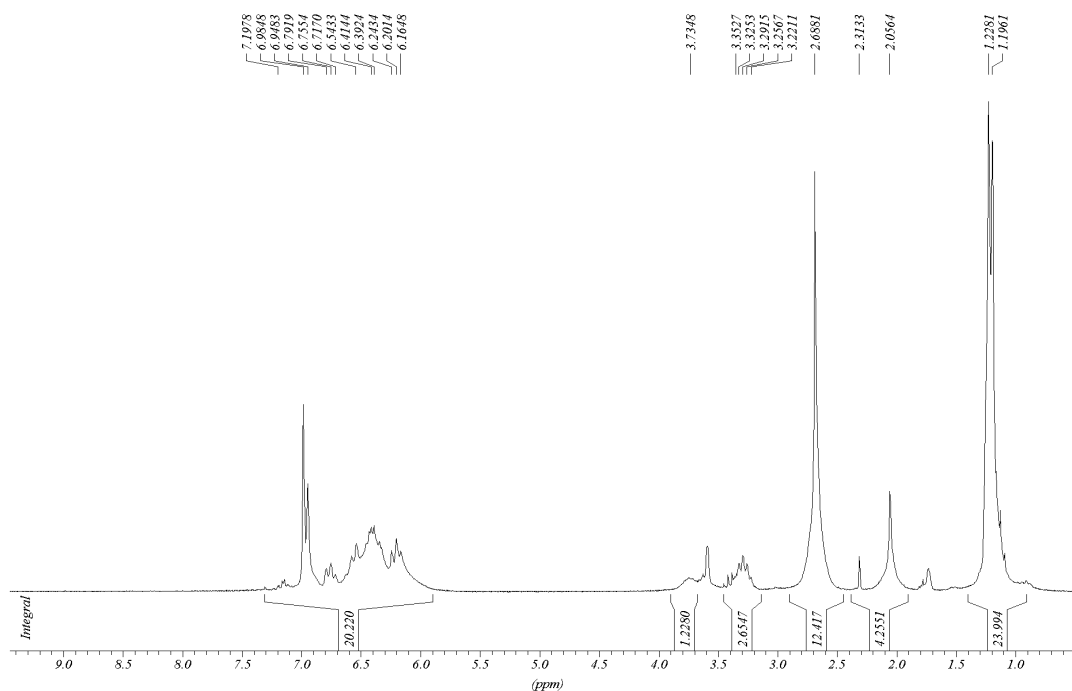
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(mesityl)-bis(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[acetylacetonato-zink(II)] **30** (THF-D8, 200 MHz)



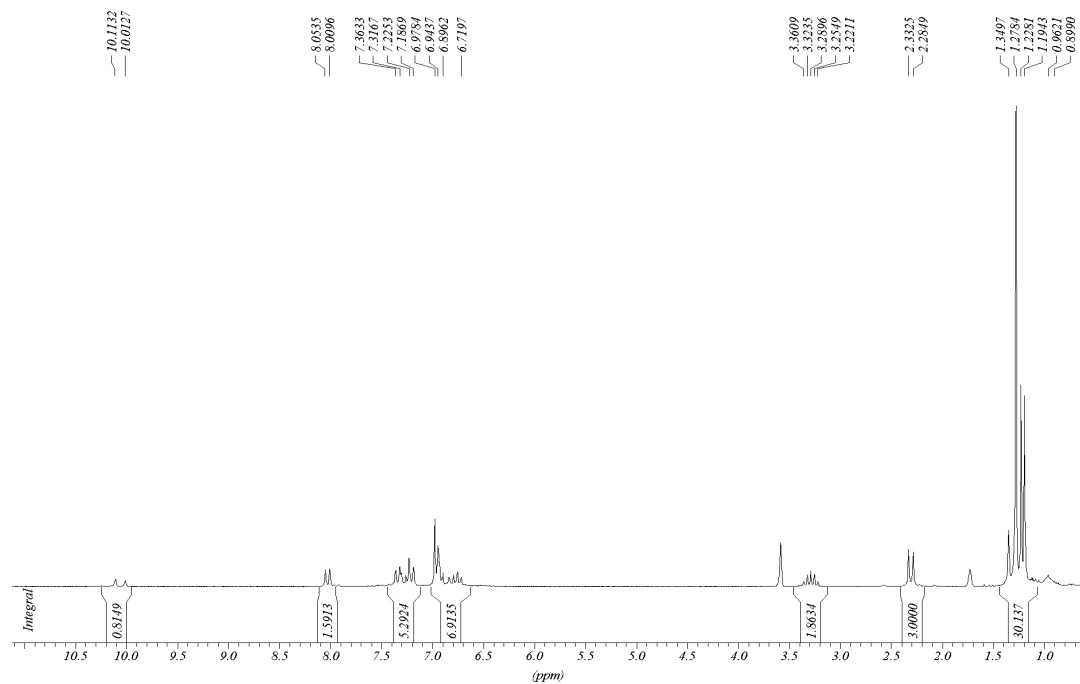
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] **32** (Toluene-D8, 200 MHz)



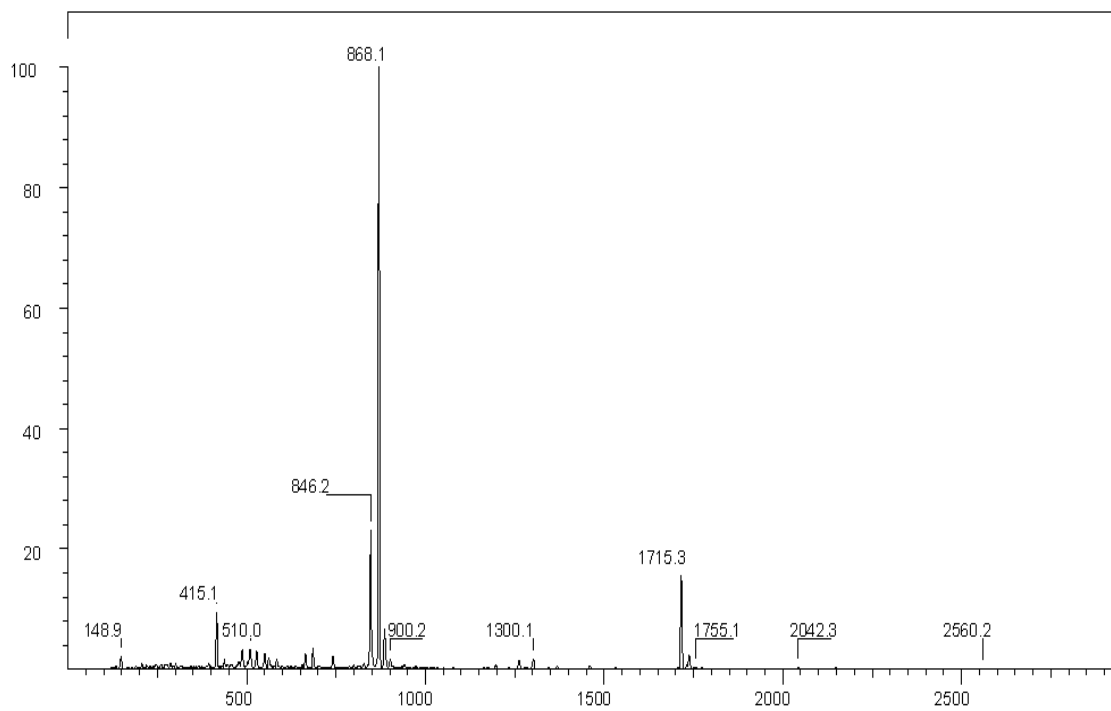
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-zink(II)] **33** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



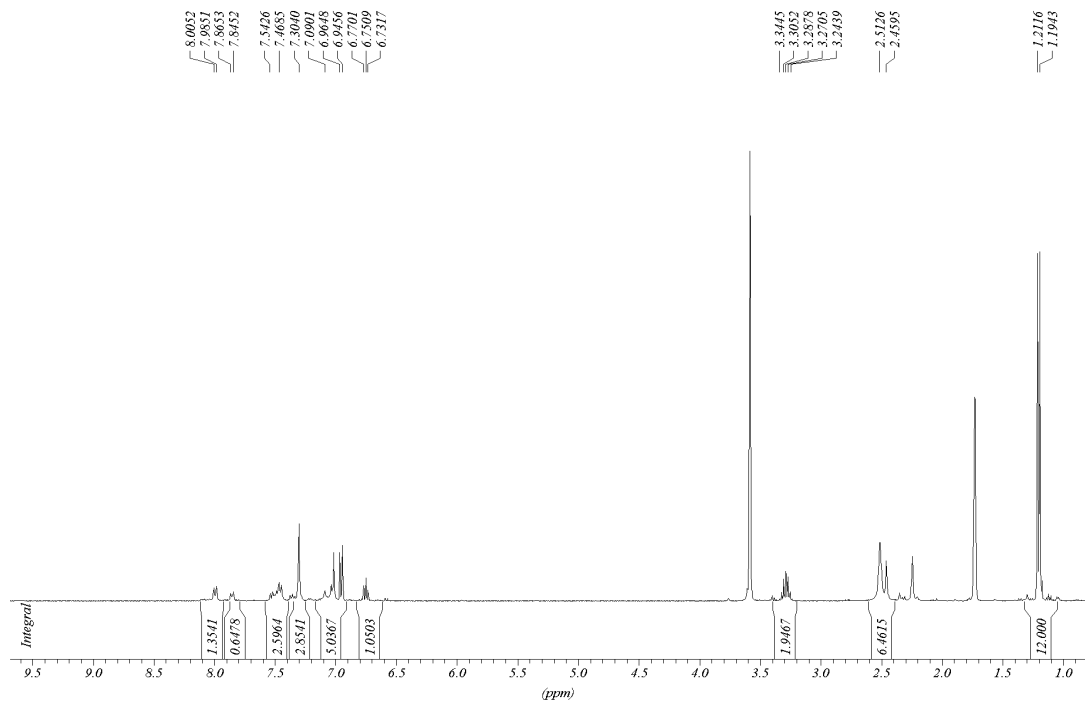
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Bis(p-tolyl)-bis(4-(dimethylamino)phenyl)-oxalamidinato-bis[2,6-diisopropylphenyl-tetrahydrofurano-zink(II)] **34** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



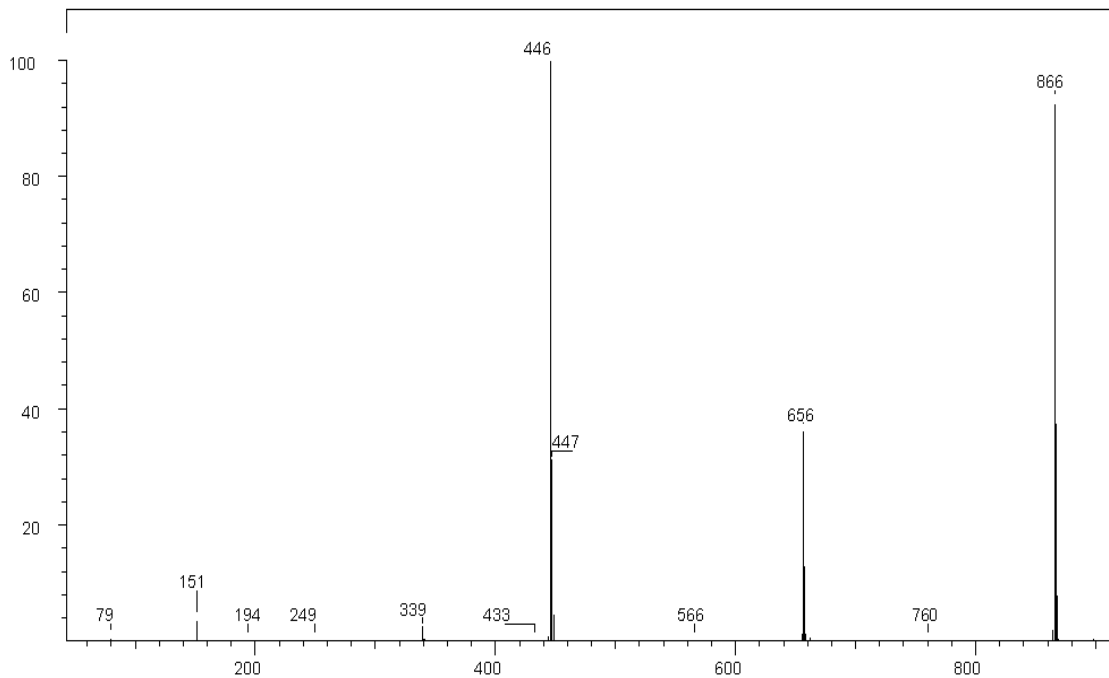
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von (2,3-Bis(4-*t*-butylphenylamino))-8-methyl-chinoxalinato-bis(2,6-diisopropylphenyl)-zink(II) **40** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



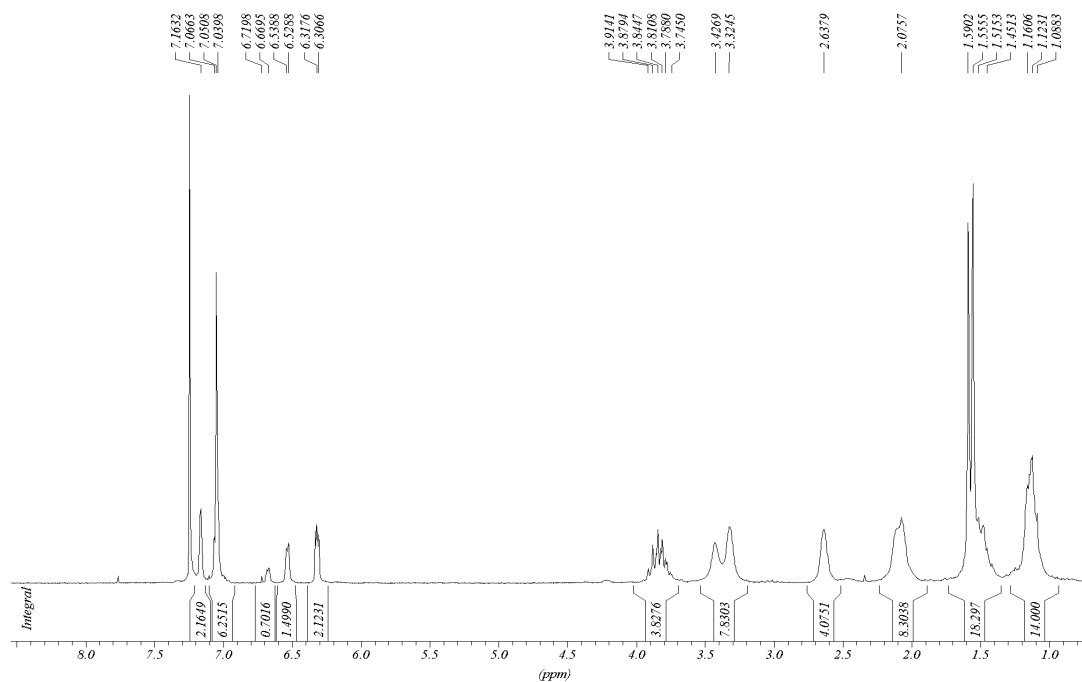
Massenspektrum (ESI in Methanol) vom Hexamer **41**



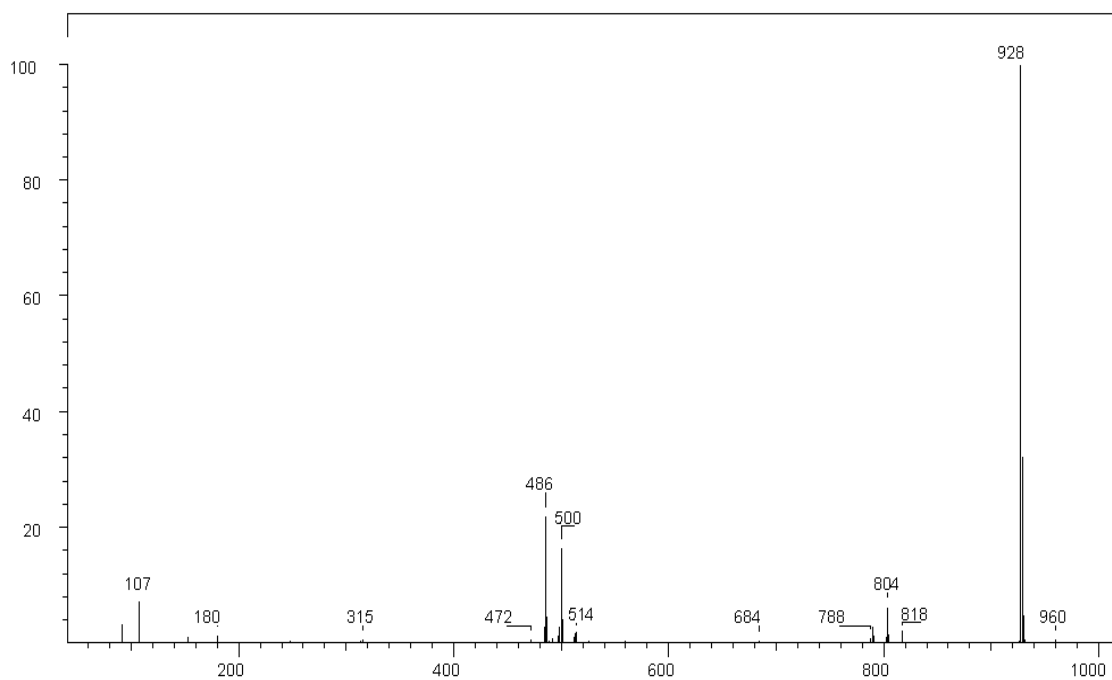
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vom Hexamer **41** (THF-D8, 400 MHz)



Massenspektrum (CI) von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I) **42**

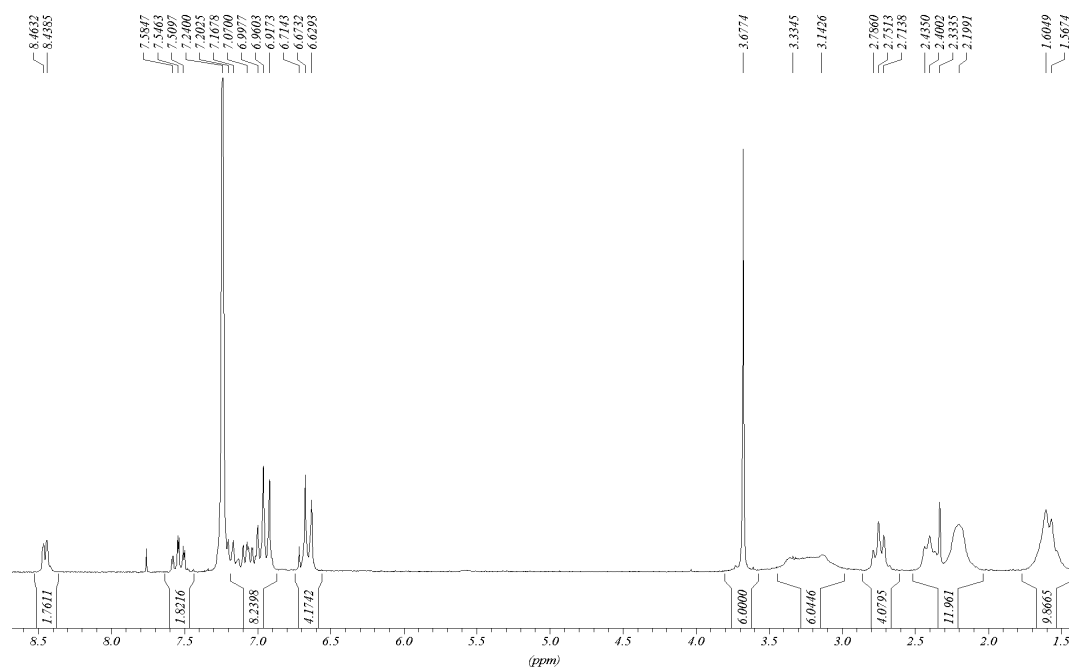


$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **43** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)

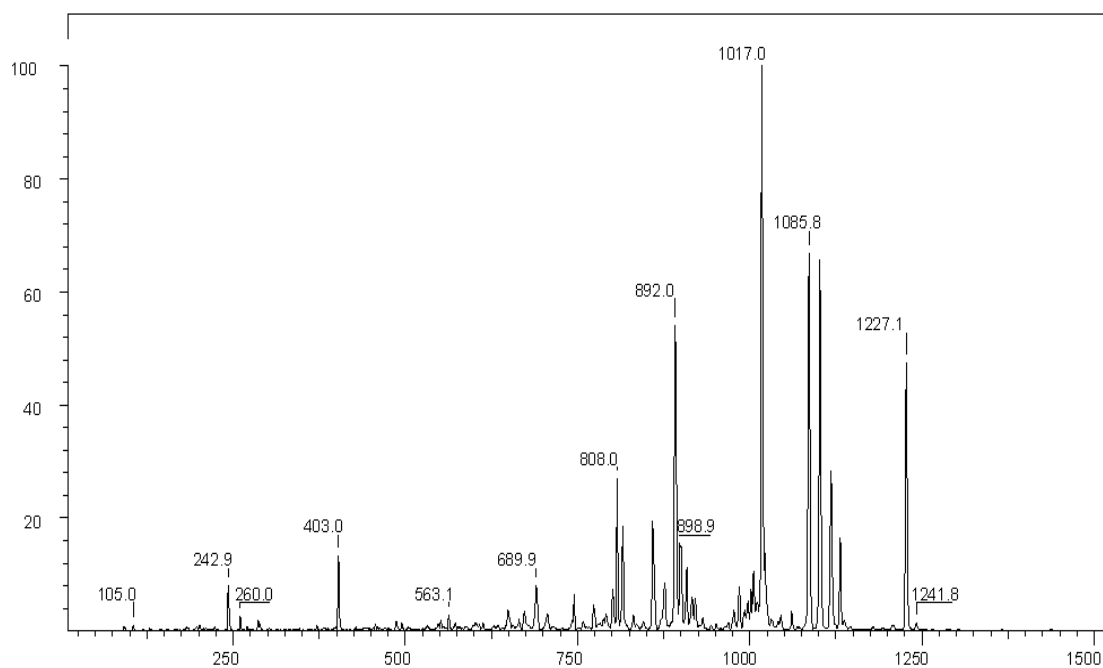


Massenspektrum (CI) von Z-Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **44**

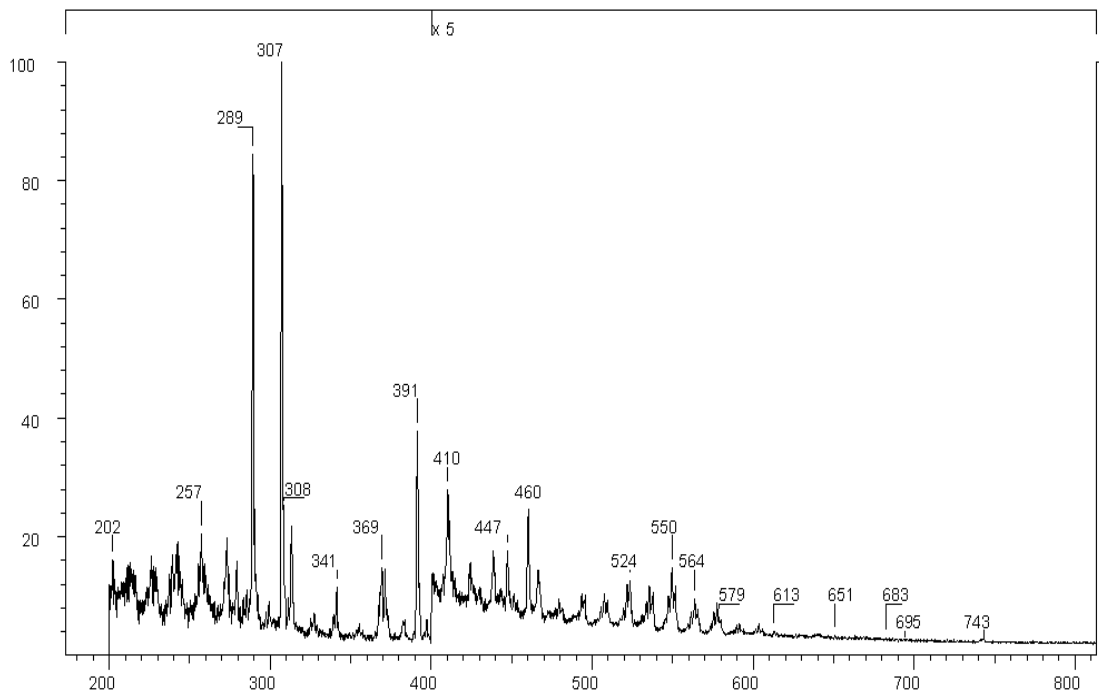




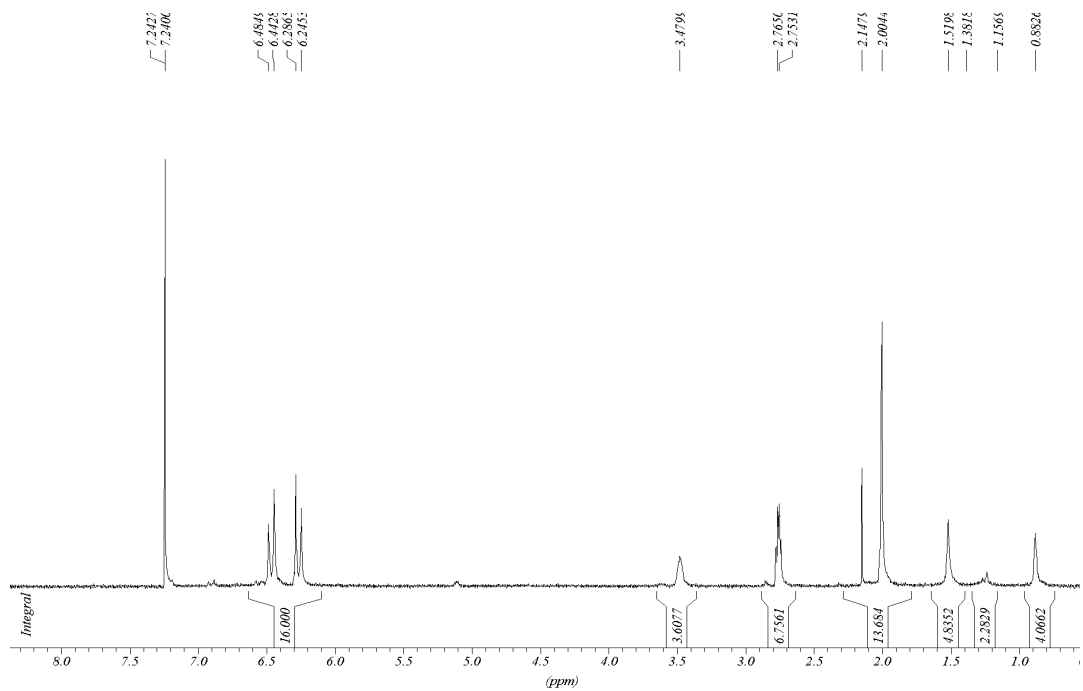
$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von *Z*-Bis(*p*-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **44** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)



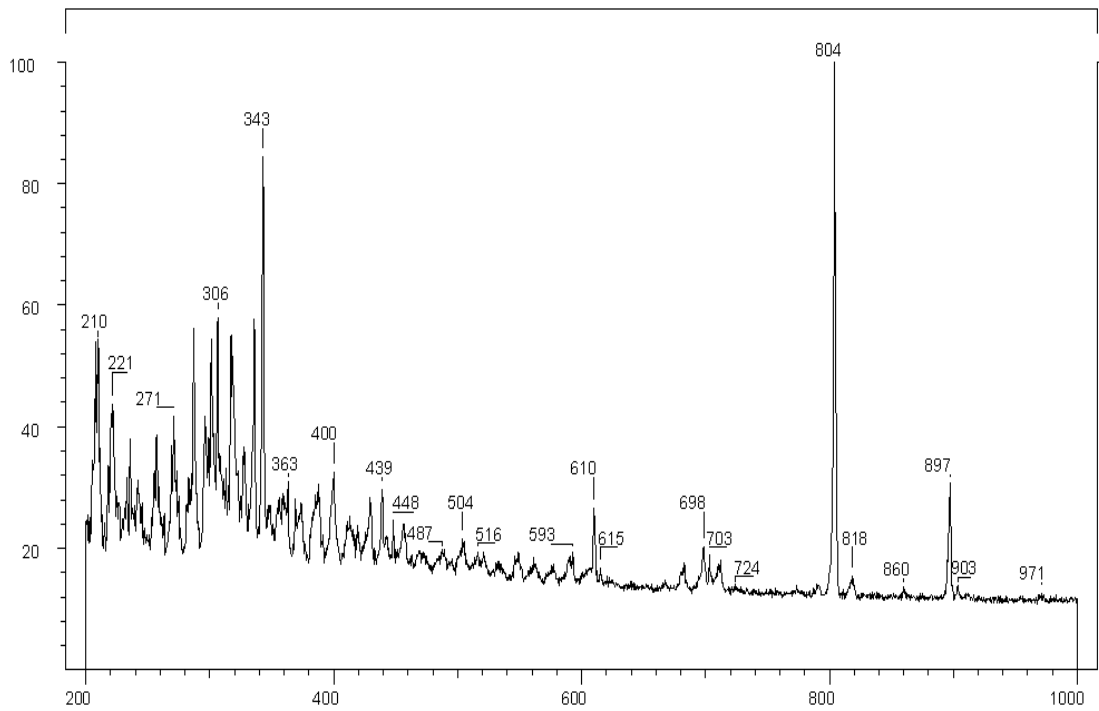
Massenspektrum von Bis(mesityl)-bis(diphenylphosphinopropyl)-oxalamidinato-bis-(1,5-cyclooctadienyl-rhodium(I)) **45**



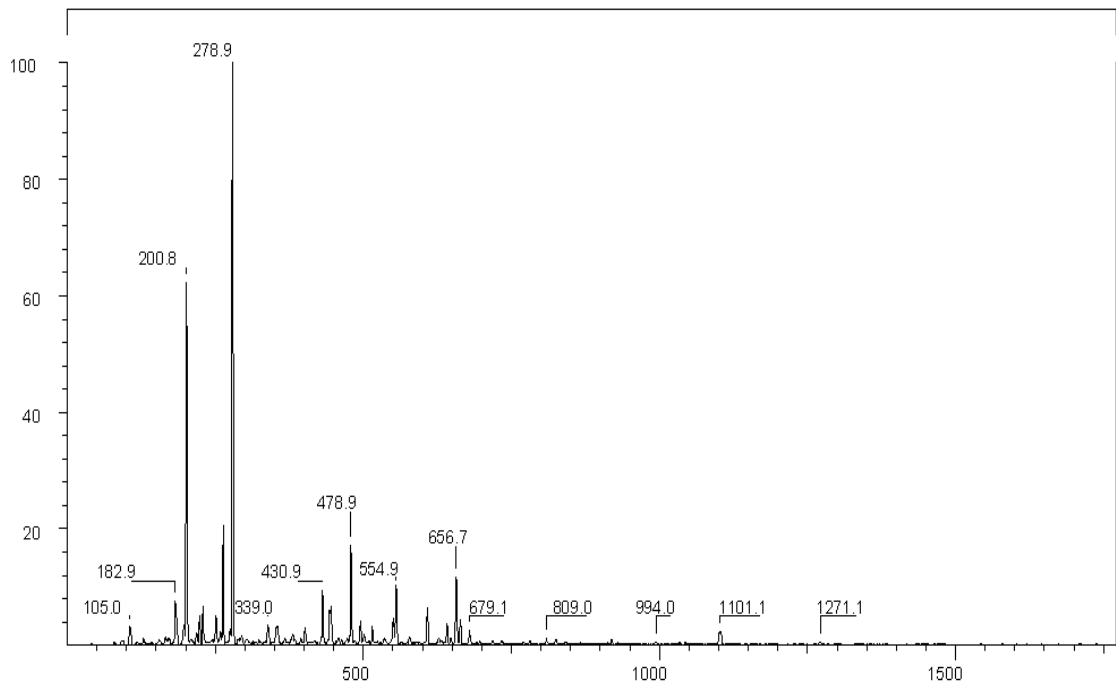
Massenspektrum (FAB in nba) von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] **46**



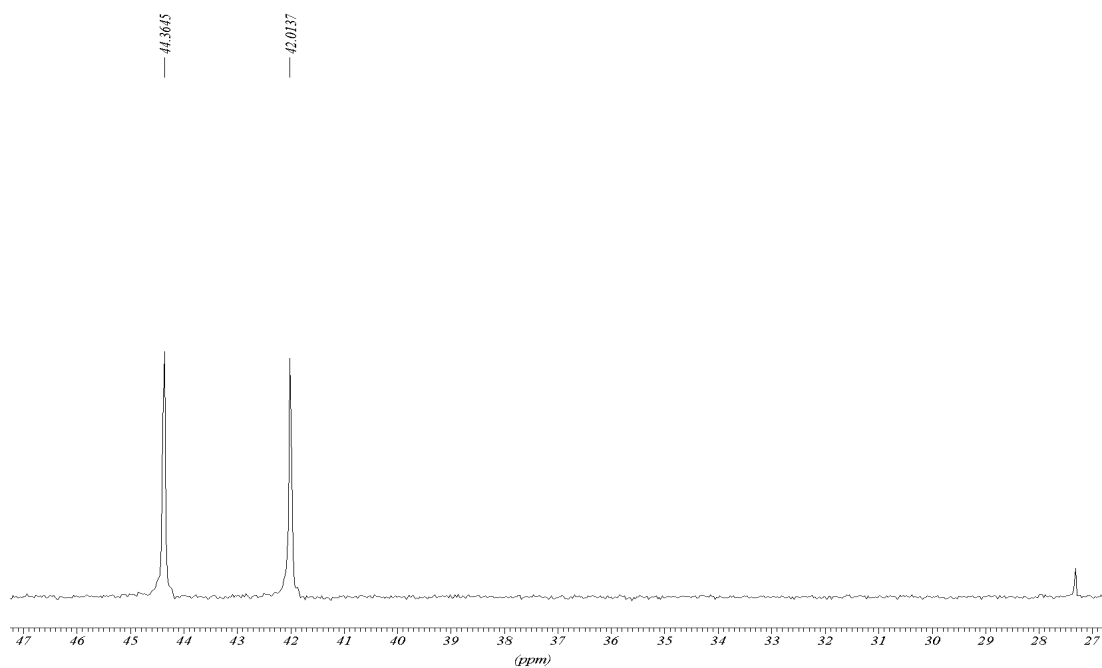
$^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] **46** ( $\text{CDCl}_3$ , 200 MHz)



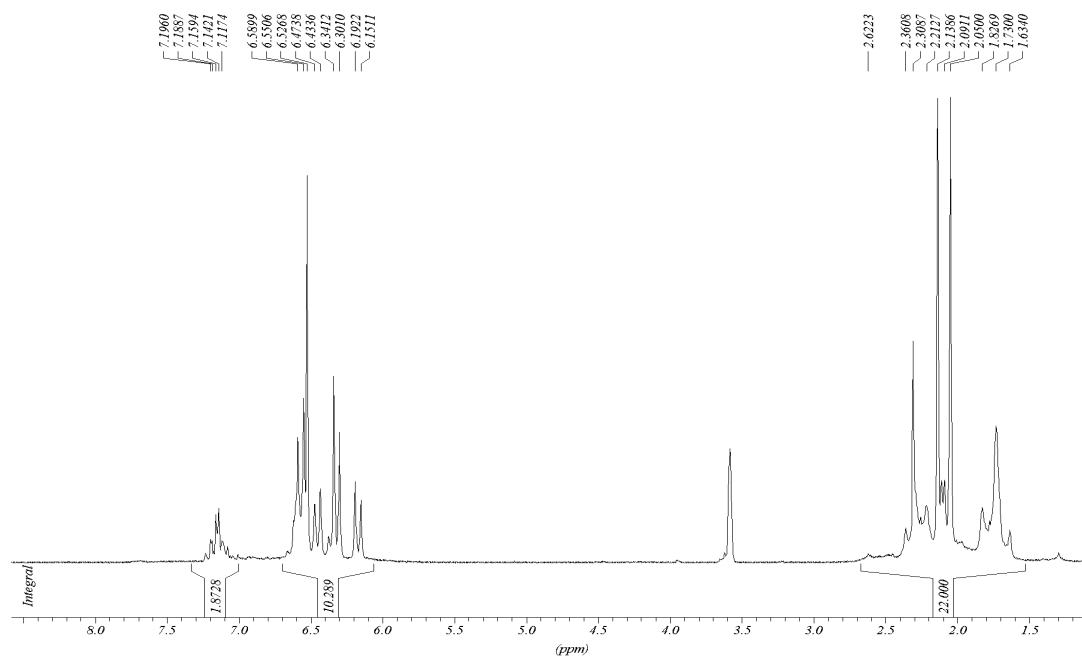
Massenspektrum (FAB in dmbs) von Bis(p-anisidyl)-bis(ethylpyridyl)-oxalamidinato-bis[(Bicyclo[2.2.1.]hepta-2,5-dien)rhodium(I)] **47**



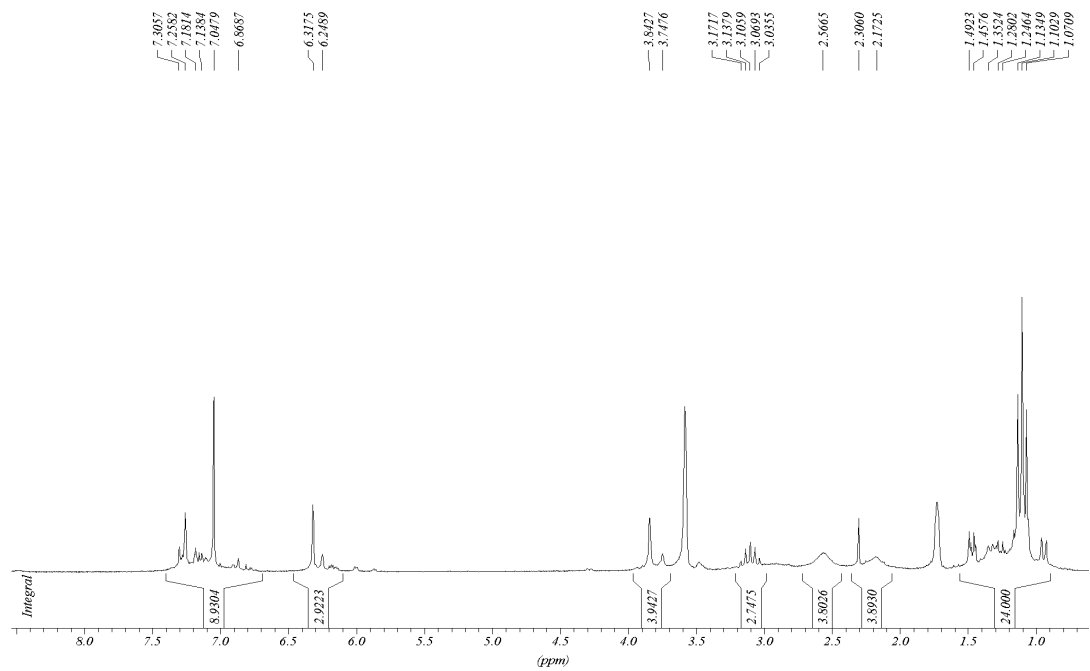
Massenspektrum (APCI in Toluol) von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)] **48**



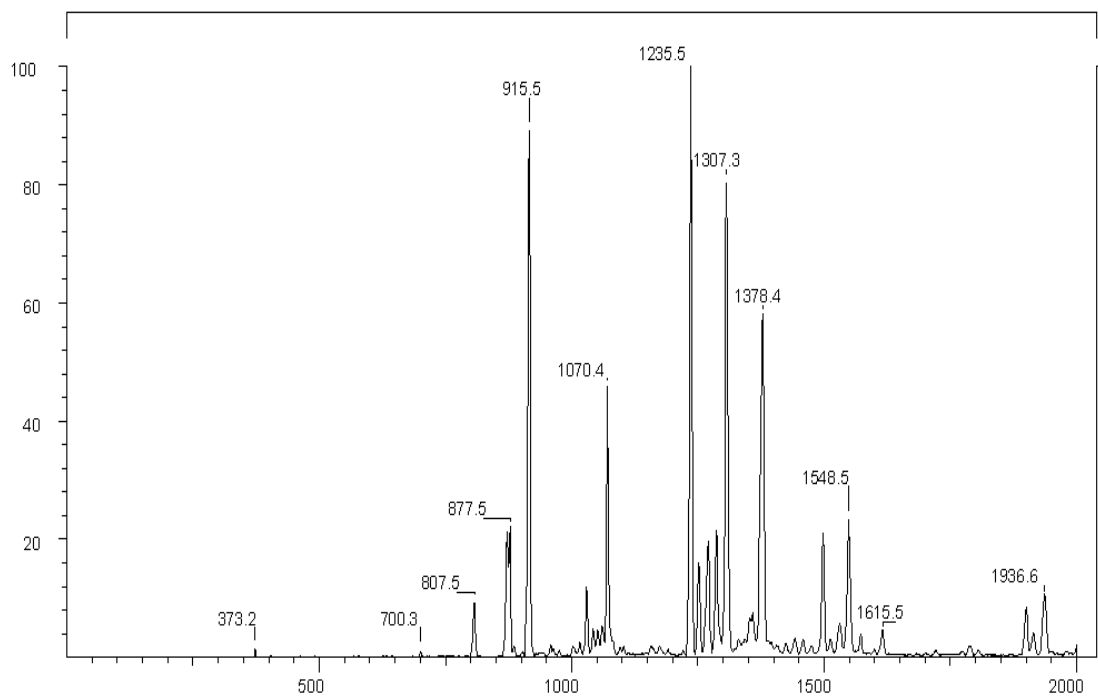
<sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(triphenylphosphino)-rhodium(I)] **48** (THF-D8, 81 MHz)



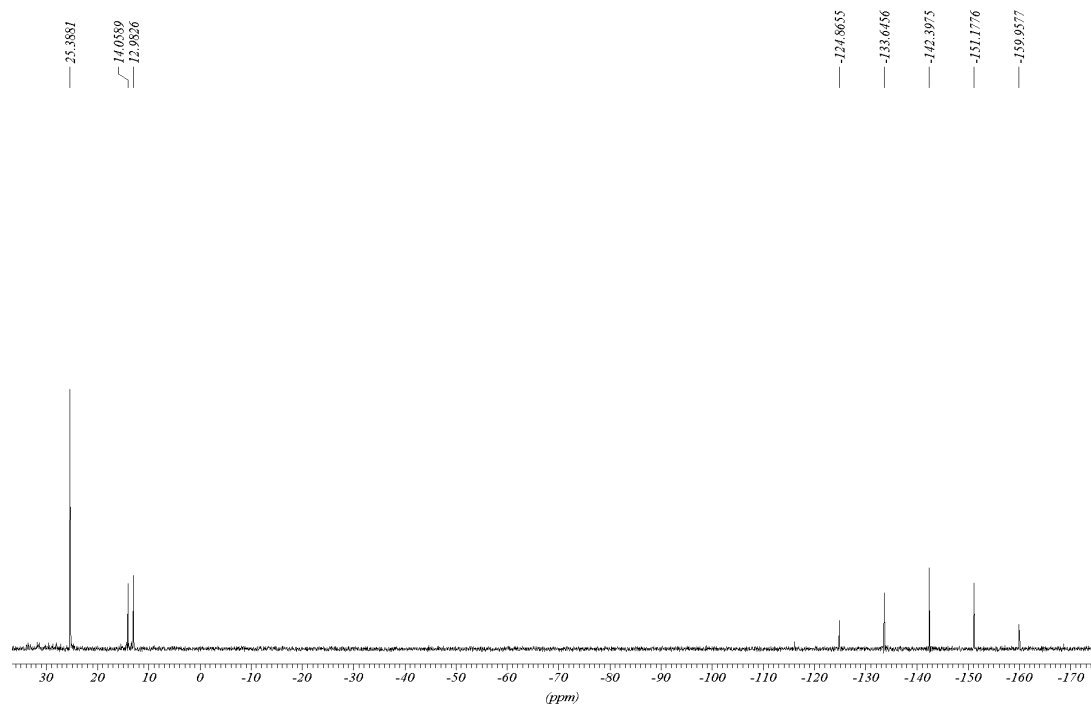
<sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von Tetra(p-tolyl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **49** (THF-D8, 200 MHz)



$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Bis(2,6-diisopropylphenyl)-bis(furfuryl)-oxalamidinato-bis[bis(ethylen)-rhodium(I)] **52** (THF-D<sub>8</sub>, 200 MHz)



Massenspektrum (ESI in THF) des Ru-Rh-Komplexes **53**



$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Ru-Rh-Komplexes **53** (THF-D8, 81 MHz)

## **Lebenslauf**

Name	Claudia Rode
Geburtstag	8. Mai 1975
Geburtsort	Rudolstadt
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Schulbildung	9/81- 9/90 Polytechnische Oberschule in Rudolstadt 9/90- 9/93 Gymnasium Rudolstadt
Studium	11/93- 8/98 Studium Chemie (Diplom) an der FSU Jena
Dissertation	seit 10/98 Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der FSU Jena

## **Selbständigkeitserklärung**

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Jena, 28.02.2002

Claudia Rode