

Inaugural – Dissertation

Zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen

Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Dipl. Chem. Michael Wrede

aus Brilon

Ausgeführt am Organisch-Chemischen Institut

der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

unter Betreuung von Prof. Dr. Bernd F. Straub

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2012

Salze lipophiler,
halogenfreier
Aluminat- und Borat-
Anionen

Gutachter: Prof. Dr. Bernd. F. Straub

Prof. Dr. Peter Comba

Eidesstattliche Versicherung

Die vorliegende Dissertation wurde im Zeitraum vom 01. Oktober 2008 bis 10.11.2011 am Organisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg unter der Anleitung von Prof. Dr. Bernd F. Straub durchgeführt. Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne die Verwendung unerlaubter Hilfsmittel angefertigt wurde.

Michael Wrede (Matrikelnummer 2340220)

Heidelberg , 10.11.2011

Hab Geduld mit jedem Tag deines Lebens.

Wenn du gehst, dann geh. Wenn du stehst, dann steh. Und ohne zu schwanken!

(Weisheiten des Zen-Buddhismus)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd F. Straub für die Möglichkeit meine Doktorarbeit auf einem hoch interessantem und vielseitigem Thema in seiner Arbeitsgruppe unter vorbildlicher Betreuung durchzuführen, ganz herzlich bedanken.

Ich danke meinen Laborkollegen/innen für die sehr gute Stimmung im und außerhalb vom Labor, sowie für die stete Hilfsbereitschaft. Simone Bosch und Monica Fuchs für Hilfe bei Einrichten des neuen Labors. Für die kreativen, konstruktiven und informativen Gespräche zu später Stunde am White board im Kaffeezimmer danke Michael Bessel und Dominic Riedel.

Ich danke meinen Forschungspraktikanten Bettina Burk, Franziska Schenk, Gerry Kannenberg, Viktoria Ganza, Janina Bucher und Ella Schreiner sowie denen von mir betreuten Bachelorarbeiten von Volker Berg und Andreas Kretzschmar für die tatkräftige Unterstützung bei der Erforschung der Chemie der lipophilen Anionen.

Ich danke den verschiedenen analytischen Abteilungen der Universität für ihre Unterstützung bei der Messung von IR-, NMR-, MS-Spektren, Röntgenstrukturanalysen und Elementaranalysen.

Ich danke Dominik Riedel, Sandra Dreisigacker, Achim Häußermann, Simone Weber, Regina Berg, Stefanie Holm, Irene Meyer, Timo Söhner, die durch mühevoller Kleinstarbeit beim Korrekturlesen versucht haben aus meiner Arbeit den Fehlerteufel auszutreiben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meiner Frau Melanie die mich stets unterstützt hat und mir auch in den „leicht“ stressigen Zeiten mir immer zur Seite stand.

Ich danke meinen Eltern und meinem Bruder für die uneingeschränkte Unterstützung auf die ich mich immer verlassen konnte.

1 Inhaltsverzeichnis

1	Inhaltsverzeichnis	1
2	Abkürzungsverzeichnis	8
3	Abstract	10
4	Kurzzusammenfassung	13
5	Einleitung.....	16
6	Aufgabenstellung.....	19
7	Kenntnisstand.....	21
7.1	Chemie der Anionen.....	21
7.1.1	Schwach koordinierende Anionen	21
7.1.1.1	Definition	22
7.1.1.2	Carborate.....	23
7.1.1.3	Teflate.....	24
7.1.1.4	Perfluorierte schwach koordinierende Anionen	24
7.1.1.5	Anwendungen von schwach koordinierenden Anionen	28
7.1.2	Boratester-Anionen.....	30
7.1.3	Aluminate	31
7.1.4	Phosphate.....	32
7.1.5	Lipophile Anionen	33
7.1.5.1	Definition	33
7.1.5.2	Beispiele	34
7.1.6	Anioneneffekte in der Asymmetrischen Hydrierung	34
7.2	Superabsorbierende Polymere.....	39
7.2.1	Superabsorber für wässrige Lösungen	39
7.2.2	Superabsorber für unpolare Lösungsmittel	41
7.2.3	Quellverhalten in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität	42
7.3	Vorarbeiten zum Thema lipophile Anionen	45
7.3.1	Vorarbeiten für die Synthese von Altabatsalzen	45

Inhaltsverzeichnis	2
7.3.2 Vorarbeiten für die Synthese der Boratester.....	46
8 Diskussion und Ergebnisse	47
8.1 Quantenchemische Betrachtungen.....	47
8.1.1 Bestimmung der Konfiguration vom Altebat 1 ⁻ und Bortebat 2 ⁻	47
8.1.2 Berechnung der Partialladungen in lipophilen Anionen	51
8.1.3 Bestimmung der sterischen Abschirmung der zentralen und reaktiven Positionen in lipophilen Anionen	53
8.2 Diskussion der Synthesen.....	57
8.2.1 Synthesen und Reaktionen der Boratester-Anionen auf Basis von Tartratdiamiden	57
8.2.1.1 Synthese der Tartratdiamide.....	57
8.2.1.2 Synthese der Boratester-Anionen aus Tartratdiamiden	58
8.2.1.3 Salzmetathesen der Silber(I)-Boratester-Anionen	61
8.2.1.4 Zusammenfassung zu den Boratester-Anionen auf Basis von Tartratdiamiden	62
8.2.1.5 Ausblick zu den Boratester-Anionen auf Basis von Tartratdiamiden.....	63
8.2.2 Synthesen und Reaktionen des Altebats 1 ⁻	64
8.2.2.1 Synthese des 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diols (10) ^[80-81, 90]	64
8.2.2.2 Synthese des Li(thf) ₄ -Altebats 74	67
8.2.2.3 Symmetriebetrachtung des Li(Et ₂ O) ₁ -Altebats 79.....	75
8.2.2.4 Synthese des Na(thf) _x -Altebats (x = 0,4-6) 117	77
8.2.2.5 Salzmetathesen des Li(thf) ₄ -Altebats 74 mit Imidazoliumchloriden.....	79
8.2.2.6 Salzmetathese des Li(thf) ₄ -Altebats 74 mit Tetrabutylammoniumbromid	81
8.2.2.7 Salzmetathese des Na(thf) ₁ Altebats 117 mit Tetraphenylphosphoniumbromid.....	82
8.2.2.8 Synthese von Tritylaltebatsalzen.....	83
8.2.2.9 Synthese des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)dimethylsulfidaltebats	86
8.2.2.10 Synthese des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat	88
8.2.2.11 Synthese von (-)-[(η ⁴ -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol}iridium(I)]altebat 127	91

8.2.2.12	Katalytische asymmetrische Hydrierung des <i>trans</i> - α -Methylstilben	92
8.2.2.13	Zusammenfassung und Ausblick zu den Synthesen und Reaktionen des Altebats 1 ⁻	94
8.2.3	Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2 ⁻	95
8.2.3.1	Synthese des Li(thf) ₄ Bortebats 129	95
8.2.3.2	Synthese der Na(thf) _x -Bortebatsalze (x= 0,6-6).....	97
8.2.3.3	Synthese des Tetraphenylphosphoniumbortebats 132	98
8.2.3.4	Synthese des Tetrabutylammoniumbortebats 133.....	99
8.2.3.5	Zusammenfassung zu den Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2 ⁻	101
8.2.3.6	Ausblick zu den Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2 ⁻	102
8.2.4	Synthese von superabsorbierenden Polymeren für unpolare Lösungsmittel	103
8.2.4.1	Synthesen der Ammoniumbromide 142-146.....	105
8.2.4.2	Umsetzung der Ammoniumbromide 142-146 mit Acrylsäurechlorid.....	105
8.2.4.3	Synthese der Ammoniumaltebatverbindungen 151-154.....	106
8.2.4.4	Wahl der Polymerisationsmethode.....	107
8.2.4.5	Verwendete Nomenklatur.....	109
8.2.4.6	Die Quellexperimente	109
8.2.4.7	Polymerisation der nicht ionischen Gele (NGs).....	110
8.2.4.8	Polymerisation der Elektrolytgele (EGs).....	111
8.2.4.9	Interpretation der Quellfaktoren	113
8.2.4.10	Interpretation der Quellfaktoren von Lösungsmittelgemischen.....	115
8.2.4.11	Einfluss der Temperatur während des Quellvorgangs	116
8.2.4.12	Einfluss der Vernetzerkonzentration.....	118
8.2.4.13	Einfluss der Monomerkonzentration	119
8.2.4.14	Einfluss der unterschiedlichen Kationen	120
8.2.4.15	Kinetik des Quellvorgangs	123
8.2.4.16	Interpretation der Quellfaktoren von Diesel.....	124
8.2.4.17	Zusammenfassung zu den Synthesen und Eigenschaften von superabsorbierenden Polymeren	126

8.2.4.18	Ausblick zu den Synthesen und Eigenschaften von superabsorbierenden Polymeren	128
9	Experimenteller Teil	129
9.1	Allgemeine Methoden	129
9.2	Synthesen	133
9.2.1	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid	133
9.2.2	Synthese von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid	134
9.2.3	Synthese von <i>N,N'</i> -dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid	136
9.2.4	Synthese von Triethylammonium-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat	137
9.2.5	Synthese von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat....	139
9.2.6	Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat.....	141
9.2.7	Synthese von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat....	143
9.2.8	Synthese von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat	144
9.2.9	Synthese von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 146	
9.2.10	Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat	148
9.2.11	Synthese von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 150	
9.2.12	Synthese von 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diol ^[90]	151
9.2.13	Synthese von Li(thf) ₄ -Altebat 74	153
9.2.14	Synthese von Li(et ₂ O) ₁ -Altebat 79.....	157
9.2.15	Synthese von Na(thf) ₅ -Altebat 116	158
9.2.16	Synthese von Na(thf) _{0,4} -Altebat 117	160
9.2.17	Synthese von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat 119	162
9.2.18	Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumaltebat 118	164

9.2.19	Synthese von Tetraphenylphosphoniumaltebat 121.....	166
9.2.20	Synthese von Tetraphenylphosphoniumboratebat 132	168
9.2.21	Synthese von Li(thf) ₄ -Boratebat 129.....	170
9.2.22	Synthese von Na(thf) ₅ -Boratebat 130.....	171
9.2.23	Synthese von Na(thf) _{<1} -Boratebat 131.....	173
9.2.24	Herstellen einer Tritylaltebat-Lösung.....	174
9.2.25	Synthese von 4,4',4''-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methyliumaltebat 123.....	175
9.2.26	Synthese von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat 125177	
9.2.27	Synthese von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat 124. 179	
9.2.28	Synthese von Tetrabutylammoniumaltebat 120	181
9.2.29	Synthese von <i>N</i> -(3-Hydroxypropyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid	183
9.2.30	Synthese von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid.....	184
9.2.31	Synthese von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumaltebat 151	186
9.2.32	Synthese von Tetrabutylammoniumboratebat 133.....	188
9.2.33	Synthese von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumbromid ^[103]	189
9.2.34	Synthese von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid.....	191
9.2.35	Synthese von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid	192
9.2.36	Synthese von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazoliumbromid .	194
9.2.37	Synthese von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid.....	195
9.2.38	Synthese von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid.....	196
9.2.39	Synthese von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)-imidazoliumbromid 198	
9.2.40	Synthese von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumaltebat 152.....	199
9.2.41	Synthese von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumaltebat 153	201
9.2.42	Synthese von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl]-imidazoliumaltebat 154.....	203
9.2.43	Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4 <i>S</i>)-2-[(2(di-phenyl-phosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol}iridium(I)]Altebat 127.....	205

9.2.44	Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenyl-phosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]chlorid ^[10]	207
9.2.45	Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenyl-phosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]-tetrafluoroborat.....	208
9.2.46	Synthese von 1,2-Diphenylpropan (<i>rac</i>) ^[104]	209
9.2.47	Synthese von Li(thf) ₄ -bis-6,6'-(propan-2,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolat)aluminat(III) 208	210
9.3	Katalysen	211
9.3.1	Allgemeine Vorschrift.....	211
9.3.2	Katalytische asymmetrische Hydrierung des <i>trans</i> - α -Methylstilben.....	212
9.4	Polymere	213
9.4.1	Synthese von NG-18 durch radikalische Polymerisation	213
9.4.2	Synthese von EG-18 durch radikalische Polymerisation	215
9.4.3	Quellfaktoren der synthetisierten Polymere	217
10	Tabellenverzeichnis	228
11	Abbildungsverzeichnis.....	231
12	Strukturenverzeichnis.....	243
13	Literaturverzeichnis.....	253
14	Anhang.....	257
14.1	NMR-Spektren	257
14.2	IR-Spektren	307
14.3	Berechnung der Preise der lipophilen Salze.....	327
14.3.1	Preise von Salzen mit lipophilen Anionen (Stand März 2009) ^[45]	327
14.3.2	Preise der Ausgangssubstrate	328
14.3.3	Der Synthesekostenrechnung zu Grunde gelegte Syntheserouten der einzelnen Verbindungen ^[28-29, 44, 47, 105]	329
14.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalysen	331
14.4.1	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diol. 331	
14.4.2	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Li(thf) ₄ -Altebat 74	332

14.4.3	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat 79.....	333
14.4.4	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von der Altebatsäure 204.....	335
14.4.5	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Tetraphenylphosphonium-altebat 121	336
14.4.6	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Imidazoliumetheraltebat 118.....	337
14.4.7	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Diisopropylimidazolium-altebat 119	338
14.4.8	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom BisNHCaAgSMe Altebat 203	339
14.4.9	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom NHCAuSMe_2 Altebat 124	341
14.4.10	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Bisimidazoliumchlor-altebat 205.....	342
14.4.11	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat 129.....	343
14.4.12	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Bortebat 130.....	344
14.4.13	Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Tetraphenylphosphoniumbortebat 132	345
14.5	Kartesische Koordinaten	346
14.5.1	Graphische Darstellung der NBC-Daten von verschiedenen Anionen	346

2 Abkürzungsverzeichnis

AIBN	Azobisisobutyronitril
Ar	Aryl-
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
atm	Atmosphäre (Druckeinheit)
$[M]^+$	Molekülionpeak
TBDMS	<i>Tert</i> -Butyldimethylsilyl
Bzw.	Beziehungsweise
CMD	Chemisch aktiviertes Mangandioxid
COD	1,5-Cyclooctadien
DBU	Diazabicycloundecen
mCPBA	Meta-Chlorperbenzoesäure
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ϵ	Dielektrizitätskonstante
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuß
EA	Elementaranalyse
EG	Elektrolytgel
EGDMA	Ethylenglykoldimethylacrylat
EI	Elektroionisation
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	Und andere
FAB	Engl. fast atom bombardement
g	Gramm
h	Stunde
HR	Engl. high resolution
Hz	Hertz
ⁱ Pr	Isopropyl
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m/z	Masse/Ladung
Me	Methyl
Min	Minute
mL	Milliliter

MS	Massenspektroskopie
NBCs	Engl. natural bond charges
NG	Nicht-ionisches Gel
nm	Nanometer
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
ODA	n-Octadecylacrylat
PHOX	Phosphinooxazolin
ppm	Parts per million
RT	Raumtemperatur
Sek	Sekunde
Smp	Schmelzpunkt
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Engl. "turn over frequency"
TON	Engl. "turn over number"
TRISPHAT	Tris(tetrachlorbenzenediolato)phosphat
$\tilde{\nu}$	IR-Bande in cm^{-1}
WCA	Engl. weakly coordination anion

-

3 Abstract

The synthesis, characterization and different applications of several lipophilic anions are presented. The term “lipophilic anion” appears to be a paradox. The electric charge separation of salts in cations and anions in solution is best stabilized by a polar, hydrophilic environment. However, lipophilic anions are characterized by a low negative charge, large molecular dimensions and a lipophilic molecular surface. Related weakly-coordinating anions (WCA) usually comprise fluorine substituents, resulting in a more fluorophilic behavior. The most important structural features of WCAs are, on the one hand, multiple C-F fragments in order to electronically conceal and, on the other hand, bulky substituents to sterically conceal nucleophilic sites within the anion. In contrast, the main principles in designing lipophilic anions are the minimization of electrostatic contact with the positive counterion and the maximization of van-der-Waals interactions with nonpolar solvents. This work’s strategy for designing a lipophilic anion avoids expensive and persistent C-F bonds and uses large and inexpensive *tert*-butylated 2,2′-biphenols for an extended hydrocarbon molecular surface or (2*R*,3*R*)-*N,N'*-dioctadecyl-2,3-dihydroxybutyldiamides for borate esters. The structural design of the synthesized anions was supported by computer chemical investigations. For instance, force field calculations were used as a drawing board for the further development of lipophilic anions with improved properties. This will be the agenda for further synthetic approaches.

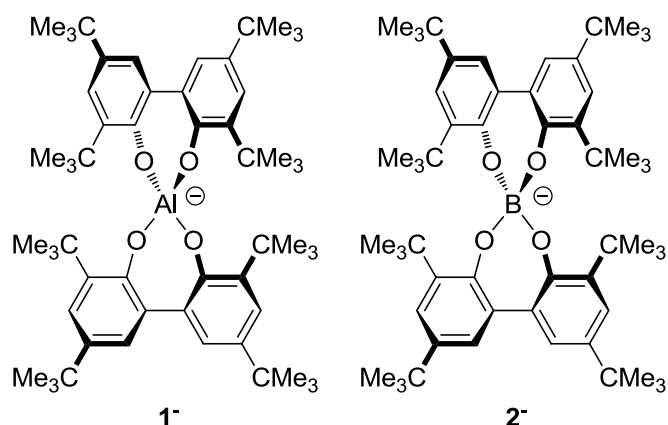
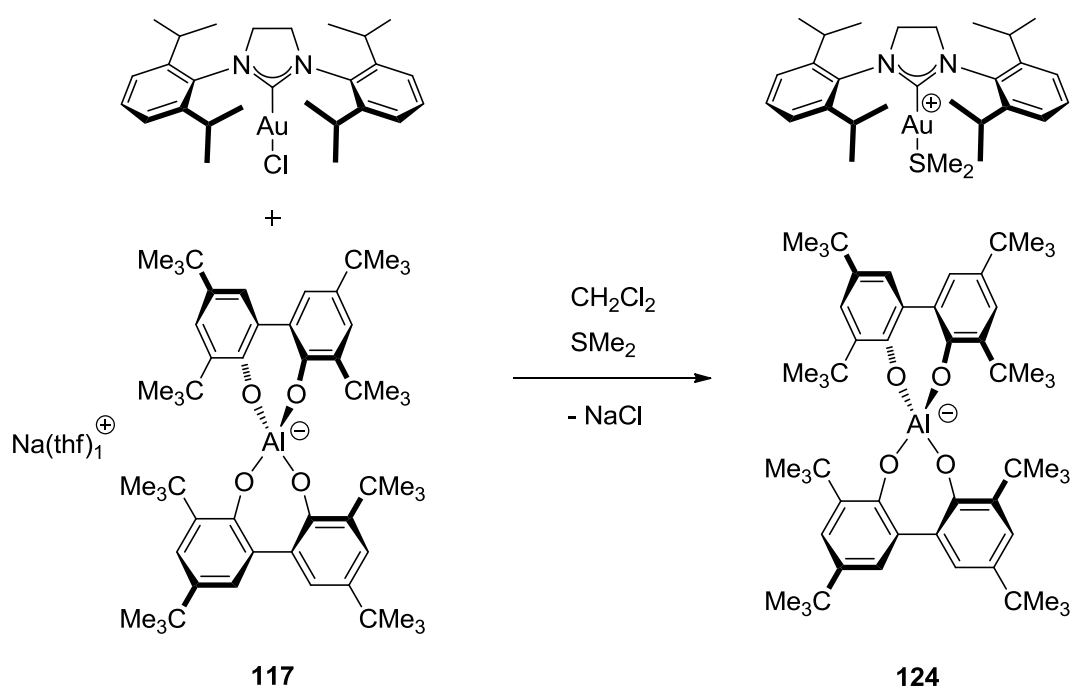


Figure 1 The altebate 1⁻ (left) and the bortebate 2⁻ (right)

The lithium salts of the 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol based anions, Li(thf)₄ altebate **74** and Li(thf)₄ bortebrate **129**, show an unprecedented high solubility in *n*-pentane [Li(thf)₄ altebate **74**: 7 g/L, and Li(thf)₄ bortebrate **129**: 40 g/L at room temperature]. These compounds are stable up to temperatures of 200 °C and can be synthesized in a multiple-gram-scale in an efficient and cheap way [e.g.: Li(thf)₄ altebate **74** < 0.1 €/g]. Furthermore, the conductivity and stability towards hydrolysis of selected compounds is presented.

Another milestone in the field of lipophilic anions was the development of methods for the incorporation of the aforementioned anions into various salts. For this task, the sodium salts of the altebate **1**⁻ and the bortebrate **2**⁻ with a very low content of tetrahydrofuran ligands (compounds **117** and **131**) were shown to give the best results. In this work, several salt metatheses could be performed by elimination of sodium halides.



Scheme 1: Salt metathesis with Na (thf)₁ altebate **117**

The activated form of the sodium altebate **117** can easily abstract halide anions from every tested compound, even from an NHC-silver chloride complex. As a result of its high symmetry, altebate **1**⁻ and bortebrate **2**⁻ salts have a high tendency to form diamond-shaped crystals. Thus, in many single-crystal X-ray structures (see chapter 14.4) the low tendency of the anions to coordinate to the corresponding cations is shown.

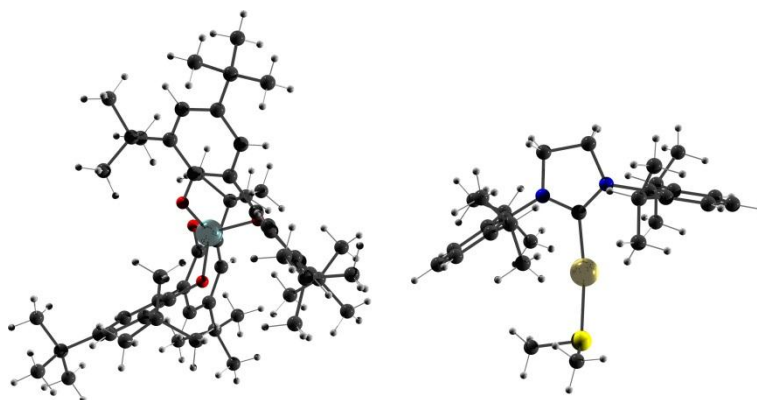


Figure 2: Single-crystal X-ray structure of NHC-Au(I)-SMe₂ altebate **124**

Superabsorbent polymers for water are widely established, for example as absorbents in diapers. In 2007, the first superabsorbent polymers for less polar solvents were presented by the group of Sada. For a superabsorbent effect, it is mandatory to establish an osmotic pressure between the inside and the outside of the polymer material. Therefore, a solvated ion pair inside the polymer is needed. The THF adduct of lithium alatebate **74** is exceptionally soluble in *n*-pentane. Due to this fact, alatebate **1⁻** is predestinated for superabsorbent polymers for non-polar solvents. By employing the alatebate anion, it was possible to synthesize cheap superabsorbent polymers on a gram-scale with high swelling degrees for nonpolar solvents. For example, these polymers containing alatebate **1⁻** are able to absorb two hundred times their own mass of dichloromethane. An important and distinguishing feature of the synthesized polymers is their ability to efficiently absorb diesel fuels, a characteristic property which is crucial for future applications.

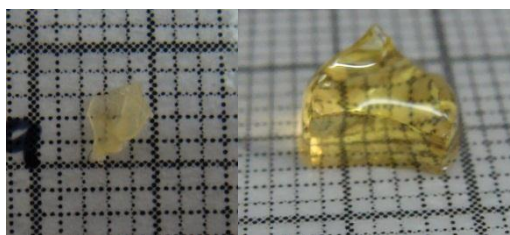


Figure 3: EG18-A_{1.0/0.4} before swelling in “Shell FuelSave Diesel” (left) and after swelling (right) in “Shell FuelSave Diesel” with a swelling degree of 33

In this thesis, the influence of the polymerization method, the concentration of the crosslinker, different incorporated lipophilic salts and several concentrations of monomers were investigated to optimize the swelling degree and to get mechanically stable polymers at the same time. An intensive investigation of swelling procedures resulted in the possibility of decreasing the swelling time dramatically and also showed interesting results regarding the temperature dependence of the swelling procedure.

4 Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden die Synthese, Charakterisierung und die Anwendung von verschiedenen lipophilen Anionen vorgestellt. Der Begriff „lipophiles Anion“ erscheint auf den ersten Blick als paradox, da die Ladungstrennung in Salzen in Anion und Kation am besten durch die Solvatisierung polarer Lösungsmittel stabilisiert wird.

Lipophile Anionen besitzen meist eine negative Ladung. Zusätzlich wird durch eine sehr lipophile Oberfläche der Anionen eine hohe Löslichkeit der entsprechenden Salze in unpolaren Lösungsmitteln erzielt. Verwandte Systeme, welche zu der Kategorie der schwach koordinierenden Anionen gehören, weisen meistens eine Vielzahl von Fluorsubstituenten auf, welche eine Ladungsverteilung über das gesamte Anion bewirken und dadurch dessen Nukleophilie herabsetzen. Durch zusätzliche sterische Abschirmung der reaktiven Zentren wird ein inertes fluorophiles Anion erreicht. Ein Problem besteht in der aufwändigen Synthese dieser Systeme, welche häufig unter Einsatz von kostspieligen Substraten verläuft. Die in dieser Arbeit verfolgte Strategie basiert auf preiswerten Ausgangsverbindungen, welche in wenigen Stufen in hohen Ausbeuten in das gewünschte Anion überführt werden können. Hier sind neben Boratester-Anionen auf Tartratdiamidbasis Anionen hervorzuheben, welche ausgehend von zwei 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diolen dargestellt werden konnten.

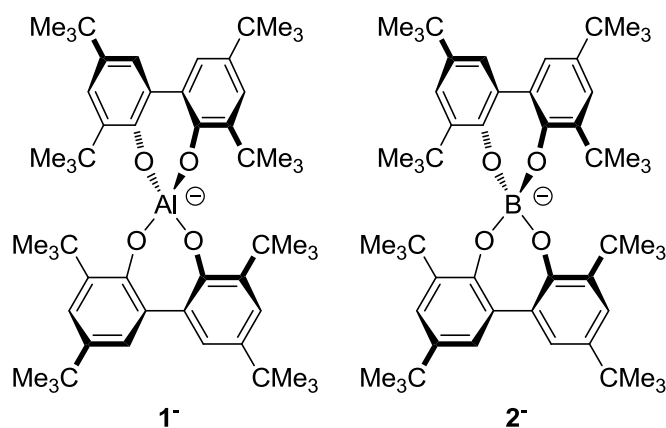
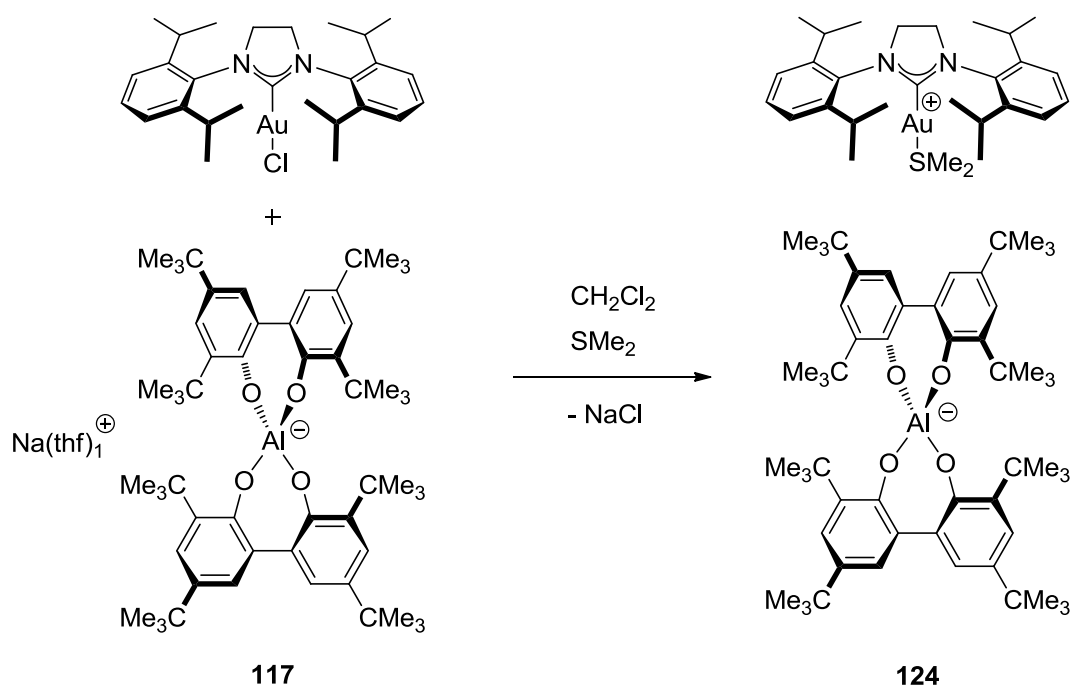


Abbildung 1: Das Altebat-Anion 1^- (links) und das Bortebat-Anion 2^- (rechts)

Hierbei handelt es sich um das sogenannte Bortebat 2^- und das sogenannte Altebat 1^- . Aufgrund der acht *tert*-Butyl-Gruppen wird eine außerordentliche Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln erreicht [Li(thf)₄-Altebat **74**: 7 g/L, Li(thf)₄-Bortebat **129**: 40 g/L]. Zu diesen bis 200 °C temperaturstabilen Salzen des Altebats 1^- und Bortebats 2^- werden effiziente und preiswerte Synthesen [z.B.: Li(thf)₄-Altebat **74** < 0.1 €/g] im großen Maßstab vorgestellt. Ferner wird die Hydrolysestabilität und die Leitfähigkeit ausgewählter Verbindungen diskutiert. Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurde die Strukturaufklärung durch quantenchemische Methoden vertieft. Kraftfelduntersuchungen

stellten dabei ein Reißbrett für weitere Anionen mit verbesserten Eigenschaften dar, welche als Agenda für zukünftige Arbeiten dienen können.

Ein weiterer Meilenstein war die Erarbeitung von synthetisch praktikablen Umsatzungsreaktionen mit deren Hilfe die genannten lipophilen Anionen mit einer Vielzahl verschiedener Kationen kombiniert werden können. Hier hat sich ein Natriumsalz des Altebats **1**⁻ oder des Bortebats **2**⁻ mit einem möglichst geringen Anteil an Tetrahydrofuran-Liganden (Verbindungen **117** und **131**) als besonders geeignet erwiesen. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Reihe von Salzmetathesen durchgeführt, welche nahe legen, dass sich das Anion in fast alle Systeme einführen lässt, sofern diese ein Anion besitzen, welches in Dichlormethan oder Aceton ein schwer lösliches Natriumsalz bildet.



Schema 1: Chlorideliminierung durch Na(thf)₁-Altebat **117**

Es war sogar möglich, von einem NHC-Silberchlorid-Komplex ein Chlorid durch eine Salzeliminierungsreaktion mit Natriumaltebat **117** zu eliminieren. Im Rahmen dieser Arbeiten zeigte sich die besonders hohe Tendenz des Altebat-Anions **1**⁻, mit Kationen rautenförmige Einkristalle zu bilden. So konnte in zahlreichen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (siehe Kapitel 14.4), die geringe Koordinationstendenz der hergestellten Anionen an die jeweiligen Kationen belegt werden.

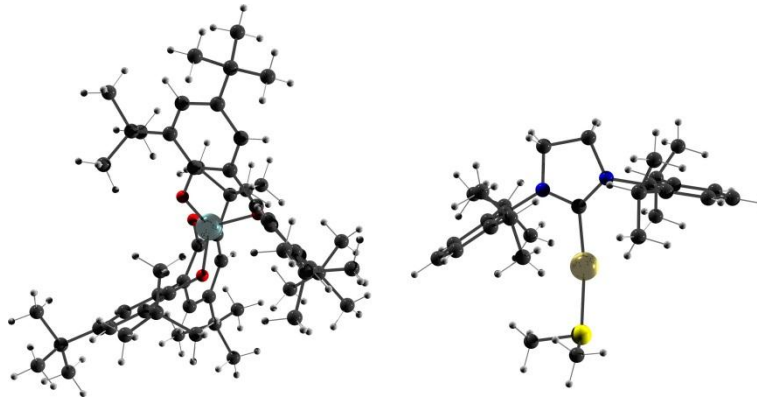


Abbildung 2: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)-dimethylsulfidaltebats **124**

Superabsorbierende Polymere für wässrige Lösungen sind seit über 30 Jahren bekannt und heute allgegenwärtig. Superabsorber für unpolare Lösungsmittel sind jedoch erst 2007 von Sada *et al.* vorgestellt worden. Der für den superabsorbierenden Effekt nötige osmotische Druck zwischen der Innen- und Außenseite des polymeren Materials wird durch die in dem jeweiligen Lösungsmittel solvatisierbaren lipophilen Salzen erzeugt. Dies stellt eine Paradeanwendung für lipophile Anionen dar, da diese auf die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln hin optimiert sind. Durch den Einsatz von Altebat **1⁻** als Anion konnten preiswert herzustellende Polymere im Gramm-Maßstab synthetisiert werden, welche hohe Quellwerte für unpolare Lösungsmittel aufweisen. So kann zum Beispiel über das 200-fache der eigenen Masse an Dichlormethan absorbiert werden. Eine praktische Anwendung der Superabsorber zeichnet sich dadurch ab, dass auch Dieselkraftstoffe ("Shell FuelSave Diesel") mit Quellfaktoren von 33 absorbiert werden konnten.

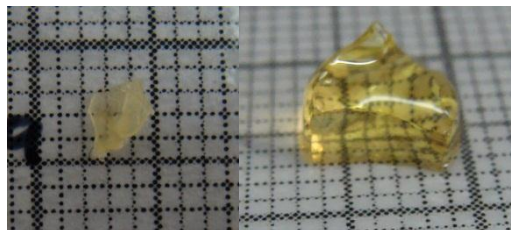


Abbildung 3: EG18-A_{1.0/0.4}: Vor der Quellung in Diesel; rechts: in Diesel gequollen (Der Quellfaktor ist hier 33)

Zusätzlich wurden die Einflüsse der Polymerisationsmethoden, der Vernetzerkonzentrationen, der copolymerisierten Salze sowie der unterschiedlichen Monomerkonzentrationen untersucht und auf einen maximalen Quellfaktor bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität des Polymers hin optimiert. Eine genaue Untersuchung der Quelleigenschaften lieferte neben einer Möglichkeit, die Quellgeschwindigkeit deutlich zu erhöhen, auch Daten zur Temperaturabhängigkeit der Quellgeschwindigkeiten bei verschiedenen Polymeren.

5 Einleitung

Unter einem Anion versteht man ein negativ geladenes Teilchen, welches zusammen mit einem positiv geladenen Teilchen, einem Kation, ein neutrales Salz bildet. Nach dem Grundsatz „similia similibus solvuntur“ („Gleiches löst sich in Gleichem“) sollten sich Salze aufgrund ihrer Ladungstrennung während des Solvatisationsvorganges in polaren Lösungsmitteln lösen. Der Begriff „lipophile Anionen“ erscheint daher auf den ersten Blick paradox, da er impliziert, dass man eine eigentlich polare Substanz in einem unpolaren Lösungsmittel lösen kann. Betrachtet man aber die Effekte, die für die Löslichkeit einer Substanz verantwortlich sind, so stellt man fest, dass die Löslichkeit von polaren Stoffen von der Stabilisierung der Ladungen durch die Dipolmomente des Lösungsmittels abhängen (Dipolwechselwirkungen). Die Löslichkeit der unpolaren Stoffe auf die Ausbildung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Substanz beruht. Wenn man nun ein Anion mit einer sehr unpolaren „molekularen Oberfläche“ versieht, so dass die Van-der-Waals-Wechselwirkungen gegenüber den Dipol-Kräften zunehmen, dadurch wird dieses Anion lipophil.

Bei den meisten bisher bekannten lipophilen Anionen handelt es sich meist um „schwach koordinierende Anionen“ (WCAs: engl. weakly coordinating anions).^[1] Bei diesen Anionen wird die Ladung über möglichst viele Atome gleichmäßig verteilt um eine möglichst geringe Ladungsdichte auf der Oberfläche des Anions zu haben. Hierzu wird meist eine perfluorierte molekulare Oberfläche eingesetzt.^[2] Diese führt zu einer erhöhten Stabilität, aber gleichzeitig auch zu einem erhöhten Herstellungspreis dieser Verbindungen.^[3] Zusätzlich führt die erhöhte Stabilität dieser Systeme zu einer erschwerten biologischen Abbaubarkeit dieser Verbindung, was eine technische Anwendung in vielen Fällen deutlich erschwert. Eine Herausforderung dieser Doktorarbeit lag genau darin, preiswerte umweltverträglichere lipophile Anionen zu entwickeln und die Herstellung im großen Maßstab zu ermöglichen. Gleichzeitig soll ein Großteil der schwach koordinierenden Eigenschaften bewahrt bleiben.

Schwach koordinierende Anionen können in einer Vielzahl von wissenschaftlichen und technischen Anwendungen eingesetzt werden. So ist eine große Herausforderung der organischen und anorganischen Chemie die Isolierung und Stabilisierung sehr reaktiver Kationen, die durch schwach koordinierende Anionen möglich wurde.^[4] Mit Hilfe dieser Substanzklasse gelang es selbst $[\text{Xe}_2]^{2+}$ ^[5], $[\text{Ga}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Me})_2]^+$ ^[6], $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_n]^+$ ^[7] $[\text{N}_5]^+$ ^[8] und $[\text{HC}_{60}]^+$ ^[9] zu isolieren.

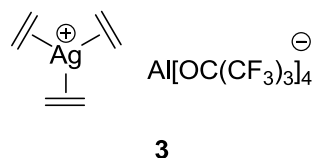


Abbildung 4: Von Krossing *et al.* isolierter Silber-Ethen-Komplex **3**

Bei molekularen Katalysatoren kommt es gleichzeitig auf eine hohe Stabilität und auf eine hohe Reaktivität an. Ihre Anwendbarkeit scheitert oft daran, dass wenigstens eines dieser Kriterien nicht erfüllt ist. Um wirtschaftlich zu sein, müssen neu entwickelte Katalysatoren nicht nur eine hohe Aktivität besitzen sondern auch möglichst viele Katalysezyklen zersetzungsfrei durchlaufen können. Hier können schwach koordinierende Anionen aufgrund der geringen Tendenz an Kationen zu koordinieren die Aktivität der Katalysatoren drastisch anheben ohne für eine Zersetzung anfälliger zu werden.^[10]

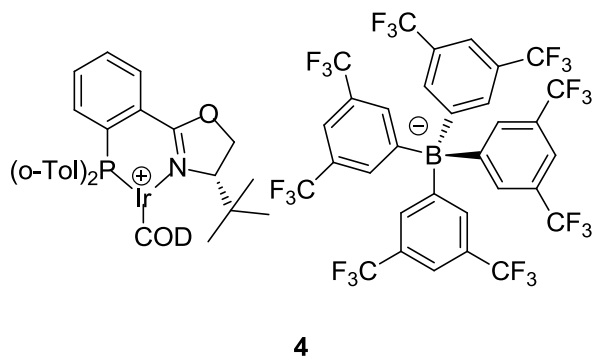


Abbildung 5: Der von Pfaltz *et al* verwendete IrPHOX-Hydrierungskatalysator mit $[\text{BArF}_{24}]^-$ als schwach koordinierendes Anion

Ein weiteres Einsatzgebiet von „lipophilen Anionen“ besteht in der Synthese von Superabsorbern für unpolare Lösungsmittel. Die Superabsorber für wässrige Lösungen sind aus unserem Alltag nicht mehr weg zu denken. Sie bestehen aus quellbaren Polymeren, die ein Vielfaches ihres Eigengewichtes aufnehmen können und finden heutzutage Verwendung in Babywindeln oder in Hygieneartikeln wie Damenbinden. Es gibt für die unterschiedlichsten Bedürfnisse maßgeschneiderte Superabsorber, vom Gartenbau, wo sie zur gleichmäßigen Bewässerung eingesetzt werden über Verpackungsmaterialienzusatz, wo sie das Auslaufen von wässrigen Lösungen verhindern, bis hin zur Verwendung als Feuchtigkeitsschutz für Tiefseekabel.^[11]



Abbildung 6: Verwendungsbeispiele für superabsorbierende Polymere^{i,ii,iii}

Die Entwicklung von Superabsorbent für unpolare Lösungsmittel steckt noch in den Kinderschuhen, obwohl es einen enormen Bedarf an solche Polymeren gibt.^[12] So wäre ein Superabsorber für Öl, vor allem auch bei Ölkatastrophen wie am Golf von Mexiko 2010, von Interesse. Dieser hätte möglicherweise einen dermaßen großen Umweltschaden verhindern können. Aber auch für den Alltag, wo Diesel, Benzin, Motoröl und andere unpolare Lösungsmittel Verwendung finden, wäre die Möglichkeit bei einem Unfall oder einem einfachen Verschütten der Flüssigkeit diese mit einem Pulver aufzusaugen ein deutlicher Fortschritt und einige Umweltschäden könnten vermieden werden.

Die ersten Superabsorber sind jetzt seit ein paar Jahren bekannt. So konnten Sada *et al.* die entscheidenden Grundlagen präsentieren.^[13] Die präsentierten Superabsorber verwenden aber mit $[\text{BArF}_{24}]^-$ ein nicht sehr preiswertes Anion, welches eine Herstellung dieser Polymere im größeren Maßstab nicht preiswert realisieren lässt. Gegenstand dieser Arbeit ist daher auch die Synthese von neuen Superabsorbent auf der Basis von preiswerten lipophilen Anionen.

ⁱ http://www.creasorb.com/product/creasorb/SiteCollectionImages/other/norm_land_ca-lichtleiter1.jpg

ⁱⁱ <http://www.creasorb.com/product/creasorb/en/products/firesorb/pages/default.aspx>

ⁱⁱⁱ <http://german.alibaba.com/products/baby-diaper-factory.html>

6 Aufgabenstellung

Basierend auf den Vorarbeiten im Arbeitskreis sollen im Rahmen dieser Doktorarbeit die Synthese und Charakterisierung von verschiedenen lipophilen Anionen durchgeführt werden. Hierbei sollte ein besonderes Augenmerk auf eine hohe Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan sowie eine schwache Koordination an Kationen gelegt werden. Zusätzlich sollten die hergestellten Anionen aus preiswerten Ausgangsstoffen bestehen und durch eine einfache Syntheseroute zugänglich sein. Hier standen anfangs zwei Systeme zur Auswahl.

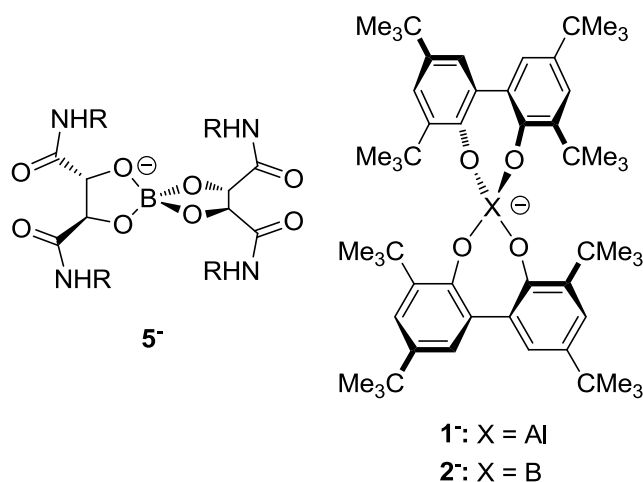
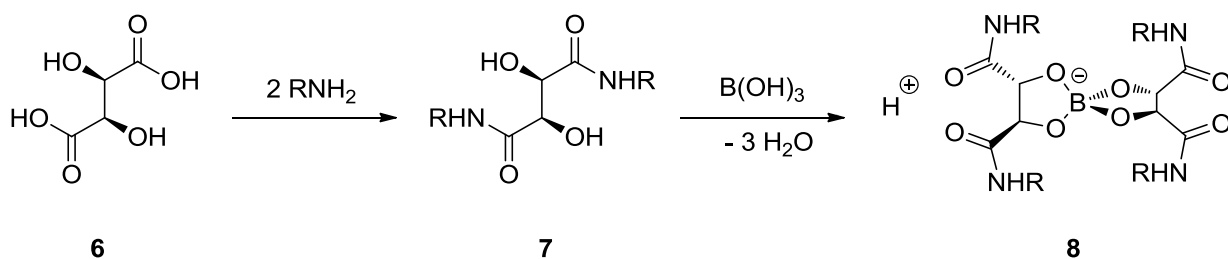


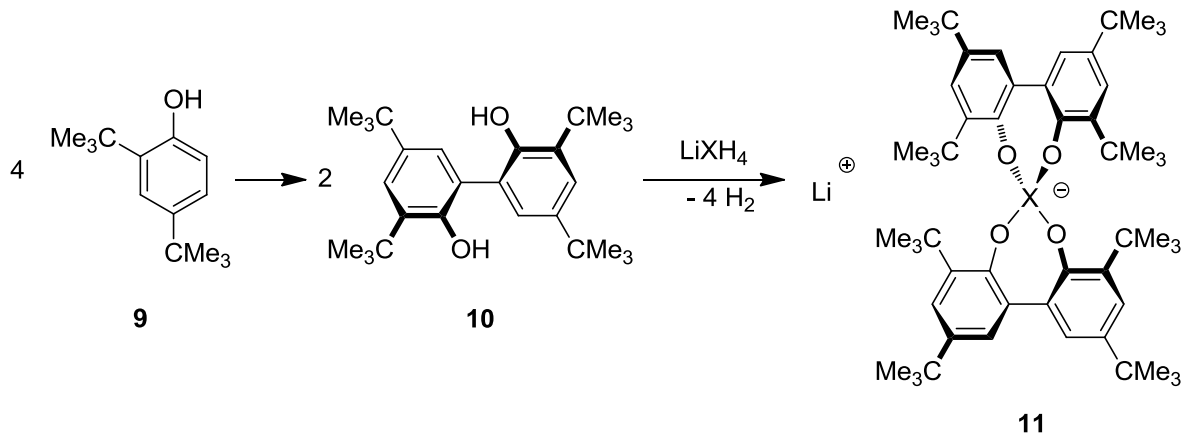
Abbildung 7: Zwei angestrebte Anionengrundstrukturen: Boratanionen auf Weinsäurederivatbasis (links) und Anionen der dritten Hauptgruppe auf Biphenylbasis

Die Boratanionen auf Basis von Tartratdiamiden sollten durch leichte Zugänglichkeit aus preiswerten Rohstoffen wie Weinsäure, Borsäure und einem Amin in einer Dreistufensynthese hergestellt werden. Eine zusätzliche Stabilisierung des Anions gegen Ligandenaustausch am Borzentrum sollte durch den Chelateffekt der Weinsäure erzielt werden. Anschließende Untersuchungen der Eigenschaften sollten Hinweise über einen möglichen Einsatz als schwach koordinierendes Anion liefern.



Schema 2: Schematische Darstellung eines Boratester-Anions

Das zweite System, welches aus zwei Biphenylliganden gebunden an einem Erdmetall besteht, sollte vor allem durch sterische Abschirmung der reaktiven Zentren des Anions eine hohe Stabilität gegen Hydrolyse aufweisen. Zusätzlich sollte durch den Einbau von acht *tert*-Butyl-Gruppen die Lipophilie des Anions, bei gleichzeitiger hoher Symmetrie, deutlich erhöht werden.



Schema 3: Darstellung des zweiten Anionensystems

Nach einer erfolgreichen Synthese und anschließenden Bestimmungen von Stabilitäten sollte ein Weg gefunden werden diese Anionen in unterschiedliche Systeme einzuführen und dann in den erhaltenen Salzen die besonderen Eigenschaften dieser Anionen aufzuzeigen.

Ein weiterer Aufgabenbereich dieser Arbeit sollte die Synthese von superabsorbierenden Polymeren für unpolare Lösungsmittel sein. Hierzu werden Anionen benötigt, welche sich in möglichst unpolaren Lösungsmitteln solvatisieren lassen. Dieses ließ sich bisher nur durch kostspielige und aufwändig herzustellende Anionen wie $[\text{BArF}_{24}]^-$ realisieren. Hier sollte das auf Lipophilie hin optimierte Altebat-Anion 1^- eingesetzt werden um möglichst unpolare Lösungsmittel superabsorbieren zu können. Des Weiteren sollte das hierzu nötige Polymer auf die Funktion des Absorbierens von Lösungsmitteln hin untersucht und optimiert werden.

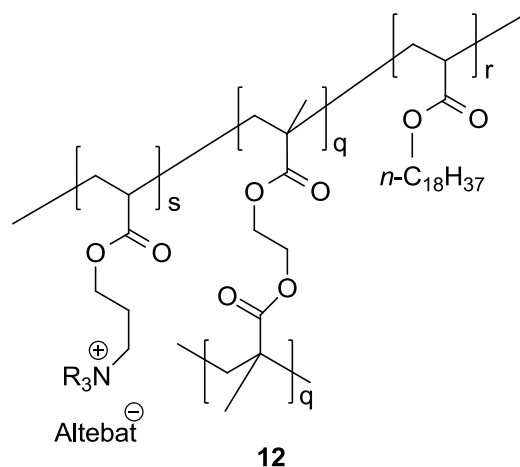


Abbildung 8: Grundstruktur eines superabsorbierenden Polymers für unpolare Lösungsmittel

7 Kenntnisstand

7.1 Chemie der Anionen

Wenn man sich über den Begriff Anion informiert, findet man mit dem Scifinder fast 1 Millionen Einträge.^[14] Dies alleine spiegelt schon das allgemeine Interesse an diesem Bereich der Chemie wieder. Die Definition laut Wikipedia für ein Anion lautet: „Ein Anion ist ein negativ geladenes Ion. Da sich negativ geladene Ionen bei einer Elektrolyse stets zur positiv geladenen Anode, dem Pluspol, bewegen, wurde für sie der Name „Anionen“ gewählt.“^[15] Da Anionen sich durch Aufnahme von Elektronen oder durch Abgabe eines positiven Teilchens (meist ein Proton) unter bestimmten Umständen aus allen Atomen oder Molekülen bilden können, gibt es prinzipiell eine unendlich große Anzahl von Anionen. Ein Anion kann nie alleine existieren und ist immer in Kombination mit einem Kation anzufinden. Und genau dieser Gedanke hat Chemiker schon seit geraumer Zeit beschäftigt und schon 1973 wurde zum ersten Mal in der Literatur ein nicht-kordinierendes Anions erwähnt.^[16] Aber bis heute ist es nicht möglich gewesen eine reales nicht koordinierendes Anion nachzuweisen. Vielmehr ist man dazu übergegangen Anionen für die Eigenschaften oder Funktionen eines Salzes auszunutzen. Einige der Erfolge in diesem Bereich werden in den nächsten Kapiteln dargestellt.

7.1.1 Schwach koordinierende Anionen

Noch bis in die 70er Jahre hielt sich der Mythos des „nicht koordinierenden Anions“ bis durch den Einsatz der Röntgenstrukturanalyse festgestellt wurde, dass die bis dato vermeintlich nicht koordinierenden Anionen, schwach an Kationen koordinieren.^[17] Heute geht man davon aus, dass es ein nicht koordinierendes Anion oder Kation in der kondensierten Phase nicht geben kann.^[18] Hierdurch wurde der Begriff „schwach koordinierende Anionen“ geprägt.^[19] Die ursprünglichen Vertreter waren damals die komplexen Anionen wie $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{SO}_3\text{F}]^-$, $[\text{AlX}_4]^-$ (mit $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), und $[\text{MF}_6]^-$ (mit $M = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{etc.}$). Im Zuge der Weiterentwicklung dieses Konzeptes wurde dann der Begriff der „superweak anions“ für einige Anionen verwendet.^[20] Diese werden in den folgenden Kapiteln detaillierter diskutiert werden.

Die Chemie der schwach koordinierenden Anionen gewann in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Sie ermöglicht zum Beispiel die praktische Untersuchung von hochreaktiven Verbindungen. Diese lassen sich mit chemischen und physikalischen Methoden untersuchen, ohne den Einsatz der Substanzklasse der schwach koordinierenden Anionen ließen sie sich nicht isolieren und konnten ansonsten nur durch Rechnungen beschrieben werden.^[7] Zusätzlich liefern die besonderen

Eigenschaften von schwach koordinierenden Anionen einen Zugang zu einer Vielzahl von praktischen Anwendungen, wie hochreaktiven neuartigen Katalysatoren^[21], Ionische Flüssigkeiten^[22], neuartigen Polymeren^[13] und neuen chemischen Reaktionen.^[23] Sie bilden weiterhin einen zentralen Baustein in der Elektrolytchemie.^[24]

7.1.1.1 Definition

Als Schwach Koordinierende Anionen bezeichnet man Anionen, welche nur sehr schwache Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder Ionen eingehen. Diese Wechselwirkungen werden meist durch koordinative Bindungen bestimmt.^[25]

Damit ein Anion eine möglichst geringe Koordinationsfähigkeit besitzt, sollte es folgende Eigenschaften aufweisen:^[26]

- Es sollte genau eine negative Ladung besitzen.
- Die Ladung sollte möglichst vollständig über das gesamte Anion verteilt werden. Hierdurch wird die Nucleophilie und Basizität herabgesetzt, da Elektrophile an möglichst elektronenreichen Regionen am Anion angreifen.
- Das Anion sollte möglichst groß und raumerfüllend sein, da auf diese Weise nicht nur die Delokalisation der Elektronen erhöht wird, sondern auch der Abstand zum Kation. Dadurch wird die Coulombkraft zwischen Anion und Kation herabgesenkt, da diese mit dem Quadrat zum Abstand der beiden Ladungen abnimmt.
- Die Peripherie des Anions sollte aus möglichst inerten und schlecht polarisierbaren Atomen wie Wasserstoff oder Fluor bestehen. Diese sollten eine möglichst geringe Tendenz zur Koordination zu Kationen aufweisen. Lange Alkylketten sowie *tert*-Butyl-Gruppen erhöhen zusätzlich die Lipophilie der Anionen.
- Sterisch anspruchsvolle Substituenten sollten verhindern, dass die koordinativen Bindungen im Inneren des Gerüsts angegriffen werden. Dies erhöht die kinetische Stabilität gegenüber Ligandenabstraktion.
- Der Aufbau aus chemisch inerten Bausteinen sollte die Stabilität gegen Oxidation, Zersetzung durch Säuren oder Laugen sowie gegen thermischen Zerfall erhöhen.

7.1.1.2 Carborate

Eine Anionenklasse, welche viele Vorteile von schwach koordinierenden Anionen in sich vereint, sind die Carborate. Bei den Carboraten handelt es sich um Derivate des ikosaedrischen Dodecahydrido-decaborates $[B_{12}H_{12}]^{2-}$. Durch den Austausch einer BH -Gruppe mit der isoelektrischen CH -Gruppe erhält man ein einfach negativ geladenes pseudo-ikosaedrische Monocarborat $[CB_{11}H_{12}]^-$ **14**. In einem Carboratanion sind alle Atome über starke kovalente Bindungen verbunden. Hier wird die negative Ladung über das gesamte Gerüst verteilt. Die erste Generation dieser Anionen stellte sich als sehr stabil und sehr schwach koordinierend heraus, jedoch waren sie auch oxidationsempfindlich.

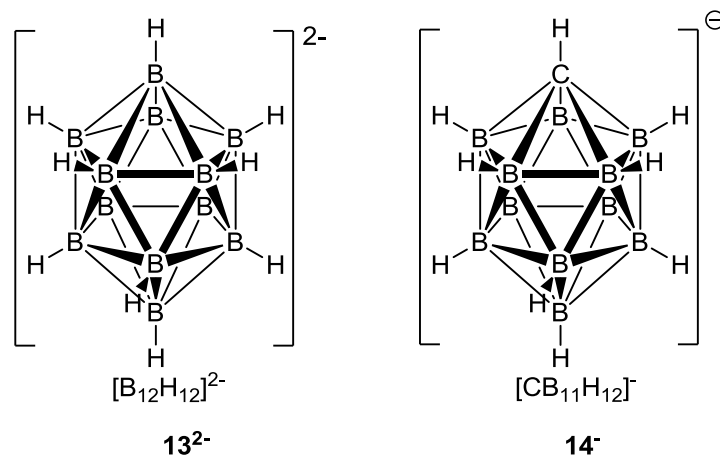


Abbildung 9: Strukturen des closo-Dodecaborats $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und des closo-Monocarborats $[CB_{11}H_{12}]^-$

Durch einen teilweisen Austausch der Wasserstoffatome gegen Halogenatome versuchten vor allem Stíbr *et al.*^[27] und Reed *et al.*^[4] die Anionen weiter zu stabilisieren. Sie entwickelten $[CB_{11}H_6X_6]^-$ -Ionen (mit $X = Cl, Br$), welche selbst mit sehr reaktiven Kationen, wie C_{60}^+ oder $HC_{60}^{+[9]}$ bei Raumtemperatur noch stabil sind.

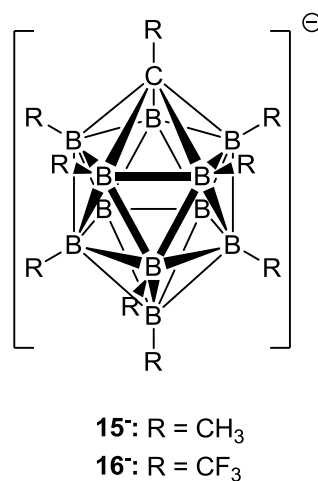


Abbildung 10: Carborate von Michl *et al.*

Michl *et al.* publizierten 1996 die Synthese, die Eigenschaften und spektroskopischen Daten des permethylierte Carborans^[28] (siehe Abbildung 10), welches ein halogenfreies, sehr stabiles, lipophiles schwach koordinierendes Anion darstellt. Eine weitere Variante ist das etwas später präsentierte pertrifluormethylierte und explosive $[\text{CB}_{11}(\text{CF}_3)_{12}]^-$ -Ion. Das große Problem dieser Anionenklasse ist jedoch ihre aufwändige Herstellung, so dass sie nur in der Grundlagenforschung verwendet werden. Selbst die verbesserte Synthese des Anions **14**⁻ von Willner *et al.*^[29] sowie die erfolgreiche Synthese aus preiswerten Ausgangsstoffen wie NaBH_4 , CHCl_3 und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ von Michl *et al.* konnte dies nicht ändern.^[30]

7.1.1.3 Teflate

Wenn man von den klassischen Anionen wie BF_4^- oder MF_6^- (mit $\text{M} = \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Nb}$) ausgeht und die Fluoratome durch die größere und besser abschirmende OTeF_5 -Gruppierung ersetzt kommt man zu einer gegenüber Elektrophilen sehr stabilen Klasse der WCAs $[\text{B}(\text{OTeF}_5)_4]^-$ ^[31] $[\text{M}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ (mit $\text{M} = \text{As}$,^[32] Sb ,^[33] Bi ,^[32, 34] Nb ^[33, 35]). Hier wird die negative Ladung über eine große Anzahl von Fluoratomen verteilt. Das große Problem dieser Verbindungsklasse ist, dass die Liganden am Zentralatom relativ leicht ausgetauscht werden können. Spuren von Wasser können autokatalytisch selbst die stabilsten Komplexe dieser Art zersetzen. Strauss *et al.* konnten sogar in stark polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril ein Abspalten eines neutralen $\text{O}(\text{TeF}_5)_2$ aus einem $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_6]^-$ unter Bildung von *trans*- $[\text{Nb}(\text{OTeF}_5)_5(\text{NCCH}_3)]^-$ beobachten.^[33] Aufgrund dieser Einschränkung hat diese Klasse von schwach koordinierenden Anionen weder im industriellen Maßstab noch in der Grundlagenkatalyseforschung Anwendung gefunden.

7.1.1.4 Perfluorierte schwach koordinierende Anionen

Eine weitere große Klasse der schwach koordinierenden Anionen ergab sich schon früh aus der Weiterentwicklung einer der ersten bekannten Klasse der schwach koordinierender Anionen $[\text{AlX}_4]^-$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{ClO}_4]^-$, $[\text{BF}_4]^-$. Durch einen Austausch der Liganden erhält man ebenfalls wieder Komplexionen mit einer einfachen negativen Ladung. Hierbei zeigt vor allem der Einsatz perfluorierter Alkyl- und Arylreste als Liganden großen Erfolg. Einige wichtige Vertreter dieser Klasse sind $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{FB}(\text{CF}_3)_3]^-$, $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$,^[36] $\{\text{B}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2]_4\}^-$, $[\text{Al}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$,^[37] $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$ und $[(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{B}(\mu\text{-X})\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ($\text{X} = \text{CN}^-, \text{C}_3\text{N}_2\text{H}_3^-, \text{NH}_2^-$). Auf die Wichtigsten wird im Folgenden eingegangen.

7.1.1.4.1 [BArF₂₀]⁻

Eines der am längsten bekannten schwach koordinierenden Anionen ist das [BArF₂₀]⁻.^[38] Bei diesem Anion handelt es sich um das perfluorierte Kalignost. Der Vorteil gegenüber Kalignost ist, dass es vollständig hydrolysestabil ist.^[18, 39] Außerdem wird eine Koordination von Übergangsmetallen durch die aromatischen Systeme des Anions durch die Fluorsubstituenten unterbunden. Das Aluminium-analogon [Al(C₆F₅)₄]⁻ ist nicht nur hydrolyselabil sondern hat sich sogar als explosiv herausgestellt.^[40] [BArF₂₀]⁻ gehört zu den wenigen schwach koordinierenden Anionen welche kommerziell erhältlich sind (CAS: 371162-53-7). Dies fördert den Einsatz und die Anwendung von schwach koordinierenden Anionen auch von Arbeitsgruppen die mit der Synthese dieser Anionen bisher wenig Erfahrung haben. Da durch das geringe Koordinationsvermögen der Anionen die Aktivität der eingesetzten zugehörigen Kationen häufig deutlich erhöht wird, besteht ein enormer Bedarf an dieser Art von Anionen.^[21b]

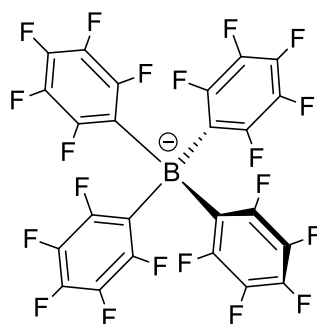
17⁻

Abbildung 11: Struktur des perfluorierten [BArF₂₀]⁻

7.1.1.4.2 [BArF₂₄]⁻

Das 1981 erstmals von Kobayahi *et al.*^[41] als anionischer Phasentransferkatalysator eingesetzte [BArF₂₄]⁻ stellt heute den bedeutendsten Vertreter der schwach koordinierenden Anionen dar. Hier wird das Zentralatom durch vier sterisch anspruchsvolle Arylsubstituenten abgeschirmt. Zusätzlich wird die effektive negative Ladung über vier aromatische Systeme und 24 Fluoratome verteilt.

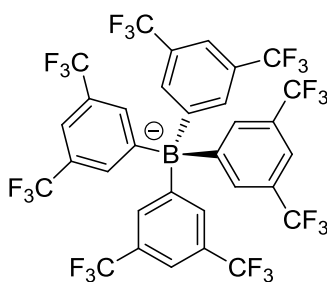
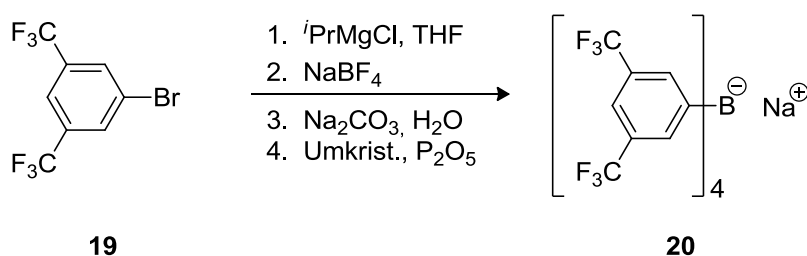
18⁻

Abbildung 12: Struktur des kommerziell erhältlichen [BArF₂₄]⁻

Nach der ersten Entdeckung wurden zahlreiche Synthesen des Natriumsalzes veröffentlicht, welche drei gemeinsame Basisschritte beinhalten:^[42]

1. Die Bildung des [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]magnesiumbromids
2. Das Umsetzen mit NaBF_4 oder $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ zur Bildung des Boratanions
3. Wässriger Kationenaustausch zum Erhalt des Natriumsalzes

Das Problem bei diesen Synthesen ist, dass neben den nur moderaten Ausbeuten die Sicherheit ein großes Problem darstellte. Nach Arbeiten von Leazer *et al.* stellt das [3,5-Bis(trifluoromethyl)phenyl]-magnesiumbromid alleine keine Gefahr dar, während jeder Überschuss von metallischem Magnesium in Gegenwart dieses Grignardreagenzes zu einer explosionsartigen Zersetzung führt.^[43] Seit den Arbeiten von Bergmann *et al.*^[44] ist es möglich das Natriumsalz ohne Verwendung von metallischem Magnesium herzustellen, wodurch eine gefahrlose Herstellung dieses Anions in größeren Maßstab ermöglicht wird.



Schema 4: Magnesiummetallfreie Herstellung von NaBARF_{24} nach Bergmann *et al.*^[44]

Der große Vorteil des NaBARF_{24} ist, dass es kommerziell (CAS: 79060-88-1) erhältlich ist, welches zu einer standardisierten Verwendung von $[\text{BARF}_{24}]^-$ in der Grundlagenforschung geführt hat. Aber die Verwendung von NaBARF_{24} bringt einige Nachteile mit. Zum einen ist die Verbindung hygroskopisch und erhält nach der Trocknung über Phosphorpentoxid immer noch einen Restanteil von Wasser im Bereich um 500 ppm. Dieses schränkt vor allem den Einsatz in der Kombination mit kationischen Übergangsmetallkomplexen ein, da ein Großteil dieser Komplexe wasserempfindlich ist. Des Weiteren ist die Synthese der enthaltenen C-F-Bindungen aufwändig und führt zu einem erhöhten Kaufpreis, so dass die Herstellung im größerem Maßstab deutlich unattraktiver wird.^[45] Außerdem stellen die enthaltenen Fluoratome ein Umweltrisiko dar, indem Sie zu einer hohen Persistenz der erzeugten Verbindungen führen.

7.1.1.4.3 Alkoxy- und Aryloxymetalle

Eine neuere Alternative zu fluorierten Tetraalkylboraten stellen poly- und perfluorierte Alkoxy- und Aryloxymetallate der allgemeinen Form $[M(OR^F)_4]^-$ und $[M(OAr^F)_4]^-$ (mit $M = B, Al, Nb, Ta, Y, La$) dar. Die Koordination der Liganden erfolgt hier über ein Sauerstoffatom. Sie lassen sich präparativ einfach und in guten Ausbeuten herstellen. Ihr großer Vorteil ist, dass bei ihrer Synthese keine explosiven Intermediate auftreten. Allerdings wirkt sich vor allem bei den Aryloxymetallen $[M(OAr^F)_4]^-$ die Anwesenheit der Sauerstoffatome nachteilig auf die Stabilität der Anionen gegenüber Ligandenaustauschreaktionen und Ligandenabstraktion aus.^[46] Aufgrund des größeren Zentralatoms reicht eine einfache Abschirmung mit C_6F_5 -Resten nicht mehr aus. Eine von Krossing *et al* hergestellte Alternative zu den Tetraalkylboraten und Tetraarylboraten ist das perfluorierte $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$.^[47]

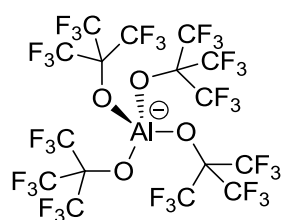
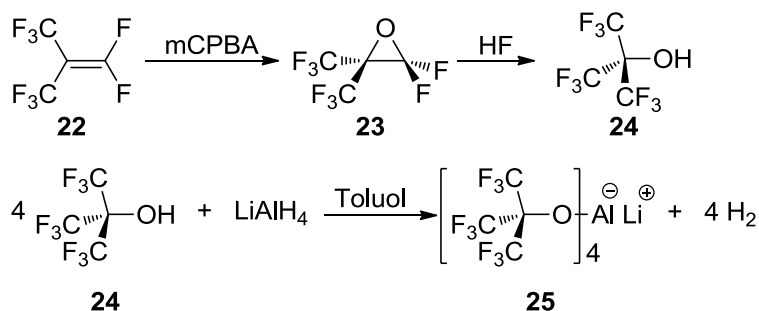
21⁻

Abbildung 13: Das von Krossing *et al.* synthetisierte $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$

Dieses von Krossing *et al* präsentierte Anion gehört zu den am schwächsten koordinierenden bekannten Anionen. Durch die starke sterische Abschirmung und die Ladungsverteilung auf 36-Fluoratome ist es selbst in kochender Salpetersäure stabil.^[47] Zusätzlich ist es seit 2008 kommerziell erhältlich (Strem Produkt-Nr. 03-4800). Die Synthese erfolgt nach der in Schema 5 dargestellten Syntheseroute in hohen Ausbeuten. Das Problem bei dieser Synthese liegt an der Verwendung des extrem giftigen Epoxids C_4F_8O .

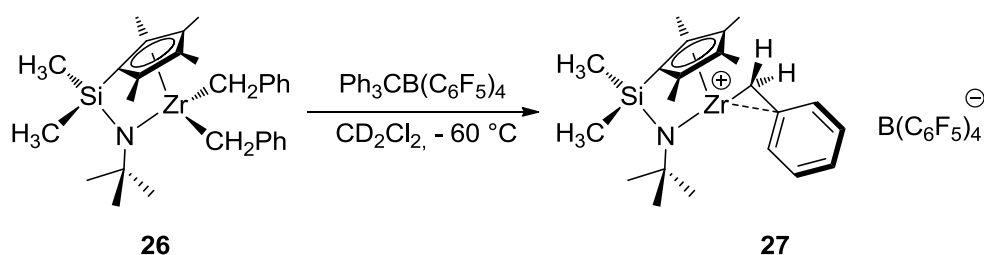


Schema 5: Darstellung von $Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$

Durch den Einsatz dieses Anions gelang es erstmals eine Reihe von sehr elektrophilen Kationen wie $[PX_4]^+$, $[P_2X_5]^+$, $[P_5X_2]^+$ (mit $X = Br, I$)^[48] und $[Cl_3]^+$ ^[49] zu isolieren und sogar zu kristallisieren. Des Weiteren ließen sich Polymerisationskatalysatoren mit sehr hoher Aktivität mit $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$ als Anion herstellen, die eine mit dem $[BARF_{20}]^-$ vergleichbare Aktivität liefern.^[1]

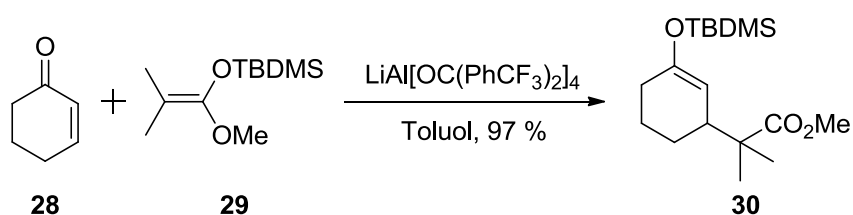
7.1.1.5 Anwendungen von schwach koordinierenden Anionen

In der chemischen Synthese werden schwach koordinierende Anionen beispielsweise als Gegenion für kationische Katalysatoren eingesetzt. Dies führt häufig zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität und zu einer Steigerung der Selektivität, so dass der Verbrauch an Katalysator und Chemikalien erheblich reduziert werden kann. Diesen Vorteil nutzt man bereits bei der Olefin-Polymerisation mit Metallocen-Katalysatoren.^[21b]



Schema 6: Aktivierung eines Polymerisationskatalysators mit TritylBARF₂₀

Weitere Reaktionen, bei denen schwach koordinierende Anionen verwendet werden, sind Diels-Alder-Reaktionen, 1,4-Additionen, pericyclische Umlagerungen und die Lithiumionenkatalyse.^[50]



Schema 7: Beispiel einer von Strauss *et al.* durchgeführten Lithium-Ionenkatalyse mit einem schwach koordinierenden Gegenion

Im Bereich der Elektrochemie gewinnen fluorierte schwach koordinierende Anionen aufgrund ihrer überdurchschnittlich guten allgemeinen Stabilität und elektrischen Leitfähigkeit zunehmend an Bedeutung. Sie werden bevorzugt als Elektrolytsalz in Batterien, als Leitsalze und in Kondensatoren eingesetzt.^[24]

Ein weiteres Einsatzgebiet der halogenierten schwach koordinierenden Anionen stellt die Rückgewinnung von kationischen Katalysatoren durch die Fluorphasenextraktion dar.^[51]

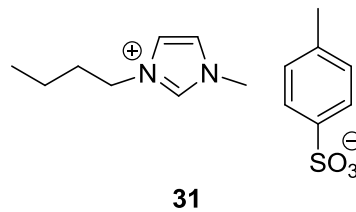
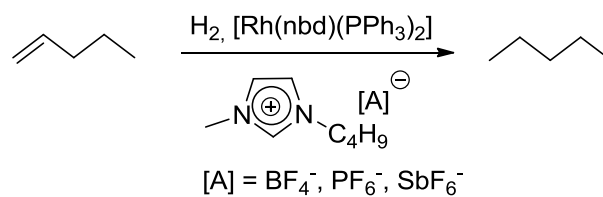


Abbildung 14: Beispiel für eine Ionische Flüssigkeit

Ferner finden schwach koordinierende Anionen Anwendung als Bestandteile ionischer Flüssigkeiten.^[52] Ihr Einsatz hat gegenüber organischen Lösungsmitteln bereits zu bemerkenswerten Verbesserungen hinsichtlich Reaktivität, Selektivität und Aufarbeitung geführt.^[50d] So konnte zum Beispiel durch den Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten die Reaktionsgeschwindigkeit von katalytischen Hydrierungen um den Faktor fünf beschleunigt werden.^[53]



Schema 8: In Ionischen Flüssigkeiten durchgeführte Hydrierungen

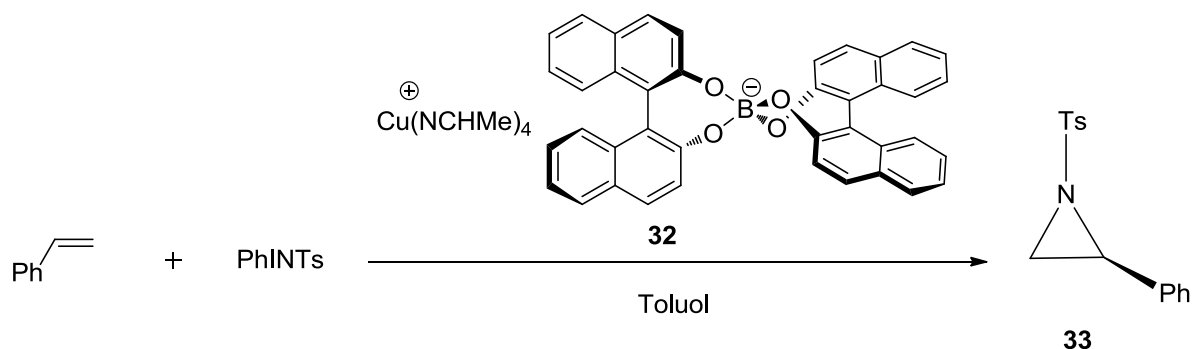
Auch für die Darstellung der als Superabsorber bekannten Polyelektrolytgele haben sich schwach koordinierende Anionen bewährt. So konnten Sada *et al.* Polymere auf $[\text{BARF}_{24}]^-$ Basis präsentieren, die ein Vielfaches ihres eigenen Gewichtes an unpolaren Lösungsmitteln aufgenommen haben.^[13, 54]



Abbildung 15: Ein Elektrolytgel von Sada *et al.* vor der Quellung in THF (links) und ein in THF gequollenes Elektrolytgel (rechts)^[13, 54]

7.1.2 Boratester-Anionen

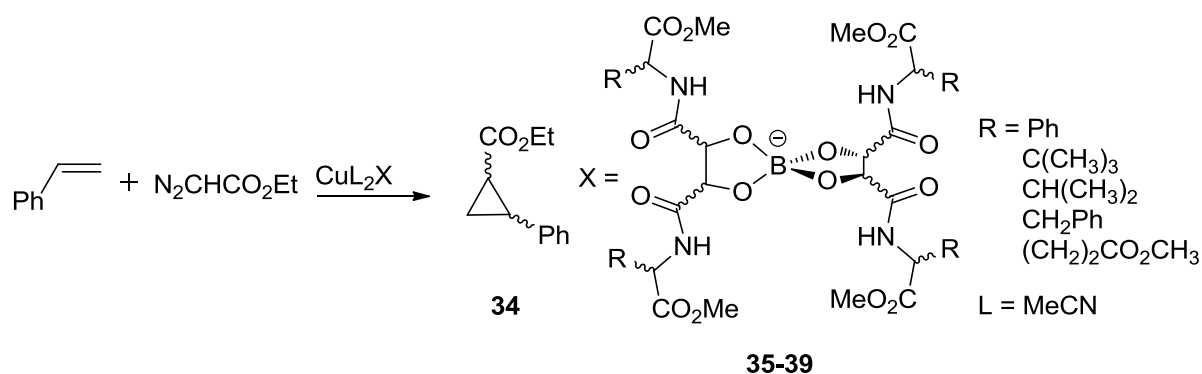
Boratester-Anionen sind in der chemischen Synthese bisher nicht sehr verbreitet, da sie meist mit hohem synthetischem Aufwand erst hergestellt werden müssen und bisher nur geringe Erfolge erbracht haben. Chirale Boratester-Anionen werden zum Beispiel in der katalytischen Aziridiniierung von Olefinen eingesetzt.^[55]



Schema 9: Katalytische Aziridiniierung durch katalytische Boratester-Salze

Hierbei konnten lediglich 7 % Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Durch Zusatz von achiralen Liganden ließ sich dieser Wert allerdings steigern. Enantioinduzierend wirkt hierbei vermutlich ein Kontaktionpaar von Kupferkation und Boratanion. Durch das Anion wird eine nicht koordinative chirale Umgebung gebildet in welcher das Cu(NCCH₃)₄⁺ durch Ionenpaarung assoziiert ist. Aus sterischen Gründen kann sich das Olefin bevorzugt von einer der beiden enantiotopen Seiten in die chirale Tasche einlagern, wodurch bevorzugt ein Enantiomer gebildet wird. Es konnten bisher aber nur geringe Enantiomerenüberschüsse erhalten werden, da durch die hohe Flexibilität des Boratester-Anions und den nur schwachen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation keine starre enantioinduzierende Struktur vorherrscht.^[56]

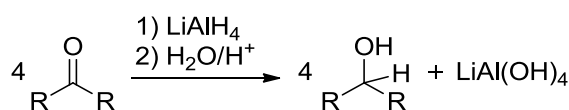
Bei der Umsetzung von Styrol mit N₂CHCO₂Et kann durch die Verwendung eines Cu^I-Salzes mit einem chiralen Anion das Produkt mit einem Enantiomerenüberschuß von bis zu 34 % erhalten werden. Der Vorteil des auf Basis von Weinsäurediamiden von α-Aminosäuren verwendeten Boratester-Anions ist, dass diese Katalyse auch in polaren Medien durchgeführt werden kann.



Schema 10: Asymmetrische Cyclopropanierung

7.1.3 Aluminate

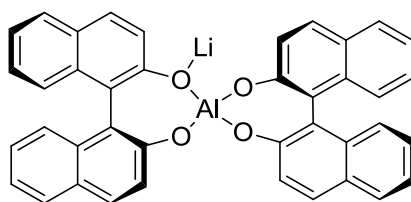
Eines der bekanntesten und stabilsten Aluminate ist das Tetrahydroxyaluminat ($\text{LiAl}(\text{OH})_4$), welches durch die Umsetzung von Aluminiumhydroxid mit Natronlauge erhalten wird.^[57] In der organischen Synthese entstehen die Aluminate meist als Nebenprodukte einer Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.^[58]



Schema 11: Reduktion eines Ketons mit Lithiumaluminiumhydrid

Aus dieser Reaktion lässt sich auch die Problematik der Aluminatchemie ableiten. Aluminate hydrolysieren in der Gegenwart von Wasser zum Tetrahydroxyaluminat. Dieses läuft beschleunigt in Gegenwart von Säuren oder Basen ab. Im Säuren läuft der Zerfall über einem dissoziativ-assoziativen Mechanismus, wobei erst ein Ligand abgespalten wird und dann ein Hydroxidion am Aluminium anlagert. Im Basischen läuft der Ligandenaustausch über einen assoziativ-dissoziativen Mechanismus. Eine Herausforderung liegt also darin, Aluminate zu finden, die sowohl gegen Wasser als auch gegen wässrige Säuren und Basen stabil sind.

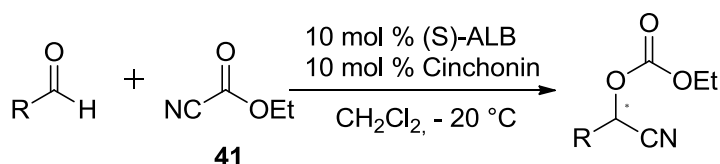
Erste Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Arai *et al.* durchgeführt.^[59] Hier wurde unter Wasserausschluss das (S)-ALB hergestellt, welches als Feststoff weder luft- noch feuchtigkeitslabil ist.



40

Abbildung 16: Das von Arai *et al.*^[59] synthetisierte Aluminat ((S)-ALB) mit 2 Molekülen BINOL als Liganden

Durch den Einsatz von 2 BINOL-Liganden wurde ein chirales Anion erzeugt, welches in einer Cyanoethoxycarbonylierung enantioinduzierend wirkt. Je nach eingesetztem Aldehyd lassen sich Ausbeuten von bis zu 99 % und Enantiomerenüberschüsse von bis zu 95 % erreichen.^[60]



42: R = Ph (99%, 90%ee (S))

43: R = *o*-OMeC₆H₄ (96%, 95%ee (S))

44: R = *n*-C₅H₁₀ (95%, 81%ee (S))

Schema 12: Asymmetrische Cyanoethoxycarbonylierung durch den Einsatz von (S)-ALB

7.1.4 Phosphate

Eine interessante Anionengruppe aus der fünften Hauptgruppe sind die Phosphate. Die oktaedrische Struktur des fünfwertigen Phosphors ermöglicht die Bildung von chiralen Anionen durch die Koordination von drei identischen Chelatliganden. Das bekannteste Anion dieser Klasse, welches eine stabile Konfiguration einnimmt ist das TRISPHAT **45⁻**.^[61]

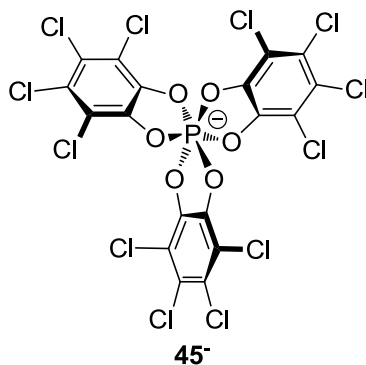
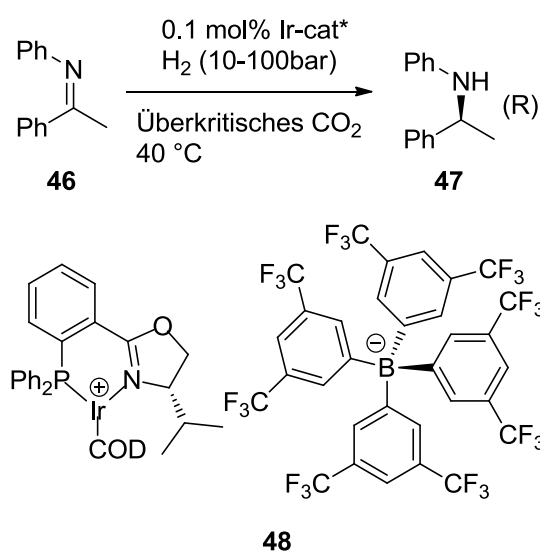
45⁻

Abbildung 17: Das TRISPHAT-Anion **45⁻**

Dieses Anion findet hauptsächlich als Tritylsalz in der Polymerchemie als Aktivator eine Anwendung. Hier kann durch die Koordination an einen kationischen Übergangsmetallkatalysator die chirale Information übertragen werden.^[62]

7.1.5 Lipophile Anionen

Für das Durchführen von chemischen Reaktionen in homogener Phase ist die Löslichkeit aller Substrate und möglicher Katalysatoren von hoher Wichtigkeit. Häufig ist jedoch die Beeinflussung der Löslichkeit eines Katalysators mit erheblichem synthetischem Aufwand verbunden. Meist werden hierzu polare potentiell koordinierende Gruppen verwendet, welche die katalytische Aktivität herabsetzen. Ein weiterer Lösungsansatz stellt der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren dar, welcher zumindest in einigen Fällen eine Reaktionsdurchführung überhaupt erst ermöglicht. Lipophile Anionen bieten eine gute Möglichkeit über eines für die Reaktion als Zuschauerion betrachteten Ions das Löslichkeitsproblem zu lösen.^[63]



Schema 13: Eine Asymmetrische Hydrierung in überkritischem CO₂

7.1.5.1 Definition

Bei lipophilen Anionen spricht man von Anionen welche in Salzen eine höhere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln, vor allem in Alkanen wie *n*-Pentan und *n*-Hexan, als in polaren Lösungsmitteln haben. Ein Großteil der gewünschten Eigenschaften decken sich mit denen der schwach koordinierenden Anionen (vgl. 7.1.1). Der entscheidende Unterschied liegt in der Definition über die Löslichkeit der entsprechenden Salze.

7.1.5.2 Beispiele

Der lipophile Charakter eines Anions kann für den Einsatz eines Katalysators von entscheidender Bedeutung sein, da über das Anion die Löslichkeit des Kations (z.B.: ein Übergangsmetallkation für die Homogenkatalyse) eingestellt werden kann. Durch den Einsatz von lipophilen Anionen kann man diese Salze auch in unpolaren Lösungsmitteln lösen. So konnten Deelman *et al.* das Tetrabutylammoniumsalz von **49** in Hexan lösen (830 mg/L, 0,4 mmol/L) und somit einen weiteren Schritt Richtung eines extrem unpolaren Salzes zu schaffen.^[64] Der lipophile Charakter dieses Anions beruht auf der Vielzahl von Fluoratomen, die in dem Anion enthalten sind. Daher hat die Verbindung eher einen fluorophilen Charakter. Das Problem liegt hier in einer recht aufwändigen Synthese, welche die Herstellung im größeren Maßstab erschwert. Außerdem ist die Löslichkeit noch nicht in dem Rahmen, dass man so hohe Konzentrationen (0.1 mol/L) erreichen kann, in denen die meisten Reaktionen stattfinden.

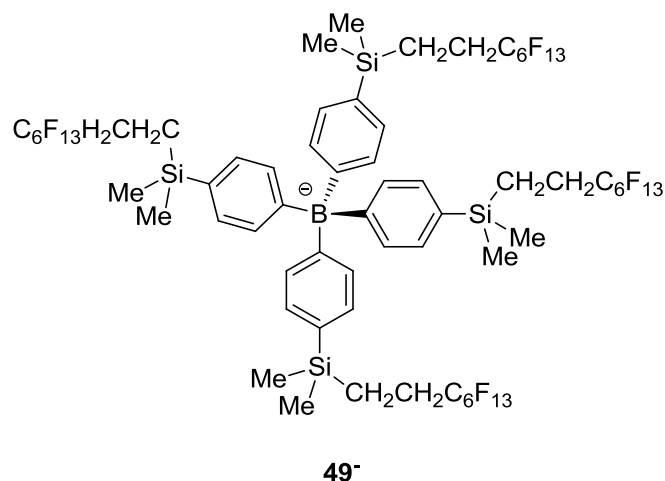


Abbildung 18: Von Deelman *et al.* synthetisiertes lipophiles Anion **49⁻**

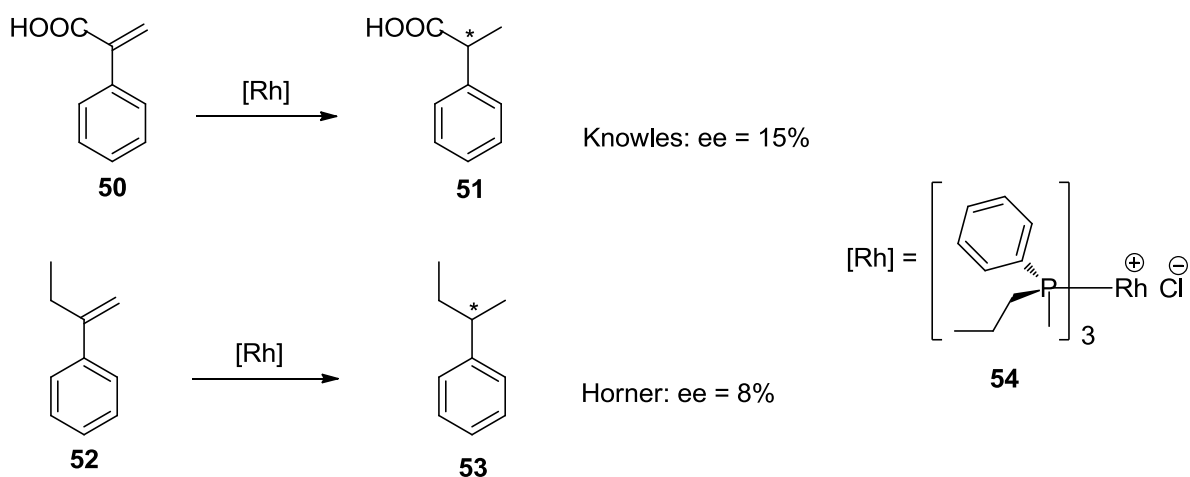
7.1.6 Anioneneffekte in der Asymmetrischen Hydrierung

Eine der effizientesten Methoden zur Herstellung von optisch aktiven Verbindungen ist die asymmetrische Hydrierung.^[65] In der Industrie besteht ein hoher Bedarf an enantiomerenreinen Substanzen. Im Jahre 2000 betrug der Umsatz mit enantiomerenreinen Stoffen 123 Milliarden US-\$. Die Bedeutung der asymmetrischen Hydrierung wurde zusätzlich im Jahre 2001 mit dem Nobelpreis für Chemie für Noyori und Knowles für ihre Arbeiten an chiral katalysierten Hydrierungsreaktionen hervorgehoben.

Die entscheidenden Vorteile der katalytischen asymmetrischen Hydrierung sind:

- Wasserstoff ist preiswert in reiner Form verfügbar
- Nur geringe Katalysatorbeladungen werden benötigt
- Hydrierungen unter milden Reaktionsbedingungen tolerieren eine Vielzahl von funktionellen Gruppen
- Produktivität (TON), Aktivität (TOF) und Selektivität (*ee*) des Katalysators sind abhängig von Substrat und Ligandenstruktur, Reaktionsbedingungen und chiralen Additiven. Diese Begebenheiten können je nach Bedarf angepasst werden.

Auf dem Gebiet der funktionalisierten Alkene konnten bereits 1968 die ersten enantioselektiven Hydrierungen erfolgreich durchgeführt werden.^[66] Knowles *et al.* gelang es durch den Einsatz eines chiralen Liganden bei einer Hydrierung eine Anreicherung von 15% *ee* des gewünschten Enantiomers zu erhalten.



Schema 14: Erste enantioselektive Hydrierungen von Knowles *et al.* und Horner *et al.*^[67]

Unabhängig von Knowles *et al.* gelang es Horner *et al.* im selben Jahr mit dem gleichen Katalysator das Prinzip der asymmetrischen Hydrierung zu etablieren.^[67] Durch diese Arbeiten wurde ein Tor in ein weites Feld der chemischen Forschung geöffnet und eine Vielzahl von neuen Wirkstoffen konnte effizient hergestellt werden. Einige prominente Beispiele sind das L-DOPA^[68] und (S)-Ibuprofen^[69]. Ein Problem stellte noch lange die Hydrierung von nicht funktionalisierten Olefinen dar. Hier waren die Enantiomerenüberschüsse meist nur sehr gering,^[70] oder es mussten hohe Katalysatorladungen von sehr wasser- und luftlabilen frühen Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden, welche gleichzeitig einen hohen Druck oder Temperaturen von -78 °C benötigen, um gute Ergebnisse zu erzielen.^[71] Der Durchbruch stellte hier dann die von Pfaltz *et al.* verwendete chirale Variante des Crabtree-Katalysators^[72] dar.^[73]

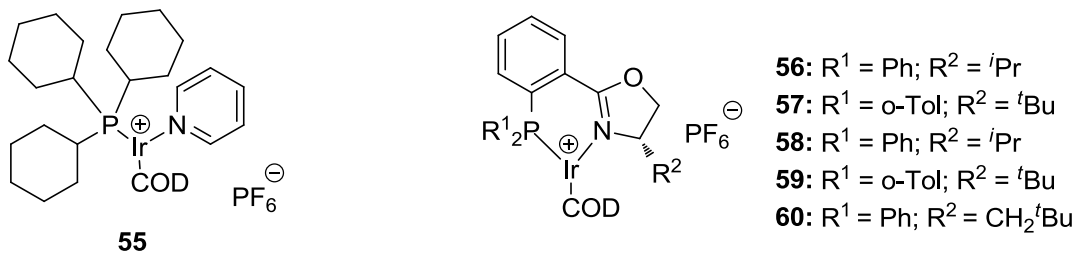


Abbildung 19: Crabtree Katalysator und die von Pfaltz et al entwickelte IrPHOX-Katalysatoren

Die Synthese der chiralen Phosphandihydrooxazol-Liganden (PHOX) wurde von Helmchen *et al.*^[74], Williams *et al.*^[75] und Pfaltz *et al.*^[76] unabhängig voneinander fast zeitgleich entwickelt und legte den Grundstein für eine große Bandbreite von effizienten Hydrierungen mit guten Ausbeuten. Eine besonders wichtige Rolle spielt hierbei das eingesetzte Anion. Nachdem das Hexafluorophosphat gegen ein schwach koordinierendes Anion ($[\text{BARF}_{24}]^-$) ausgetauscht wurde, lief die Hydrierung im praktikablen Rahmen (TOF: über 5000 h^{-1} , TON: 2000-5000) ab.^[10]

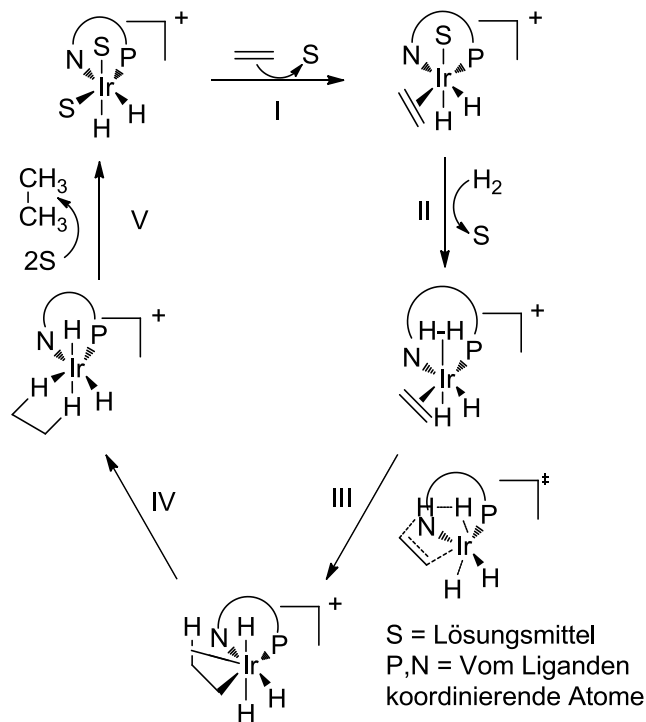


Abbildung 20: Mechanismus der Iridiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung^[77]

Dieser Aktivitätsgewinn lässt sich anhand des Mechanismus in Abbildung 20 erklären. Da ein schwach koordinierendes Anion am Metallkomplex nicht mit der Olefininsertion im Schritt I konkurriert, wird weniger Katalysator deaktiviert. Dadurch lässt sich eine höhere Aktivität erreichen. Aus diesem Grund haben sich Pfaltz *et al* intensiv mit dem Einfluss der Anionen auf die Kinetik der asymmetrischen Hydrierung mit IrPHOX-Systemen beschäftigt.^[10]

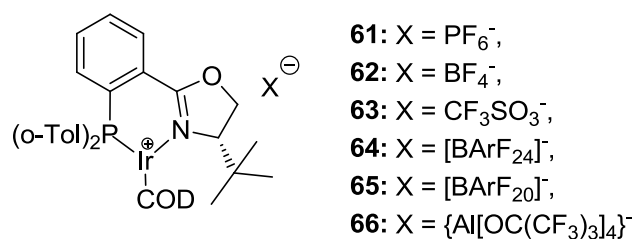
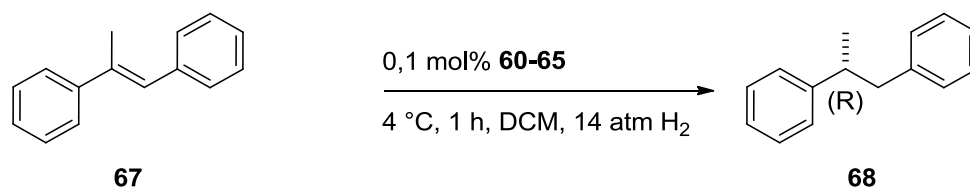


Abbildung 21: Von Pfaltz *et al.* in kinetischen Studien untersuchte Systeme^[10]

Es wurden die ersten bekannten und anfangs verwendeten Anionen wie Tetrafluoroborat und Hexafluorophosphat und Triflat gegenüber den modernen als „superschwach koordinierenden Anionen“ bezeichneten Anionen ([BArF₂₄]⁻, [BArF₂₀]⁻ und {Al[OC(CF₃)₃]₄}⁻) getestet. Hierbei stellte sich heraus, dass die Koordinationsfähigkeit der verwendeten Anionen einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat.



Schema 15: Testreaktion für die IrPHOX-Systeme

So zeigten die Systeme mit einem superschwach koordinierenden Anion nach einer Stunde in allen Fällen eine vollständige Hydrierung, wobei die klassischen schwach koordinierenden Anionen kaum Umsatz zeigen und ein koordinierendes Anion so gut wie keinen Umsatz lieferte. Die Verwendung unterschiedlicher Anionen hat hierbei keinen Effekt auf die erzielten Enantioselektivitäten (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1: Ergebnisse der Hydrierung mit dem unter Schema 15 verwendeten Testsystem nach 60 min mit den in Abbildung 21 dargestellten Hydrierungskatalysatoren

X	v_{\max} [mol/L h]	GC-Umsatz [%]	ee [%] (R)
PF ₆ ⁻	0.63	52	97.3
BF ₄ ⁻	0.12	13	97.9
CF ₃ SO ₃ ⁻	0	0	nicht bestimmt
[BArF ₂₄] ⁻	1.70	>99	96.9
[BArF ₂₀] ⁻	1.42	>99	97.2
{Al[OC(CF ₃) ₃] ₄ } ⁻	1.86	>99	97.3

Aus diesen Ergebnissen lässt sich eine Reihenfolge für den inhibierenden Einfluss der Anionen auf die katalytische Aktivität in der Iridium-katalysierten asymmetrischen Hydrierung von (E)-1,2-Diphenyl-1-propen in Abhängigkeit vom Anion aufstellen:

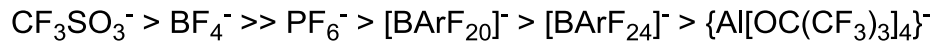


Abbildung 22: Aktivitätsreihe der Anionen

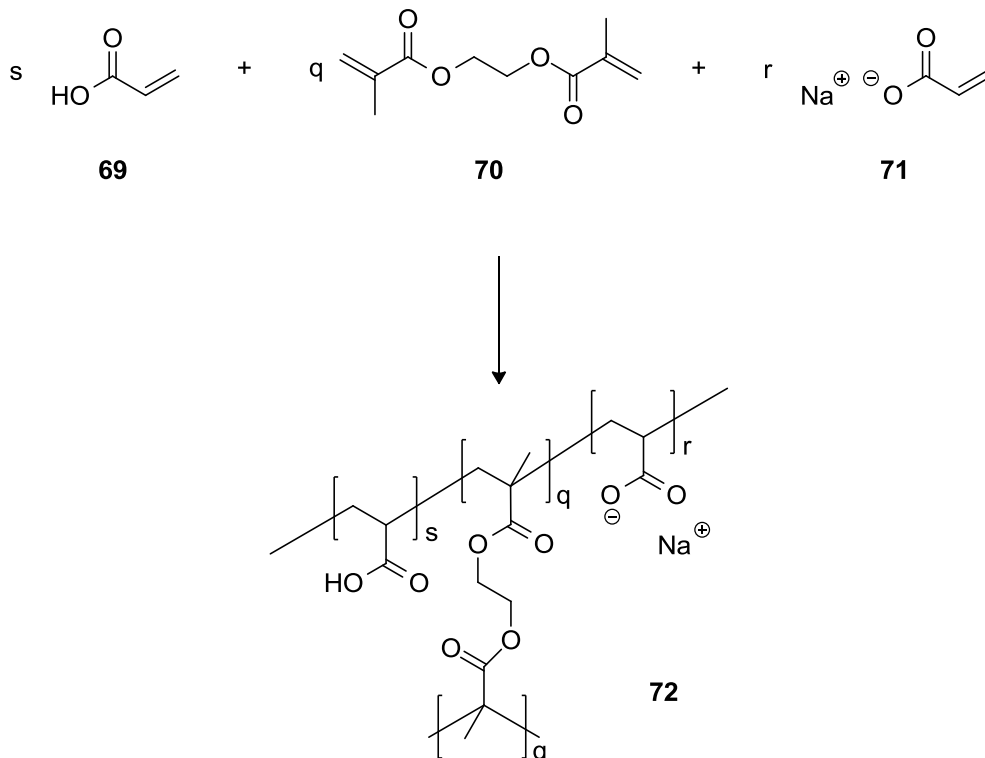
Diese Ergebnisse belegen welche Vorteile schwach koordinierende Anionen gegenüber koordinierenden Anionen haben.

7.2 Superabsorbierende Polymere

Superabsorbierende Polymere sind mittlerweile im Alltag häufig anzutreffen.^[11] Bei Superabsorbentien handelt es sich um Polymere die ein Vielfaches ihres eigenen Gewichtes an einer Flüssigkeit, meist Wasser, aufnehmen können und dieses auch in einem gewissen Druckbereich nicht mehr leicht abgeben. Die bekannteste Anwendung ist ihre Verwendung in Babywindeln oder Damenbinden. Ein großes Problem superabsorbierender Polymere ist ihre meist sehr limitierte Aufnahmefähigkeit der zu absorbierenden Flüssigkeiten. Die meisten bekannten Polymere liefern ihre besten Ergebnisse mit reinem Wasser und haben schon mit salzhaltigen Lösungen ein Problem. Es ist also eine Herausforderung an die Wissenschaft für gewisse Anforderungen das passende superabsorbierende Polymer zu finden.

7.2.1 Superabsorber für wässrige Lösungen

Superabsorber die bereits Wasser aufgesogen haben, nennt man Hydrogele. Worunter man ein immer noch ein mechanisch stabiles System versteht, welches man durch einfache Abtrennung (Filtration über ein Sieb) vom Lösungsmittel erhalten kann.



Schema 16: Allgemeine Synthese und Struktur von Superabsorbentien auf Polyacrylatbasis

Chemisch gesehen handelt es sich bei Superabsorbentpolymeren um Polyelektrolytgele. Das Entscheidende an diesen Polymeren sind die ionischen Gruppen. Diese sorgen dafür, dass das Lösungsmittel über den osmotischen Druck in das Polymer gezogen wird. Hierzu müssen die ionischen Gruppen in dem zu absorbierenden Medium solvatisiert werden. Die einfachsten Vertreter sind hier Polyacrylate, wobei es sich hierbei um Copolymere aus Acrylsäure, Natriumacrylat und einem Vernetzer handelt. Über den Anteil der drei Komponenten lassen sich ein Großteil der gewünschten Eigenschaften einstellen.^[11] Im nicht gequollenen Zustand sind die Ionen im Polymer nicht solvatisiert und werden über elektrostatische Kräfte zusammengehalten und das Polymer ist recht starr. Sobald aber Wasser in das Polymer eintritt, werden die Ionen solvatisiert und die Trennung der Anionen und Kationen im Polymer bewirkt gleichzeitig eine Freilegung von Bereichen innerhalb der Polymerketten die weiteres Lösungsmittel aufnehmen können. Hierdurch wird auch gut deutlich wieso unterschiedliche Lösungsmittel unterschiedlich gut superabsorbiert werden. Manche Lösungsmittel erhalten aufgrund ihrer räumlichen Struktur keinen Zugang in das Polymer. Dadurch, dass während der Solvatisierung eine elektrostatische Abstoßung der einzelnen Polymerketten entsteht, ist eine Quellung möglich. Es liegt dann kein starres Knäuel mehr vor.^[11] Durch die Solvatisierung entsteht neben einem enthalpischen Beitrag durch die Hydratation der Natriumkationen zusätzlich ein osmotischer Druck,^[78] da sich im Polymer eine höhere Ionenkonzentration als außerhalb befindet. Da die Ionen das Polymer nicht verlassen können diffundiert zusätzliches Lösungsmittel ins Polymer um diesen Gradienten auszugleichen, welches das Aufquellen des Polymers zur Folge hat. Weiterhin nimmt durch das Quellen der Polymere die Entropie zu, wobei die Mischungsentropie den größten Anteil hat. Dem entgegen wirken die Quervernetzungen des Polymers, welche nur eine maximale Ausdehnung zulassen.^[13]

7.2.2 Superabsorber für unpolare Lösungsmittel

Nachdem die Superabsorber für wässrige Lösungen seit einiger Zeit bekannt sind, gelang es Sada *et al.* 2007 erstmals einen Superabsorber für unpolare Lösungsmittel herzustellen.^[13, 54]

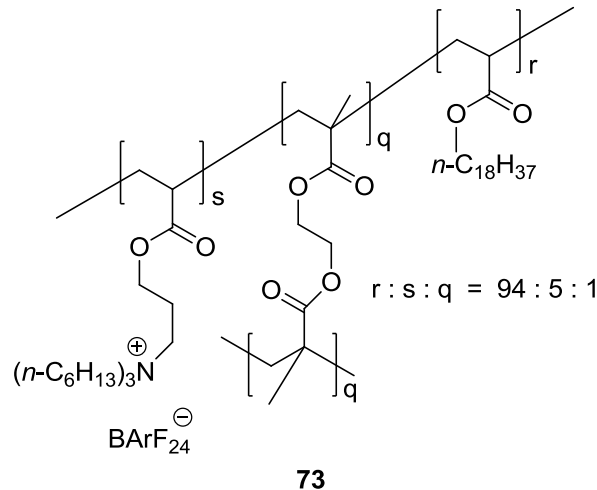


Abbildung 23: Von Sada *et al.* synthetisierter Superabsorber für unpolare Lösungsmittel

Es gibt entscheidende Unterschiede zu den wässrigen Superabsorbent. Zum einen ist das Polymer deutlich unpolarer, damit es mit unpolaren Lösungsmitteln überhaupt interagieren kann. Die Polymerstränge müssen sich mit dem Lösungsmittel vermischen können. Dieses Problem lösten Sada *et al.* durch den Austausch des Monomers Natriumacrylat gegen das unpolare Octadecylacrylat. Bei diesen Polymeren handelt es sich um nicht-ionische Polymere (NGs). Hier besteht die Triebkraft der Quellung lediglich in der Entropieerhöhung die beim Mischen des Polymers mit dem zu absorbierenden Lösungsmittel entsteht. Durch die Lösungstendenz des Polymers in einem Lösungsmittel ähnlicher Polarität strecken sich die Polymerstränge und bieten so dem Lösungsmittel Freiräume. Hierdurch lassen sich Quellfaktoren von 25 für Dichlormethan erreichen. Um einen ausreichenden osmotischen Druck zu erzeugen, ist eine in den unpolaren Lösungsmitteln solvatisierbare Gruppe nötig. Hier wurde ein möglichst lipophiler Salztyp eingesetzt, was zu Elektrolytgelen führt. Als Copolymer wurde ein Acrylat gewählt, welches in der Seitenkette eine Tetraalkylammoniumeinheit mit einem lipophilen Anion trägt. Als lipophiles Anion kam hier [BArF₂₄]⁻ zum Einsatz. Auf diese Art ließen sich Quellfaktoren von bis zu 128 in Dichlormethan erreichen.

7.2.3 Quellverhalten in Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität

Wie schon im vorherigem Kapitel (7.2.2) angedeutet, ist das Quellverhalten der Polymere abhängig von der Lösungsmittelpolarität. Abbildung 24 stellt das Quellverhalten der nicht-ionischen Gele und der Elektrolytgele in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität dar.^[54]

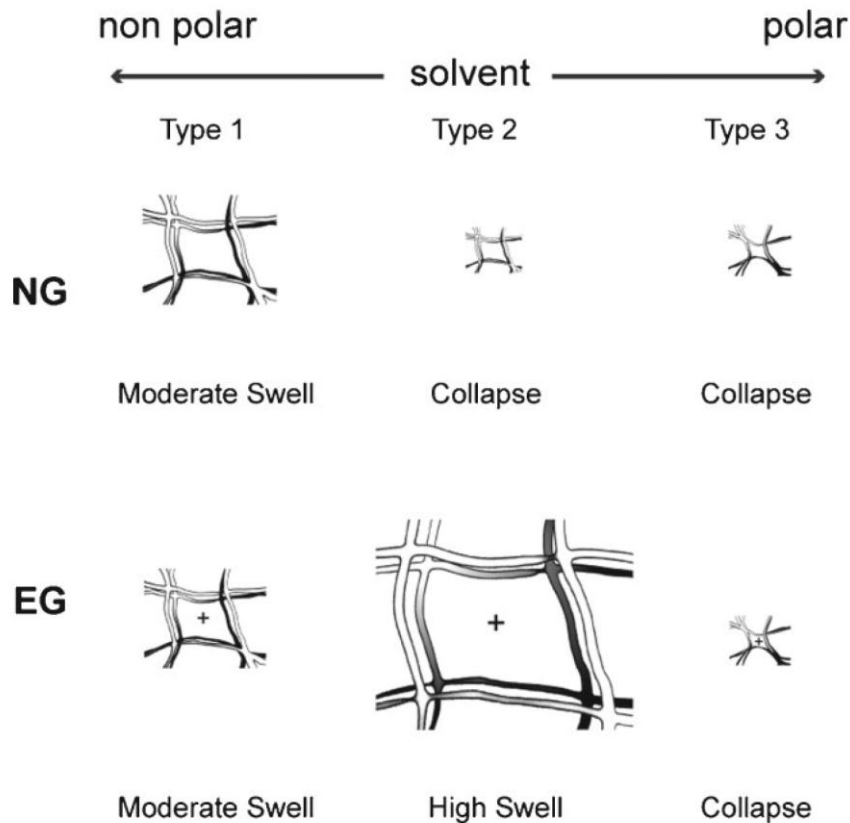


Abbildung 24: Quellverhalten der lipophilen nicht-ionischen Gele und der Elektrolytgele (Graphik der Quelle entnommen)^[54]

In extrem unpolaren Lösungsmitteln ($\epsilon < 3$, z.B.: Alkanen) sind die bisher in Polymeren verwendeten Ionen noch nicht solvatisierbar, so dass kein osmotischer Druck ausgebildet werden kann. Aus diesem Grund kann man lediglich ein moderates Quellen der Polymere aufgrund der Entropieerhöhung beobachten. Dieses ist von der Mischbarkeit des Polymers mit dem eingesetzten Lösungsmittel und von der Größe des jeweiligen Lösungsmittels abhängig. Dieses Verhalten ist für Polymere nicht-ionische Gele und Elektrolytgele gleich.

Tabelle 2: Dielektrizitätskonstanten (ϵ) einiger Lösungsmittel^[79]

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante	Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante
<i>n</i> -Pentan	1,84	Bromoform	4,39
<i>n</i> -Hexan	1,89	1,2-Dibromethan	4,80
Heptane (Mischung)	1,90	Ethylacetat	5,30
<i>n</i> -Octan	1,95	Brombenzol	5,40
<i>n</i> -Nonan	1,97	Chloroform	5,50
<i>n</i> -Decan	1,99	Chlorbenzol	5,62
<i>n</i> -Dodecan	2,02	Tetrahydrofuran	7,58
Cyclohexan	2,02	o-Dichlorbenzol	9,93
1-Hexen	2,05	1,2-Dichlorethan	10,7
Tetrachlorkohlenstoff	2,24	Aceton	20,7
Benzol	2,28	Acetonitril	37,5
Toluol	2,40	Propylencarbonat	64,4
Diethylether	4,34	Wasser	78,4

Bei Lösungsmitteln mittlerer Polarität ($3 < \epsilon < 10$) zeigt sich der entscheidende Unterschied zwischen den nicht-ionischen Gelen und den Elektrolytgelen. Da hier die Ionen des salzhaltigen Polymers solvatisiert werden können entsteht ein osmotischer Druck und die elektrostatische Abstoßung der einzelnen Ketten untereinander führt zu einer Ausweitung des Polymers, welches das extreme Quellen der Elektrolytgele begründet.

Bei polaren Lösungsmitteln zeigen nicht-ionische Gele und Elektrolytgele wieder ein ähnliches Verhalten. In beiden Fällen ist das Polymer zu lipophil um das Lösungsmittel in das Innere des Polymers zu lassen. Der entscheidende Faktor ist hier die Mischbarkeit des Polymers mit dem Lösungsmittel. Ist diese nicht mehr gegeben, so kollabiert das Polymer und schließt das Lösungsmittel aus.^[54]

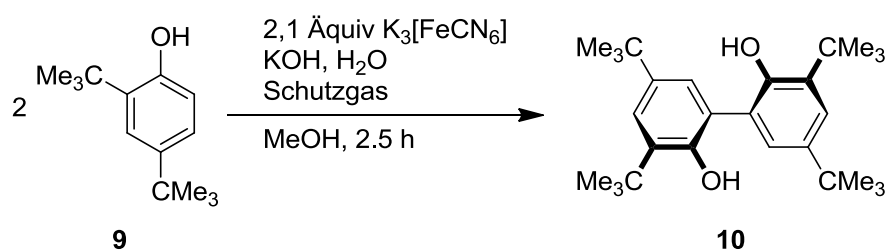
Tabelle 3: Von Sada *et al.* bei Raumtemperatur bestimmte Quellfaktoren vom Polymer **73** unter Verwendung von $[\text{BArF}_{24}]^-$ als lipophiles Anion im Vergleich zum Polymer **158** ^[13]

NG18 (158)	EG18 (73)	Lösungsmittel
0,8	2,5	DMSO
0,3	0,7	DMF
0,2	0,2	Acetonitril
0,1	0,3	Methanol
0,4	1,5	Butyronitril
0,4	0,8	Aceton
1,8	4,5	Cyclohexanon
0,8	0,7	1-hexanol
25	128	Dichlormethan
23	122	Tetrahydrofuran
0,4	1,3	Ethylacetat
35	70	Chlorbenzol
49	99	Chloroform
25	24	Toluol
41	43	Tetrachlorkohlenstoff
11	12	<i>n</i> -Hexan

7.3 Vorarbeiten zum Thema lipophile Anionen

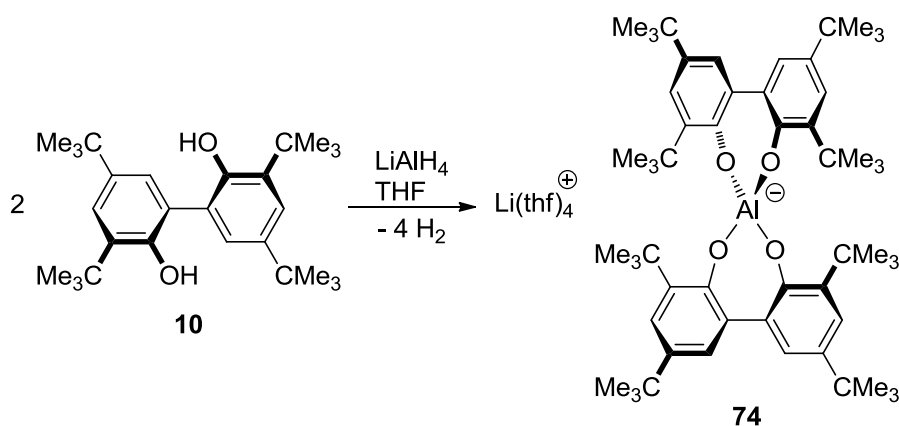
7.3.1 Vorarbeiten für die Synthese von Altebatsalzen

Im Rahmen eines Forschungspraktikums von Karin Schmid ist es im Arbeitskreis Straub das erste Mal gelungen das literaturbekannte Biphenol **10** zu synthetisieren (siehe Schema 17).^[80] Da die Reaktion unter Schutzgas verlief und nur isolierte Ausbeuten von maximal 20 % erreicht werden konnten und es zusätzlich noch Probleme beim Scale-up gab, bestand bei dieser Reaktion noch ein deutlicher Optimierungsbedarf. Aber durch die so gewonnene Substanz war es möglich erste Syntheseversuche zum Altebat durchzuführen. Des Weiteren stellt die Umkristallisation aus Essigsäure, wie erstmals von Müller *et al.*^[80] durchgeführt, eine gute Möglichkeit zur Aufreinigung von großen Mengen an Biphenol **10** dar.



Schema 17: Erste Synthese des Biphenols **10** im Arbeitskreis Straub^[81]

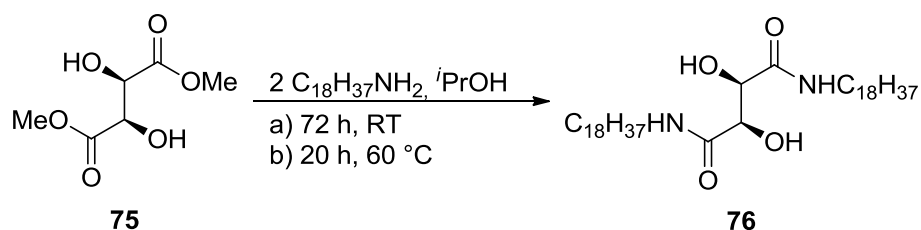
Weiterhin gelang es das $Li(thf)_4$ -Altebat **74** nach Schema 18 herzustellen und auf seine Eigenschaften zu untersuchen. Bei den untersuchten Eigenschaften wurde festgestellt, dass das $Li(thf)_4$ -Altebat **74** sich im sauren wässrigen Milieu innerhalb von weniger als 80 Minuten vollständig zersetzt, während es sich im basischen wässrigen Milieu nur innerhalb von 41 Stunden zu 73 % zersetzt. Im Neutralen wässrigem Milieu zersetzt es sich im Gegensatz hierzu deutlich langsamer. Hier ergaben die Messungen, dass nach 21 Stunden lediglich 21 % Zersetzung zu beobachten war.



Schema 18: Erste Synthese des $Li(thf)_4$ -Altebat **74**

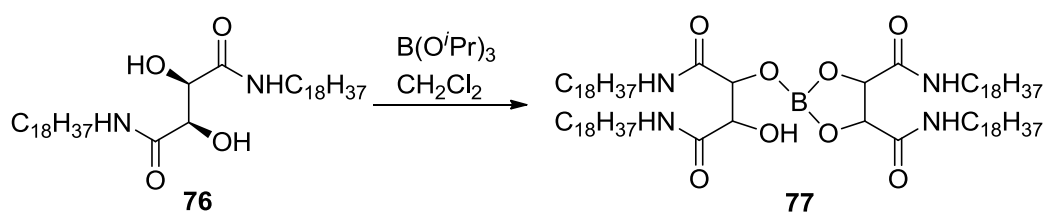
7.3.2 Vorarbeiten für die Synthese der Boratester

Zur Synthese von lipophilen Boratester-Anionen auf Basis nachwachsender Rohstoffe wurden von J. Wagner wertvolle Grundlagen im Rahmen seiner Diplomarbeit gelegt.^[82] In seiner Arbeit stellte er fest, dass sich als Liganden für ein Boratester-Anion Amide der Weinsäure am besten eignen. Zusätzlich entwickelte er eine Methode um diese Liganden im Multi-Gramm-Maßstab elementaranalysenrein herzustellen. Die abschließende Synthese des gesuchten Anions konnte im zeitlichen Rahmen nicht mehr eindeutig nachweisbar durchgeführt werden.



Schema 19: Synthese des Diamid der Weinsäure *N,N*-Dioctadecyl-(2*R*,3*R*)-tartratediamid

Das größte Problem, welches bei der Synthese des Boratester-Anions aufgetaucht, war die geringe Löslichkeit bei Raumtemperatur. Dies führte dazu, dass die NMR-Spektren zusätzlich zu dem ungünstigen Verhältnis von über 144 Protonen im Alkylbereich zusätzlich eine schlechte Auflösung zeigten. Eine Umsetzung zu dem gewünschten Anion ließ sich nur vermuten, aber nicht eindeutig belegen. Im Rahmen dieser Doktorarbeit sollten diese Arbeiten zu Ende geführt werden um die Eigenschaften des gewünschten Anions untersuchen zu können.



Schema 20: Nicht eindeutig nachweisbare Umsetzung des Tartratediamids **76** mit Borsäuretriisopropylester von J. Wagner

8 Diskussion und Ergebnisse

8.1 Quantenchemische Betrachtungen

Bei der Planung und der Einschätzung synthetischer Problemen stehen einem modernen Syntheschemiker eine Vielzahl von Hilfsmitteln zur Verfügung. Neben der ausführlichen Literatursichtung und dem täglichen wissenschaftlichen Austausch ist seit einiger Zeit die *in silico*-Untersuchung des Problems hinzugekommen. Es gibt eine ganze Bandbreite von Programmen und Modellen die heutzutage kommerziell oder als Freeware verfügbar sind.^[83] Der große Vorteil dieser Untersuchungen liegt darin, dass unnötige aufwändige Synthesen vermieden werden können, sofern man sich vorab einen Überblick über Strukturen und thermodynamische Begebenheiten verschafft.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten vor allem 3D-Strukturen und elektronische Eigenschaften, wie Natural Bond Charges durch den Einsatz von Kraftfeld- und DFT-Rechnungen vorhergesagt werden. Es sollten mit Hilfe dieser Berechnungen drei zentrale Fragen beantwortet werden:

- In Welcher Konfiguration liegen die synthetisierten Anionen vor?
- Wie gut ist die sterische Abschirmung der zentralen reaktiven Positionen im Anion?
- Wie sind die Ladungsverteilung (Natural Bond Charges) in bekannten und geplanten Anionen?

8.1.1 Bestimmung der Konfiguration vom Altebat 1⁻ und Bortebat 2⁻

Potentiell können zwei der zentralen Anionen in dieser Arbeit in zwei möglichen Konfigurationen vorliegen, von den beiden möglichen Konfigurationen die D₂-Konfiguration chiral ist und die S₄ nicht. Bei S₄-symmetrischen Struktur handelt es sich bezogen auf das innere Racemat der beiden atropisomeren Biphenole **10** um eine meso-Struktur. Hier sind die zentralen Atome besser abgeschirmt als bei der D₂-Struktur (siehe Abbildung 25), welches zu einer höheren kinetischen Stabilität gegen eine Hydrolyse führen sollte.

Der Vorteil einer D₂-Symmetrie läge in der Möglichkeit, den Einfluss des chiralen Anions in einer asymmetrischen Synthese testen zu können. Hierbei wäre vor allem die leichte Zugänglichkeit des Anions ein enormer Vorteil.

Der Vorteil beider Systeme liegt in den übersichtlicheren NMR-Spektren, da man nur $\frac{1}{4}$ der zu erwartenden Signale erhalten würde. Da lipophile Anionen auch als Zuschaueranionen für metallorganische Katalysatoren in der Mechanismusaufklärung eingesetzt werden sollen, ist es für NMR-spektroskopische Untersuchungen von Vorteil, wenn die Signale der Kationen nicht durch Signale der Anionen verdeckt werden.

Zur Untersuchung der Konfigurationen sollten die SCF-Energie der beiden Strukturen miteinander verglichen werden. Um ein möglichst genaues Ergebnis zu erlangen, sollte mit einem großem Basis auf einem allgemein anerkannten Funktional gearbeitet werden.^[83] Hierzu wurde mit DFT-Rechnungen auf dem Niveau B3LYP/LACV3P**++//BP86/LACVP** gearbeitet.

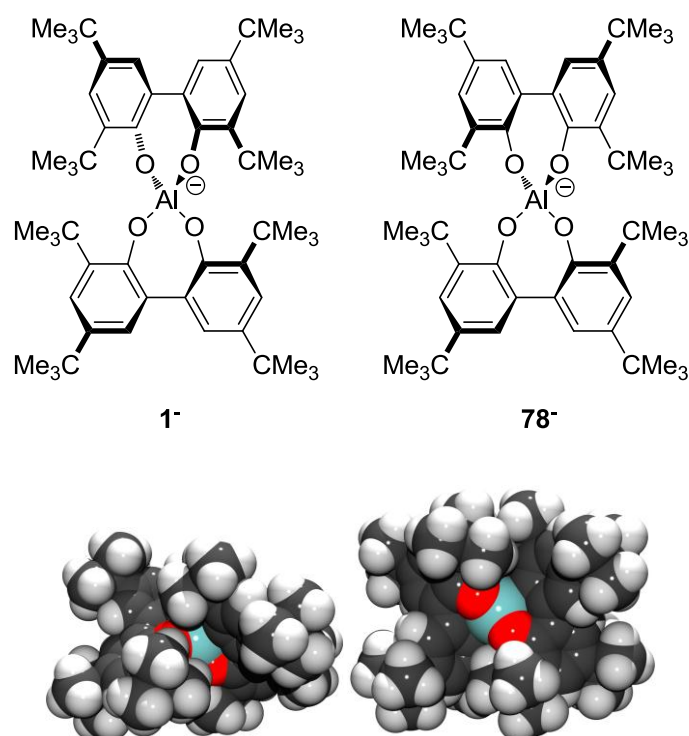


Abbildung 25: Links das Altebat-Anion **1⁻** in S₄-Konfiguration; Rechts das Altebat-Anion **78⁻** in D₂-Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodellardarstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue

Es zeigte sich, dass die S₄ Struktur um 18,8 kJ/mol günstiger ist als die D₂-Struktur. Dieses liegt in der zunehmenden sterischen Abstoßung zwischen den *tert*-butyl-Gruppen in der D₂-Struktur (siehe Abbildung 25) begründet. Bei allen in Folge dieser Rechnungen erhaltenen Röntgenstrukturen (siehe Kapitel 14.4) lag das Anion ebenfalls in der S₄-Konfiguration vor.

Des Weiteren sieht man aus diesen beiden Strukturen, dass das reaktive Zentrum in S_4 -Konfiguration besser gegen einen Angriff eines Nucleophils am Aluminium und gegen den Angriff eines Elektrophils am Sauerstoff abgeschirmt ist. Trotzdem lässt sich aus dieser Struktur ableiten, dass das Anion empfindlich gegenüber kleinen Elektrophilen und Nucleophilen sein sollte. Die Stabilität der Altebat-Verbindungen wird genauer in Kapitel 8.2.2.2 diskutiert.

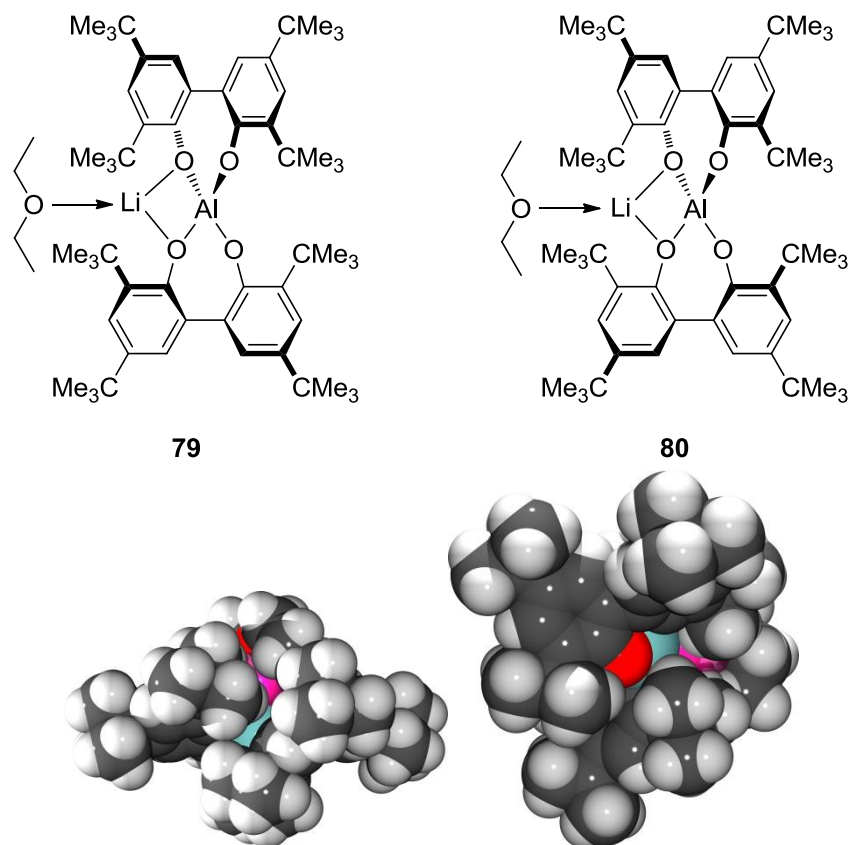


Abbildung 26: Links das Li(OEt₂)-Altebat **79** in D_2 -Konfiguration; Rechts das Li(OEt₂)-Altebat **80** in S_4 -Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodell-Darstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue

Aus der besseren Abschirmung der S_4 -Konfiguration des Altebats **1⁻** resultiert auch, dass sobald ein Elektrophil, welches kein Proton ist, an die zentralen Sauerstoffatome koordiniert, die D_2 -artige Grundstruktur des Anions günstiger ist. So schlagen die 18,8 kJ/mol welche die S_4 -Konfiguration des Anions günstiger ist als die entsprechende D_2 -Konfiguration in 15,8 kJ/mol um, welche nach der Koordination eines Lithiumkations die lokale D_2 -Symmetrie günstiger ist. Dies lässt sich nach Betrachtung der Kalottenmodell-Darstellungen in Abbildung 26 verstehen. So können sich in der linken Struktur die *tert*-Butyl-Gruppen besser aus dem Weg gehen und schirmen zusätzlich die zentralen Atome besser ab. Bei der S_4 -artigen Struktur können sich die *tert*-Butyl-Gruppen nicht aus dem Weg gehen und erzeugen dadurch einen erhöhten sterischen Druck.

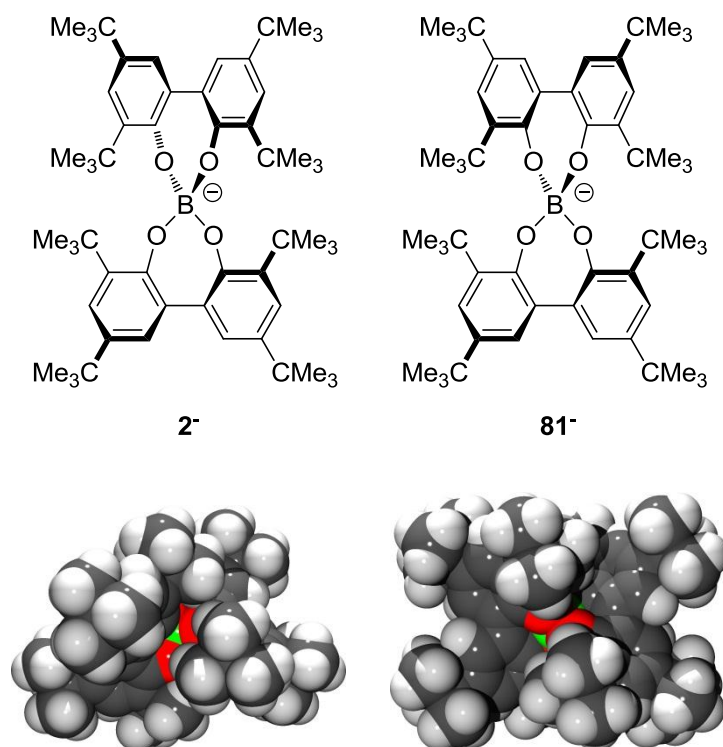
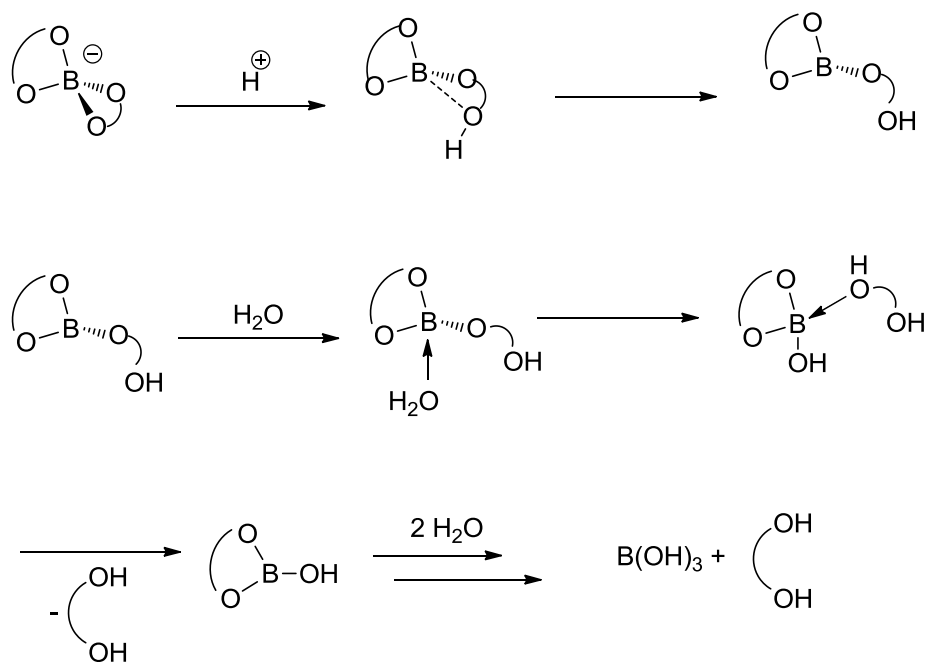


Abbildung 27: Links das Bortebat-Anion 2^- in S_4 -Konfiguration; Rechts das Bortebat-Anion 81^- in D_2 -Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodell-darstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Bor: Grün

Beim Bortebat 2^- , dem borhaltigen Analogon des Altebat 1^- , stellt sich die gleiche Frage bezüglich der Konfiguration. Hierzu wurde das gleiche Niveau B3LYP/LACV3P**++//BP86/LACVP** verwendet. Der Energieunterschied der D_2 - zur S_4 -Konfiguration beträgt hier 46.3 kJ/mol.^[84] Der höhere Energieunterschied zwischen den beiden Konfigurationen lässt sich durch die Größe des Boratoms und den kürzeren Bindungslängen (Mittlere Bindungslängen: Al-O: 1.73 Å, B-O: 1.46 Å) zum Sauerstoff erklären. Hierdurch rücken die *tert*-Butyl-Gruppen der beiden Biphenole **10** im Anion in der D_2 -Konfiguration noch näher zusammen und erzeugen so eine größere sterische Abstoßung. Anhand der Abbildung 27 kann man erkennen, dass das Borzentralatom im Bortebat 2^- besser abgeschirmt ist als das Aluminiumatom im Altebat 1^- (vgl. Abbildung 25). Hieraus lässt sich vermuten, dass das Bortebat 2^- gegenüber nukleophilen Angriffen weniger anfällig ist. Zusätzlich zerfallen Boratkomplexe nicht über einen Assoziativ-Dissoziativen Mechanismus (siehe Schema 21) sondern über einen Dissoziativ-Assoziativen Mechanismus, welches einen Angriff durch Nukleophile (z.B. im basischen Milieu) deutlich unwahrscheinlicher macht. Weiteres wird im Kapitel 8.2.2.2.1 und 8.2.3.1 diskutiert.



Schema 21: Postulierter Hydrolysemechanis des Bortebats $\mathbf{2}^-$ im wässrigen sauren Milieu durch einen dissoziativ-assoziativen Mechanismus

8.1.2 Berechnung der Partialladungen in lipophilen Anionen

Bei schwach koordinierenden Anionen ist einer der zentralen Punkte, dass möglichst nur eine einfache negative Ladung über einen möglichst großen Raum verteilt wird (vgl. Kapitel 7.1.1.1). Um einen Eindruck über eine Ladungsverteilung zu bekommen, besteht die Möglichkeit über eine NBO-Rechnung die Natural Bond Charges (NBCs) zu bestimmen. Hierbei handelt es sich um keine messbare Größe sondern um ein Model um die Ladungsverteilung in einem Molekül zu beschreiben. Es werden lediglich fiktive Ladungen für jedes zu untersuchende Atom bestimmt.

Hier werden exemplarisch die Ergebnisse für das Anion $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$ diskutiert. Die meisten fluorierten schwach koordinierenden Anionen weisen ähnliche Eigenschaften auf. Die berechneten NBC-Daten von $[\text{BArF}_{20}]^-$, $[\text{BArF}_{24}]^-$, $\text{B}(\text{CN})_4^-$ und $\text{B}(\text{CF}_3)_4^-$ sind graphisch in Kapitel 14.5.1 zu finden.

Bestimmt man die NBCs von dem von Krossing *et al.* synthetisierten Anion,^[47] so stellt man fest, dass die negative Ladung des Anions auf die vier Sauerstoffatome und auf die 36 Fluoratome verteilt wird (siehe Abbildung 28). Demnach ist das Ziel, der maximalen Ladungsverteilung sehr gut realisiert. Aber man erkennt gleichzeitig, dass dieser „Teflonball“ an der Oberfläche aufgrund der Fluoratome eine erhöhte negative Partialladung und damit eine erhöhte Elektronendichte besitzt. Dies hat zur Folge, dass dieses fluorophile Anion eine sehr geringe Tendenz zum Koordinieren an Kationen oder elektropositive Positionen besitzt.

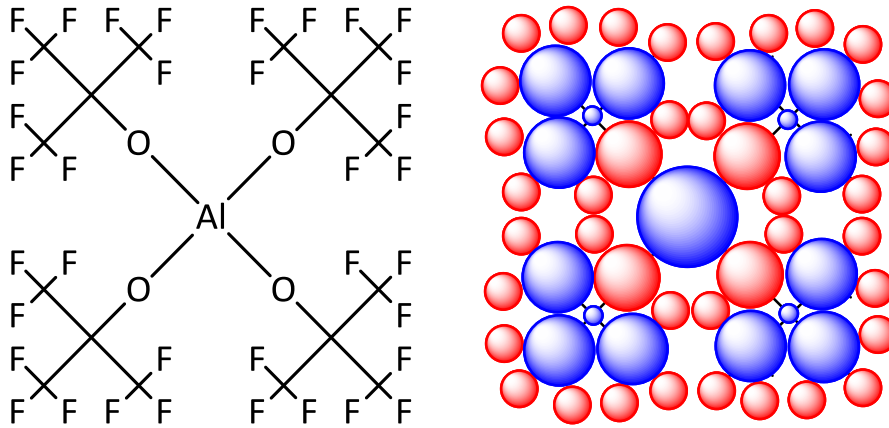


Abbildung 28: Links eine abstrakte Lewisformel vom $\{\text{Al}[\text{OC}(\text{CF}_3)_3]_4\}^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung^[85]

Im Vergleich dazu gibt es bei dem Altebat-Anion **1**⁻ einige gravierende Unterschiede. Zum einen wird ein Großteil der negativen Ladung einzig auf die vier Sauerstoffatome verteilt. Diese werden von acht *tert*-Butyl-Gruppen abgeschirmt. An der Oberfläche des Anions befinden sich nur Wasserstoffatome, was dazu führt, dass die Oberfläche positiv polarisiert (siehe Abbildung 29) ist und die negative Ladung maskiert wird. Dadurch erhält man ein sehr lipophiles Anion. Man kann das Altebat **1**⁻ in Analogie zum Teflonball als Wachsball bezeichnen.

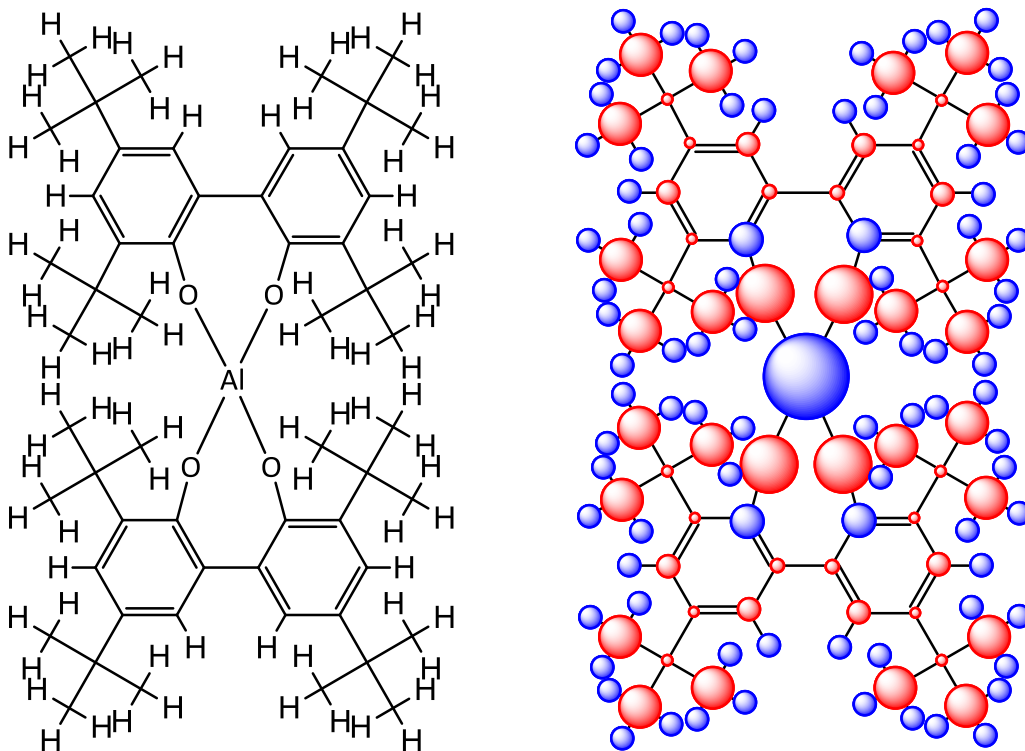
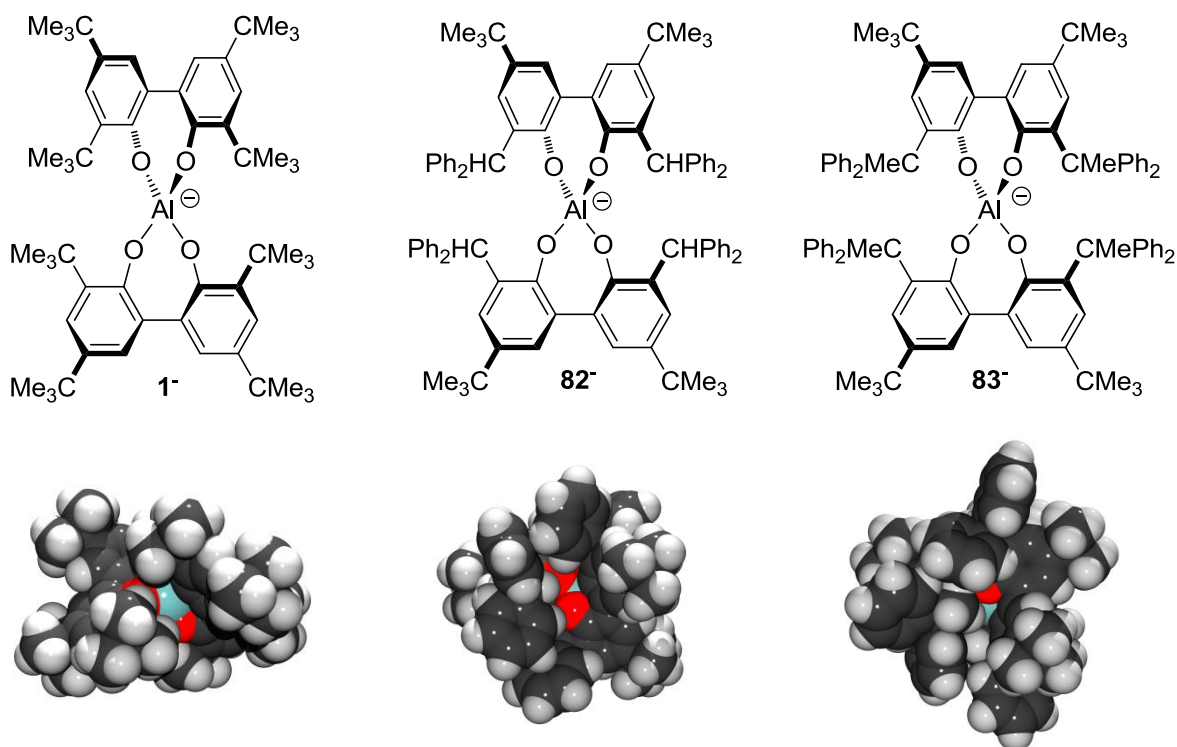
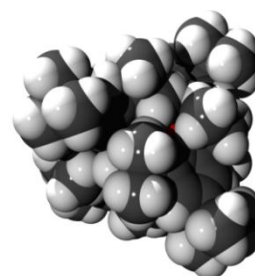
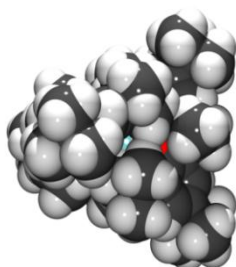
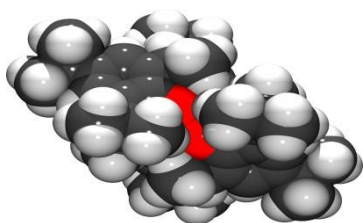
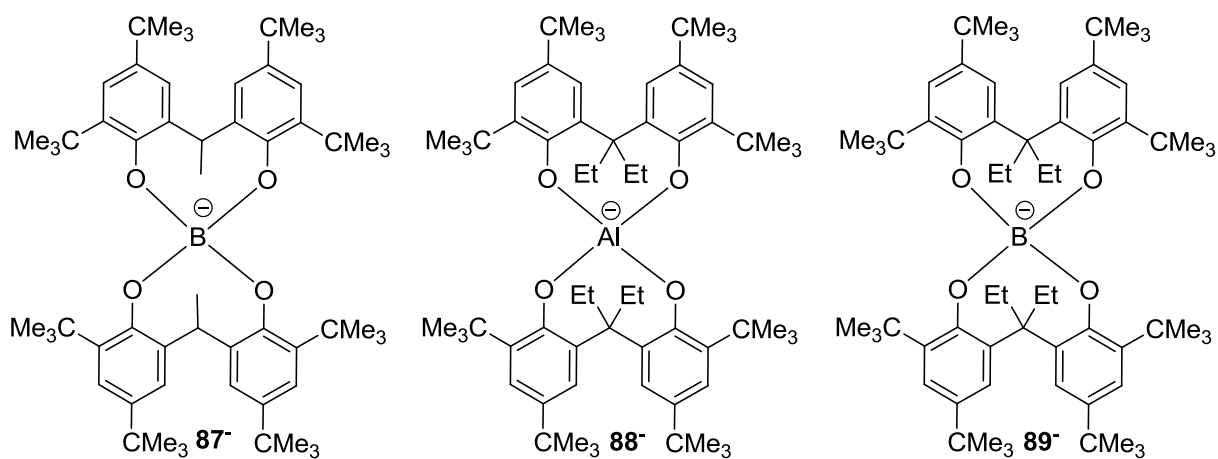
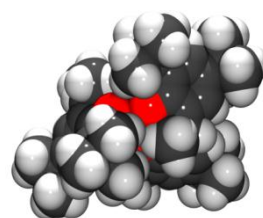
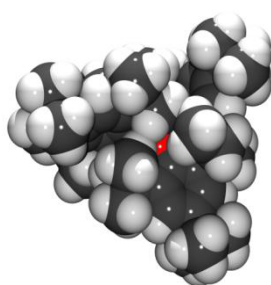
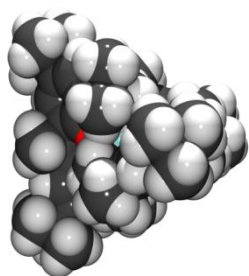
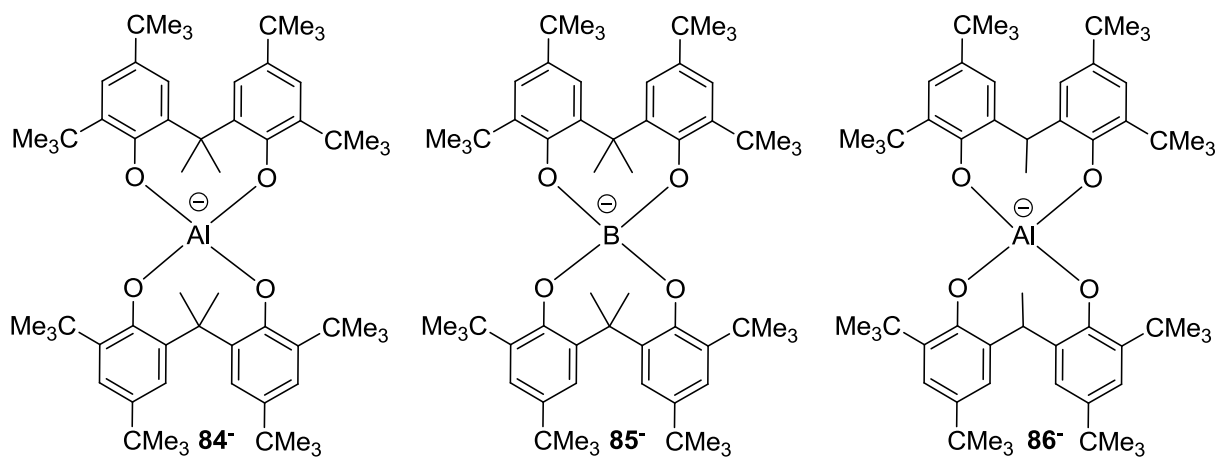


Abbildung 29: Links eine abstrakte Lewisformel vom Altebat **1**⁻; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung^[85]

8.1.3 Bestimmung der sterischen Abschirmung der zentralen und reaktiven Positionen in lipophilen Anionen

Das in dieser Arbeit beschriebene Konzept zu einem halogenfreien, lipophilen, möglichst schwach koordinierenden Anion beruht unter anderem darauf, ein Anion auf Borat- oder Aluminat-Basis zu finden, welches vier Sauerstoffligandenatome in direkter Nachbarschaft besitzt. Dieses Anion soll sich möglichst leicht herstellen lassen. Weiterhin soll durch die Verwendung von unpolaren Seitenketten die Lipophilie des Anions erhöht werden. Hierbei müssen das Zentralatom und die Sauerstoffatome durch sterische Abschirmung vor Angriffen von Elektrophilen und Nucleophilen geschützt werden. Zunächst wurden quantenchemische Betrachtungen durchgeführt um eine geeignete Vorauswahl treffen zu können und den Syntheseaufwand so gering wie möglich zu halten. Da in den verfügbaren Kraftfeldern Aluminium nicht implementiert ist wurde im Rahmen zweier Summer Schools in Zusammenarbeit mit P.-O. Norrby am mm3-Kraftfeld auf Basis von Röntgenstrukturen Modifikationen vorgenommen, so dass sich Aluminate mit der Struktur Al-O-Csp²-Kohlenstoff untersuchen lassen. Es wurde mit dem modifizierten mm3-Kraftfeld eine Konformationsanalyse mit 10.000 Schritten durchgeführt. Die Strukturen mit der besten Abschirmung der reaktiven Zentren sind in Abbildung 30 mit Lewisformel und der räumlichen Darstellung aufgeführt. Es wurde immer der Blickwinkel gewählt, der die größtmögliche Öffnung für Elektrophile oder Nucleophile zum AlO₄-Kern darstellt.





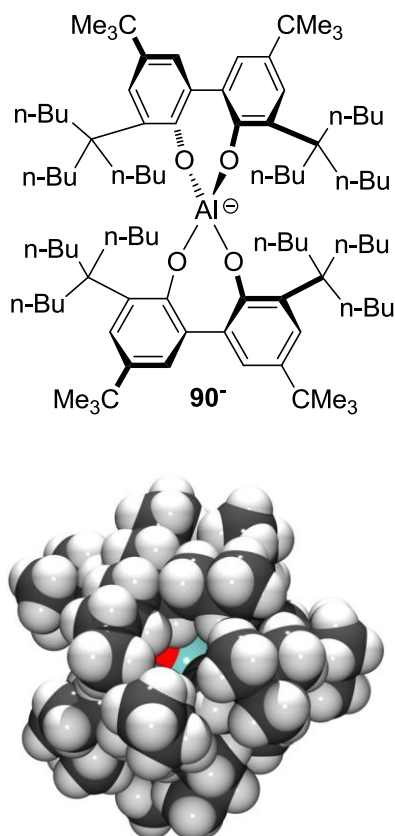


Abbildung 30: Oben jeweils die Lewisformel der darunter dargestellten Struktur; Unten die energetisch günstigste Struktur nach Konformationsanalyse mit einem OPLS2005- oder einem modifiziertem mm3-Kraftfeld^[86]

Die Suche nach weiteren Kandidatensystemen basiert auf der Struktur des Altebats **1**⁻. Hier konnten einige Eigenschaften eines schwach koordinierenden Anions bereits nachgewiesen werden, da sich dieses Anion aber nur als bedingt hydrolysestabil erwies (siehe Kapitel 8.2.2.2), sollte durch stärkere Abschirmung der reaktiven Zentren die kinetische Hydrolysestabilität erhöht werden. Der erste Ansatz war die Erhöhung des sterischen Anspruchs der *tert*-Butyl-Gruppe in *ortho*-Position zum Sauerstoff. Hier sollte der Austausch der *tert*-Butyl-Gruppe durch eine Benzhydryl **82**⁻, oder durch 1,1-Diphenylethan **83**⁻ eine erhöhte Stabilität liefern. Bereits in der Bachelorarbeit von V. Berg^[87] konnte gezeigt werden, dass schon das System **82**⁻, mit dem geringerem sterischen Aufwand sich nicht herstellen ließ, so dass dieser Ansatz verworfen wurde. Durch die Bachelorarbeit von A. Kretzschmar^[88] konnte gezeigt werden, dass auch die Synthese des 2-(*tert*-Butyl)-4-(5-butylnonan-5-yl)phenol nicht trivial zugänglich ist und somit mit preiswerten Methoden das nötige Biphenol für das Anion nicht zugänglich ist. Aus diesem Grunde wurde die Erhöhung des sterischen Anspruchs an der *ortho*-Position zum Sauerstoff verworfen.

Aufgrund der in Abbildung 30 dargestellten Ergebnisse eröffnet sich die Möglichkeit über die Verwendung von Bisphenolen (siehe Verbindungen **84**⁻-**90**⁻) anstelle der bisher verwendeten Biphenole (siehe Verbindungen **1**⁻, **82**⁻, **83**⁻, **90**⁻) eine erhöhte Abschirmung am Metallzentrum zu

erreichen. Hier konnten erste Ergebnisse bereits durch die Bachelorarbeit von A. Kretzschmar^[88] erzielt werden, der einige Derivate des Anions **86**⁻ herstellen konnte und in Untersuchungen zu der Hydrolysestabilität feststellen konnte, dass sich diese Verbindungen in einem Wasser/THF-Gemisch nicht zersetzen. Im Rahmen dieser Arbeit ist es weiterhin gelungen das Anion **85**⁻ herzustellen und nachzuweisen, dass eine Herstellung des Anions **86**⁻ nicht möglich ist.

Abschließend lässt sich zum Kapitel 8.1 Quantenchemische Betrachtungen sagen, dass sich durch *in silico*-Untersuchungen eine Vielzahl von Informationen zum Verständnis der hergestellten Systeme erlangen lassen und es gleichzeitig möglich ist, eine Vielzahl von Ideen in einem kurzem Zeitraum zu untersuchen.

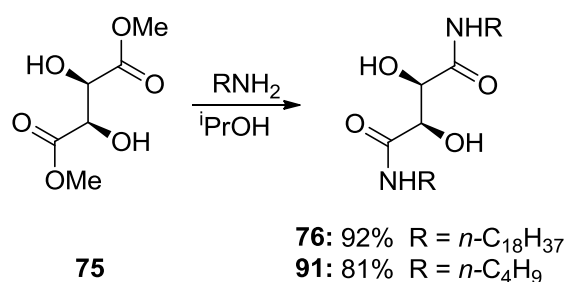
8.2 Diskussion der Synthesen

8.2.1 Synthesen und Reaktionen der Boratester-Anionen auf Basis von Tartratdiamiden

Da die von J. Wagner synthetisierte Verbindung **78** eine nicht zu interpretierbare Analytik lieferte. Dies lag an der schlechten Löslichkeit, welche sich selbst bei höheren Temperaturen nicht merklich besserte. Auf diese Weise war es schwer genaue Aussagen über die erhaltene Substanz zu treffen.^[82] Aus diesem Grund wurde ein Referenzsystem auf Basis von *n*-butyl anstelle von *n*-Octadecyl-Seitenketten hergestellt. Diese sollten eine bei Raumtemperatur deutlich erhöhte Löslichkeit in preiswerten NMR-Lösungsmitteln haben. Dadurch sollte es möglich sein, die Reaktionen des (2*R*, 3*R*)-*N,N'*-Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamids und der daraus entstehenden Anionen besser zu verstehen.

8.2.1.1 Synthese der Tartratdiamide

Die Synthese der Tartratdiamide erfolgte analog der Synthesevorschrift von J. Wagner. Durch Einsatz eines deutlichen Überschusses an Amin (10 Äquivalente) bei gleichzeitiger Erhöhung der Reaktionszeit von einem auf sechs Tage konnte unter Rückflussbedingungen in Isopropanol die Ausbeute beim (2*R*, 3*R*)-*N,N'*-Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid von 30 % auf 81 % gesteigert werden. Nach einfachem Waschen mit heißem Isopropanol lässt sich das Produkt in elementaranalysenreinem Zustand erhalten.



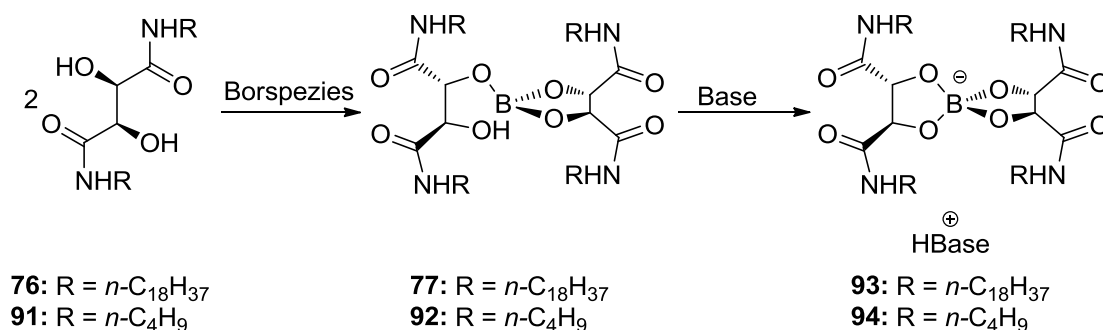
Schema 22: Synthese der Tartratdiamide **76** und **91**

Da das Produkt aus der Reaktionslösung ausfällt, kann im Sinne der „Green Chemistry“ das überschüssige Amin leicht wiedergewonnen werden. Hier besteht die Möglichkeit, die Reaktion in einem Kreislauf zu fahren und auf diese Weise auch, bezogen auf das Amin, eine maximale Ausbeute zu erlangen.

Die Reaktion des *n*-Butylamins mit dem Dimethyltartrat zum Butandisäurediamid **76** lieferte nach 7 Tagen unter vergleichbaren Bedingungen eine Ausbeute von 92 %. Hier lässt sich durch Umkristallisieren aus Isopropanol und anschließendem Waschen mit *n*-Pentan elementaranalysenreines Produkt erhalten. Durch Messung des Drehwinkels wurde nachgewiesen, dass das R-konfigurierte Produkt erhalten wurde. Des Weiteren war eine vollständige Charakterisierung möglich, welche unter anderem Referenz-NMR-Spektren für die weiteren Synthesen lieferte. Diese beiden Analysemöglichkeiten bestanden beim Octadecylderivat **91** aufgrund der schlechten Löslichkeit nicht.

8.2.1.2 Synthese der Boratester-Anionen aus Tartratsdiamiden

Die Synthese der Boratester-Anionen aus den Tartratsdiamiden verläuft im Regelfall über zwei Stufen. In der ersten Stufe wird eine Borspezies mit Weinsäurederivaten umgesetzt und es wird eine Neutralspezies vom Typ **77** oder **92** erhalten. Diese kann in einem zweiten Schritt mit einer großen Bandbreite an Basen umgesetzt werden und man erhält das gewünschte Anion mit der protonierten Base als Kation. Auf diese Weise besteht ein breites Spektrum an Salzen, die hergestellt werden können.



Schema 23: Allgemeine Umsetzung der Tartratsdiamide zu den gewünschten Boratester-Anionen

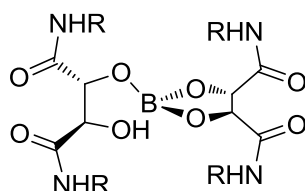
Bei der Synthese der Verbindung **92** wurden zwei unterschiedliche Borreagenzien getestet. Zum einen die von J. Wagner verwendete Methode bei der mittels Borsäuretriisopropylester eine Umsetzung zur gewünschten Neutralspezies mit anschließender Umsetzung zum Anion stattfindet. Zum anderen die von Llewellyn et al verwendete Methode unter Einsatz von Monobromborandimethylsulfid als Borquelle.^[89] Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle Synthesen erst an dem entsprechendem *n*-Butylderivat als Testsystem durchgeführt und analysiert, bevor das erhaltene Wissen auf das *n*-Octadecylderivat angewandt wurde.

Es zeigte sich, dass sich mit dem Einsatz von Borsäuretriisopropylester kein vollständiger Umsatz erzielen lässt (siehe Tabelle 4). Des Weiteren ist es nur in einem Fall gelungen eine Aufarbeitung zu finden, mit welcher sich hier eine vollständige Aufreinigung des gewünschten Produktes erreichen lässt. Aus diesem Grund und den gleichzeitig mit anderen Borspezies erhaltenen Ergebnissen wurde dieser Syntheseansatz nicht weiter verfolgt.

Tabelle 4: Basen und Reaktionsbedingungen für die Reaktion von Ligand **91** und Borsäuretriisopropylester in Toluol (Umsatz nach $^1\text{H-NMR}$)

Base (Äquivalente/ $\text{B}(\text{O}^i\text{Pr})_3$)	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Triethylamin (7.22)	72 h bei 70 °C	64 % Umsatz, keine Isolierung
NaH (1.10)	Schutzgas, 72 h bei 70 °C, Dibenzo-18-Krone-6	67 % Produkt
DBU (10.00)	Schutzgas, 72 h bei 70 °C	Umsatz nicht bestimmbar

Im Gegensatz zu der Umsetzung von Borsäuretriisopropylester mit dem (2*R*, 3*R*)-*N,N'*-Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid verläuft die entsprechende Umsetzung mit dem Monobromborandimethylsulfid quantitativ zur entsprechenden Borsäure **92**.



77: nicht isoliert R = $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$
92: 96% R = $n\text{-C}_4\text{H}_9$

Abbildung 31: Durch Monobromborandimethylsulfid hergestellte Borsäure **77** und **92**

Die Borsäuren **77** und **92** lassen sich durch Deprotonierung durch eine Base in die entsprechenden Salze überführen. Aufgrund der von Borsäure **92** erhaltenen Ergebnisse wurde die Borsäure **77** nicht isoliert sondern direkt zu den gewünschten Salzen umgesetzt. Hierbei ist besonders das Silber(I)-salz von besonderem Interesse, da dieses für das Einführen von Anionen in ein System durch Salzmetathesen sehr gut geeignet ist.^[1a]

Die Umsetzung mit der Base findet anschließend in Acetonitril statt. Das Fortschreiten der Reaktion lässt sich durch einen Farbumschlag beobachten. So schlägt die Farbe bei der Synthese von **167** von Orange nach blassgelb um, während bei der Synthese von **97** die Farbe von Orange nach Grau umschlägt. Eine Synthese des entsprechenden Kaliumsalzes ist aufgrund der schlechten Löslichkeit von Kaliumcarbonat in Acetonitril nicht möglich (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Umsetzung der Borsäure **92** mit unterschiedlichen Basen

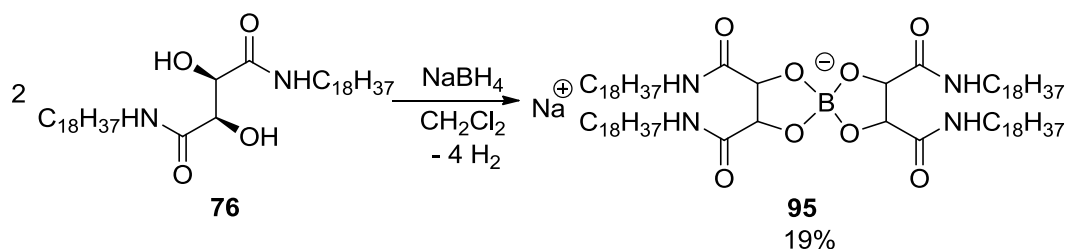
Base	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
Triethylamin	2 h bei RT	73 % Ausbeute
Ag ₂ CO ₃	20 min bei RT	90 % Ausbeute
K ₂ CO ₃	30 min bei RT	keine Reaktion

Die Herstellung der Silber(I)- und Triethylammoniumsalze vom längerkettigen Boratester-Anion **96** und **169** verläuft analog dem Referenzsystem über Monobromborandimethylsulfid als Borquelle. Auch hier konnten Ausbeuten bis zu 98 % an Reinprodukt erhalten werden (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Umsetzung der Borsäure **77** mit unterschiedlichen Basen

verwendete Base	Reaktionsbedingungen	Ausbeute
Triethylamin	3 h bei 90 °C unter Rückfluss, dann 4 Tage bei RT rühren	98 %
Ag ₂ CO ₃	24 h bei 65 °C	63 %

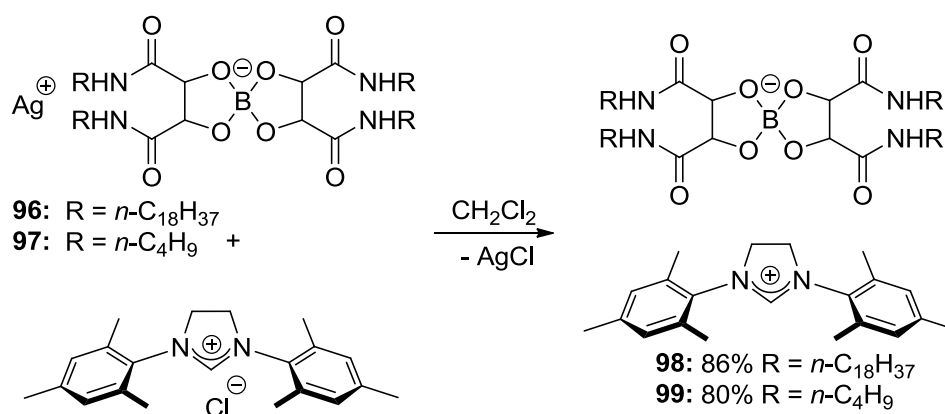
Einzig das Natriumbis[2,3-di(hydroxy-κO)-N, N'-dioctadecylbutandiamidato]borat **95** ließ sich durch den Einsatz von Natriumborhydrid herstellen. Dieses könnte in silberfreien Salzmetathesen eingesetzt werden um unter Natriumhalogenidausfällung diverse Boratester-Salze zu erhalten.



Schema 24: Herstellung des Natriumbis[2,3-di(hydroxy-κO)-N, N'-dioctadecylbutandiamidato]borat unter Verwendung von Natriumborhydrid

8.2.1.3 Salzmethathesen der Silber(I)-Boratester-Anionen

Eine weitere Methode zur Herstellung von Boratester-Salzen ist die Herstellung durch Salzmethathesen. Hierbei wird durch den Einsatz eines Silber(I)-Salzes des jeweiligen Boratester-Anions mit einem Halogenid des gewünschten Kations umgesetzt. Hierbei stellt das Ausfällen von Silberchlorid die Triebkraft der Reaktion dar. Auf diese Weise wird in einem Lösungsmittel, in welchem beide Edukte löslich sind, die neue Kombination aus Anion und Kation hergestellt. Alternativ kann bei Anionen wie Triflate oder Tosylate auch ein Zweiphasensystem aus einem polaren (z.B.: Wasser) und einem unpolare Lösungsmittel (z.B.: Diethylether oder Dichlormethan) eingesetzt werden. Hier geht das im polaren Lösungsmittel am besten lösliche Ionenpaar in die wässrige Phase und kann auf diese Weise von dem anderen Ionenpaar abgetrennt werden.



Scheme 25: Salzmethathesen zur Einführung der Boratester-Anionen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Salzmethathesen der Silber(I)-Boratester-Anionen **96** und **97** mit dem Mesitylimidazoliumchlorid durchgeführt. Beide Reaktionen konnten mit isolierten Ausbeuten von über 80 % durchgeführt werden. Beide Verbindungen stellten sich allerdings als stark hygroskopische Schäume heraus. Die Konsistenz der beiden Substanzen **98** und **99** veränderte sich nach zwei Tagen an Luft in ein graues Öl, welches laut $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich mehr Wasser enthält. Es ließ sich auch nach Tagen keinerlei Zersetzung beobachten. Es lässt sich festhalten, dass exemplarisch belegt wurde, dass die Möglichkeit besteht, diverse Boratester-Anionen durch Salzmethathesen zu erhalten.

Das 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumbis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N*, *N*'-di-octadecylbutandiamidato]borat hat einen Schmelzpunkt von 59 °C und würde damit unter die Klasse der Ionischen Flüssigkeiten (Smp. <100 °C) fallen. Eine Anwendung in diesem Bereich wurde aber aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften und die damit eingeschränkte Anwendbarkeit nicht weiter verfolgt. Das Imidazoliumsalz **98** ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Chloroform und Dichlormethan deutlich besser löslich als das kürzerkettige Imidazoliumsalz **99**, welches sich nur

noch in Acetonitril und Dimethylsulfoxid löst. Hier kann man den Einfluss der Länge der Seitenketten am Boratester-Anion auf die Lipophilie der Verbindung erkennen. Dennoch ist die allgemeine Löslichkeit der Octadecylverbindungen **93** so schlecht, dass sie sich meist nur in solch geringen Mengen lösen, dass selbst die Aufnahme von interpretierbaren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sehr schwierig ist.

8.2.1.4 Zusammenfassung zu den Boratester-Anionen auf Basis von Tartratediamiden

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen verschiedene Salze auf Basis des Bis[2,3-di(hydroxy- κO)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borats und des Bis[2,3-di(hydroxy- κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borats auf effizientem Weg zu synthetisieren und aufzureinigen. Des Weiteren wurde der Zugang zu einer Vielzahl weiterer Salze durch die Herstellung der Substanzen **77** und **92** sowie **96** und **97** geschaffen, welche durch einfache Umsetzung mit einer Base oder einem Halogenidsalz erhalten werden können.

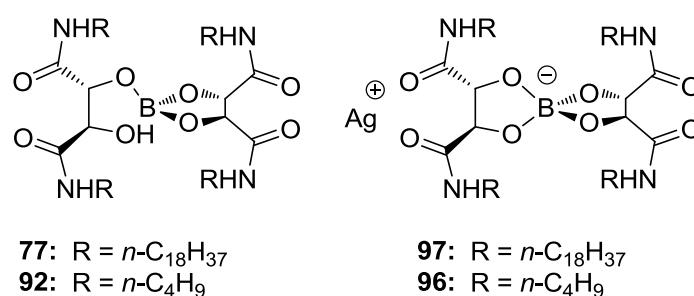


Abbildung 32: Vorläufersysteme zur Synthese von lipophilen Salzen

Auf diese Weise ist der Zugang zu einer großen Bandbreite von Systemen auf Boratesteranionenbasis ermöglicht worden. Diese können durch die unterschiedlichen Eigenschaften der Kationen in unterschiedlichsten Bereichen interessant sein. Durch die Lipophilie des Anions können diese Kationen auch in unpolaren Medien eingesetzt werden. Des Weiteren wurde durch die Synthesen der Imdazoliniumsalze **98** und **99** eine mögliche Anwendung als Ionische Flüssigkeiten eröffnet. Hier liegt der Schmelzpunkt von **98** mit $59\text{ }^\circ\text{C}$ im Definitionsbereich von unter $100\text{ }^\circ\text{C}$.

8.2.1.5 Ausblick zu den Boratester-Anionen auf Basis von Tartratsdiamiden

Eine entscheidende Limitierung der lipophilen Boratester-Anionen stellt im Moment die allgemein schlechte Löslichkeit der Octadecylderivate **93** dar. Hier kann durch Variation der Seitenkette (siehe Abbildung 33) sowohl die Lipophilie als auch die Löslichkeit der Anionen eingestellt und an bestehende Bedürfnisse angepasst werden. Im Rahmen weiterführender Arbeiten können hier eine Vielzahl von Anionen dargestellt werden. Gerade die Möglichkeit der Verlängerung der Alkylkette von C₄ bis C₁₈ bietet ein kontinuierliches Spektrum, dessen Eckpunkte bereits im Rahmen dieser Arbeit beleuchtet wurden.

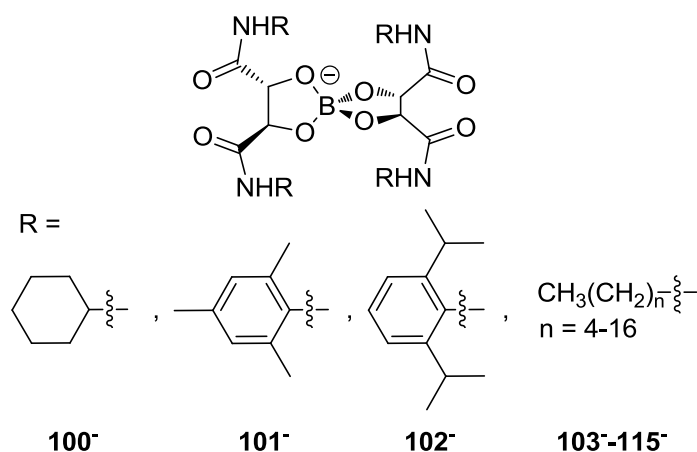
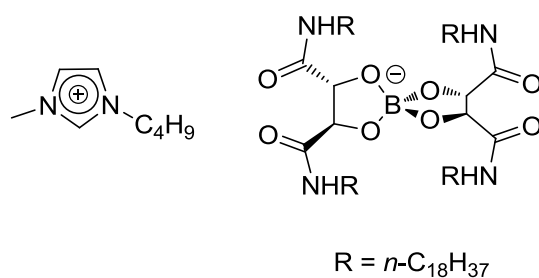


Abbildung 33: Weitere mögliche Anionen

Des Weiteren kann die Anwendung als Ionische Flüssigkeit weiter untersucht werden. Hierzu wäre es von großem Interesse klassische Kationen, wie unsymmetrisch substituierte Imidazoliumsalze (siehe Abbildung 34) für Ionische Flüssigkeiten zu verwenden.^[52]



206

Abbildung 34: Mögliche Ionische Flüssigkeit

8.2.2 Synthesen und Reaktionen des Altebats 1⁻

Der Name ALTEBAT steht für ein **Aluminat** mit acht **tert-butyl**-Gruppen. Die Idee hinter diesem Anion ist es, ein schwach koordinierendes Anion aus möglichst preiswerten Edukten herzustellen, welches aufgrund der acht *tert*-Butyl-Gruppen eine hohe Lipophile und eine gute Abschirmung der reaktiven Stellen des Anions aufweist. Hierdurch soll die kinetische Stabilität des Anions gegen Ligandenaustausch durch einen Assoziativ-Dissoziativen-Mechanismus erhöht werden. Diese acht *tert*-butyl-Gruppen sind an zwei Biphenolliganden angebracht. Zum einen soll durch den Chelateffekt die Stabilität des Anions erhöht werden, zum anderen sind Sauerstoff-Aluminiumbindungen leicht zugänglich.^[58]

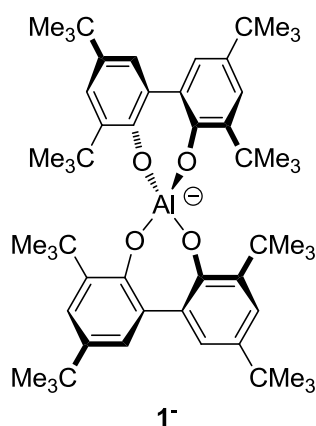
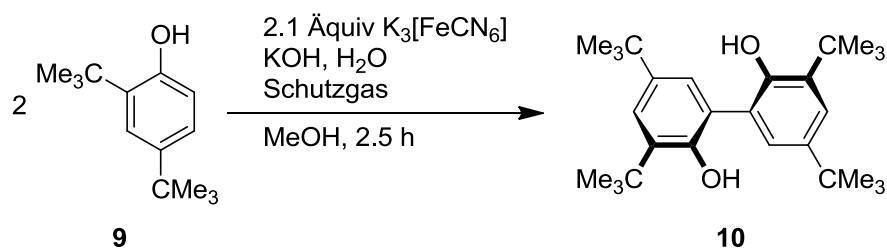


Abbildung 35: Das Altebat-Anion 1⁻

8.2.2.1 Synthese des 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diols (10)^[80-81, 90]

Die Synthese des Biphenols **10** wurde erstmals von K. Schmid im Arbeitskreis durchgeführt (siehe Kapitel 7.3.1). Da diese Synthese nur sehr geringe Ausbeuten lieferte, bestand hier ein enormer Optimierungsbedarf, um eine möglichst preiswerte und im großen Maßstab durchführbare Synthese zu erreichen. Des Weiteren sollte die nicht eindeutige Reproduzierbarkeit der Synthese aufgeklärt werden.

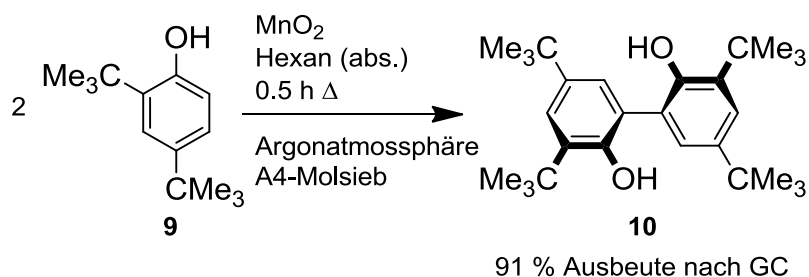
Die Synthese von K. Schmid hatte verschiedene Schwachstellen, zum einen die geringe Ausbeute von maximal 20 % zum anderen der hohe präparativen Aufwand der Reaktionsdurchführung. So musste über zwei Stunden eine Lösung des Oxidationsmittels in alkalischer Lösung unter Schutzgas und unter Rühren mit einem KPG-Rührer zugetropft werden, wobei sich die Reaktionslösung verfestigte. Bei der anschließenden Umkristallisation mit Essigsäure verfärbte sich die Lösung in einigen Fällen dunkelblau und konnte nicht mehr aufgereinigt werden (siehe Schema 24).



Schema 26: Synthese des Biphenols **10** durch K. Schmid^[81]

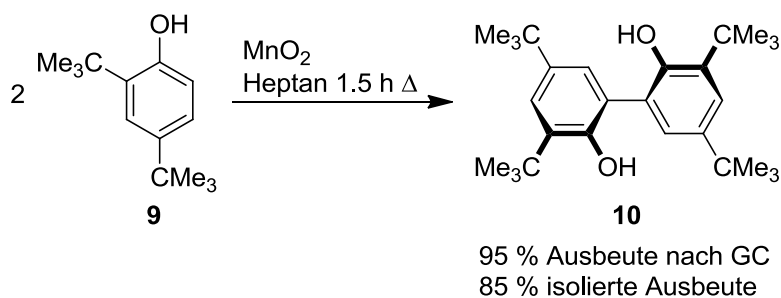
Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch massenspektroskopische Untersuchung festgestellt werden, dass die Blaufärbung bei der Umkristallisation auf einen Eisen-Biphenol-Komplex unbekannter Struktur zurückzuführen ist. Eine exakte Strukturaufklärung wurde nicht betrieben, da der Hinweis, dass das Oxidationsmittel eine entscheidende Fehlerquelle darstellte, bereits die Möglichkeit bot eine Modifikation der Reaktion vorzunehmen. Des Weiteren konnte das Nebenprodukt auch nicht in Reinform erhalten werden, welches eine weitere Strukturaufklärung verkomplizierte.

Aus diesen Gründen wurde das Oxidationsmittel vom roten Blutlaugensalz zu chemisch aktivierten Mangandioxid nach der Methode von Hirano *et al.* geändert (siehe Schema 27).^[90] Zur Aufarbeitung wurde weiterhin die von Müller *et al.* eingesetzte Umkristallisation aus Essigsäure verwendet, welche auch das Arbeiten in großen Maßstäben (>100 g) ermöglicht.^[80] Durch exaktes Einhalten dieser Reaktionsbedingungen konnten Ausbeuten um 80 % erhalten werden.



Schema 27: Synthese des Biphenols **10** nach Hirano *et al.*^[90]

Im Rahmen dieser Arbeit konnte weiterhin festgestellt werden, dass ein Großteil des von Hirano *et al.* betriebenen Aufwands bei dieser Reaktion nicht notwendig war. So konnte sowohl auf das Absolutieren der Lösungsmittel, wie auch das Arbeiten unter Schutzgas, als auch das Einsetzen von Molsieb verzichtet werden ohne Einbußen bei der Ausbeute hinnehmen zu müssen. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf anderthalb Stunden konnte die GC-Ausbeute sogar noch auf 95 % gesteigert werden. Die Reaktion konnte ohne Probleme im über 100 g-Maßstab durchgeführt werden (siehe Schema 27).



Schema 28: Optimierte Synthese des Biphenols **10**

Tabelle 7: Vergleich der unterschiedlichen Synthesemethoden des Biphenols **10**

Methode	Oxidationsmittel	Reaktionsdauer	Anmerkungen	Ausbeute [%]
Nach K. Schmid	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	2,5 h	Unter Stickstoffatmosphäre, KPG-Rührer	20
Nach M. Hirano	MnO_2	0,5 h	Unter Argonatmosphäre, A4-Molsieb, getrocknete Lösungsmittel	91 (nach GC)
Optimierte Bedingungen	MnO_2	1,5 h	Lösungsmittelzurückgewinnung möglich	95 (nach GC) 85 (Isoliert)

Eine alternative Aufreinigung eines bereits relativ reinen Biphenolfeststoffes **10** ist durch Sublimation möglich. Das Biphenol **10** sublimiert bei 120 °C und 2 mbar. Auf diese Weise konnte elementaranalysenreines Produkt gewonnen werden. Das Biphenol **10** ist sehr gut in unpolaren Lösungsmitteln löslich und kann durch *n*-Pentan gut gelöst werden. Weiterhin besitzt es eine hohe Tendenz rautenförmige Einkristalle zu bilden. Die in dieser Arbeit vermessenen Einkristalle konnten durch Verdampfen des Lösungsmittels (Chloroform) gewonnen werden. Aber auch die Kristallisation aus anderen Lösungsmitteln (THF, Diethylether, Dichlormethan) lieferte Kristalle, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

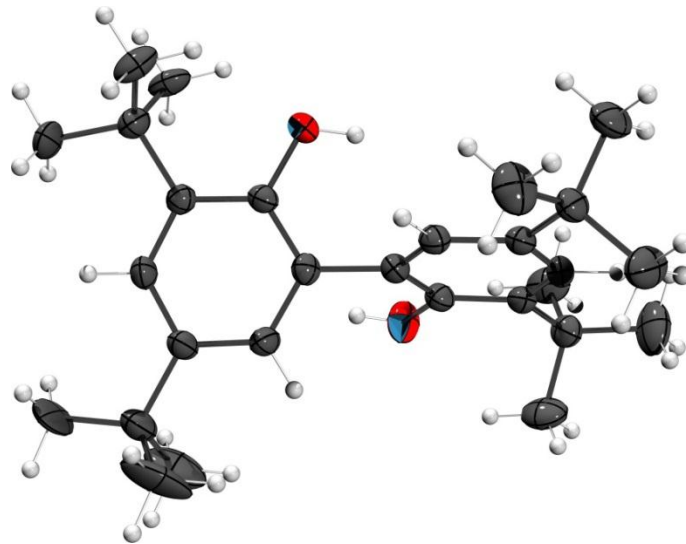
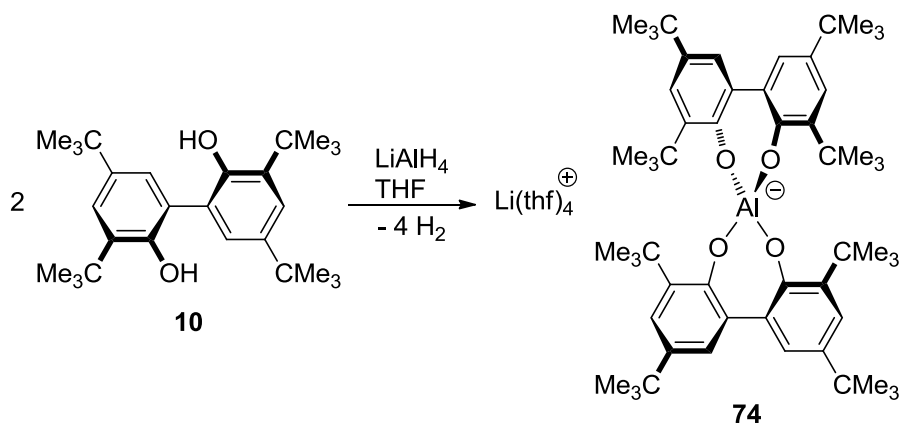


Abbildung 36: Röntgenstruktur des Biphenols **10**

Die beiden aromatischen Systeme sind um 111° zueinander verdrillt und die beiden Phenolgruppen stehen in der kristallisierten Konformation aus sterischen Gründen auf unterschiedlichen Seiten.

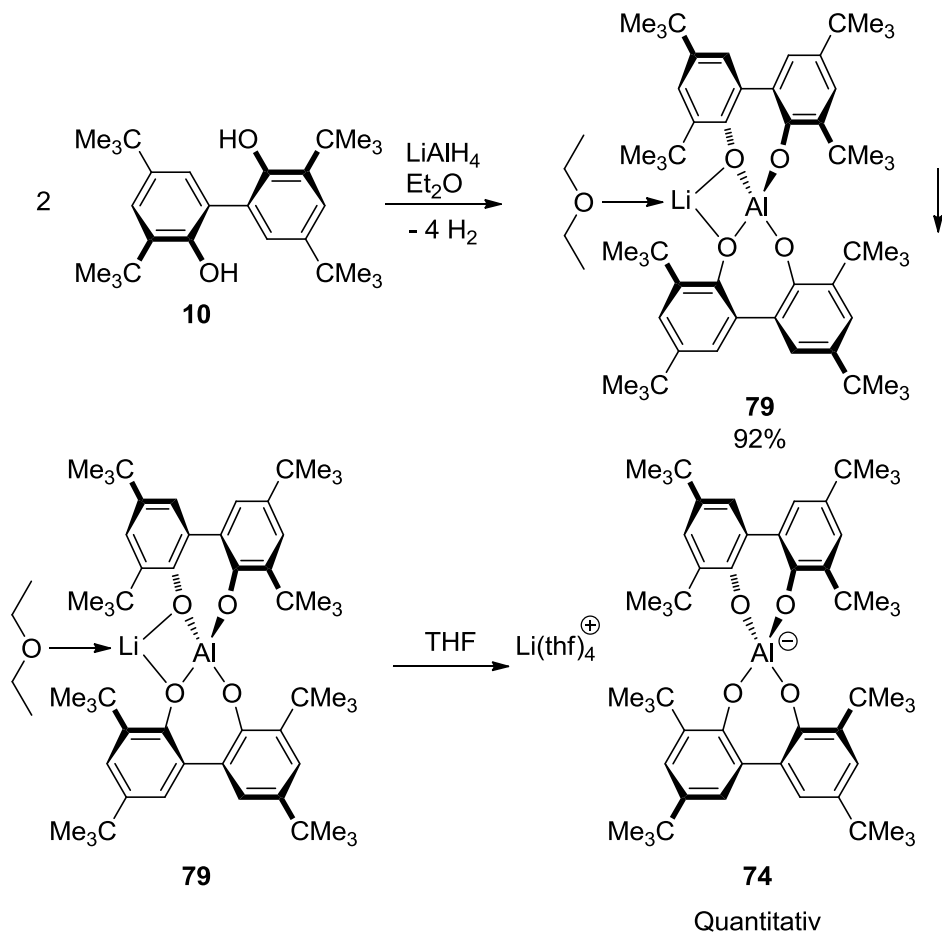
8.2.2.2 Synthese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74**

Die Synthese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** erfolgte von K. Schmid erstmals durch die stöchiometrische Umsetzung von zwei Äquivalenten Biphenol **10** mit einem Äquivalent Lithiumaluminiumhydridpulver in THF. Bei dieser Reaktion ließen sich eine starke Wasserstoffentwicklung und eine Erwärmung der Reaktionslösung beobachten. Eine Aufreinigung war am Anfang dieser Arbeit aufgrund der sehr ähnlicher Löslichkeit zwischen Edukten und Produkten und der Hydrolyselabilität des Altebats **1** nicht möglich und wurde immer bei der folgenden Stufe vorgenommen. Die Anforderungen an die Synthese lagen demnach vor allem darin, sowohl stöchiometrisch einzuwiegen und Edukte hoher Qualität zu verwenden, da diese die Reinheit der Produkte massiv beeinflusste. Es hat sich im Rahmen dieser Arbeit stets als vorteilhaft erwiesen, die Bor- und Aluminiumhydride als Maßlösungen einzusetzen. Dieses liefert eine höhere Genauigkeit bezüglich der eingesetzten Masse und verringert die Messgenauigkeit beim Abwiegen.



Schema 29: Synthese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** nach Karin Schmid^[81]

Im Rahmen dieser Arbeit stellte sich heraus, dass die Synthese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** über das $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebats **79** einige Vorteile bietet.



Schema 30: Darstellung des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** über das $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79**

Der entscheidende Vorteil bei der Synthese über das $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79** ist die unerwartete Unlöslichkeit dieses Salzes in Diethylether. So kann bei der Synthese dieser Reaktion einen

Überschuss des Biphenols **10** einsetzt werden. Dieser Überschuss kann nach Beendigung der Reaktion durch Waschen mit Diethylether entfernt werden. Im Anschluss daran kann das $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79** in THF gelöst werden und weitere in THF unlösliche Aluminiumsalze abfiltriert werden. Beim Entfernen des Lösungsmittels erhält man das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in einer sehr guten Ausbeute und hoher Reinheit.

Eine Röntgenstruktur (siehe Abbildung 37) konnte durch einen Einkristall erhalten werden, der aus einer gesättigten $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**-Lösung in THF durch Abkühlen von Raumtemperatur auf 4°C auskristallisiert ist. Diese Röntgenstruktur zeigt, dass es sich beim $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** um zwei getrennte Ionen und nicht um ein Kontaktionenpaar handelt. Hier können sich auch erste Hinweise in Richtung der schwach koordinierenden Eigenschaften erkennen lassen. Bei der alleinigen Betrachtung des Anions liegt, wie schon die Rechnungen vorhergesagt haben (siehe Kapitel 8.1.1), eine S_4 -Symmetrie vor.

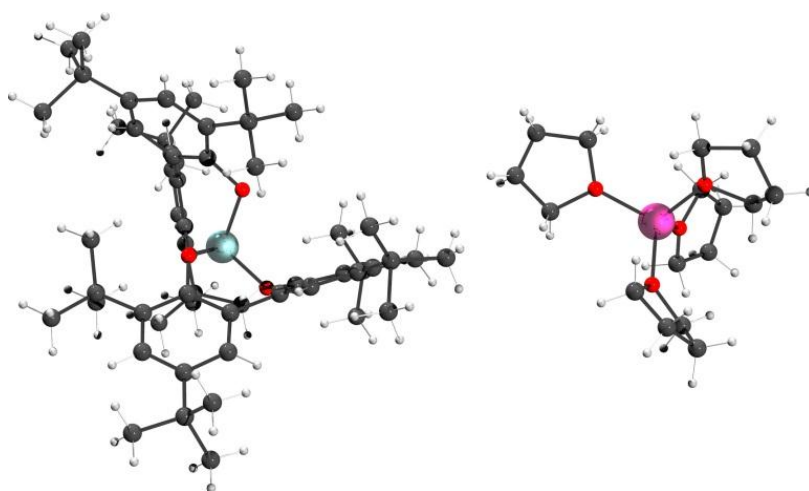


Abbildung 37: Röntgenstruktur des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74**

Das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** zeigt eine unerwartet hohe Löslichkeit in *n*-Pentan von 7 g/L und zeigt damit eine der aktuell höchsten bekannten Löslichkeiten eines Lithiumsalzes in *n*-Pentan.^[64] Von dem $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** lässt sich auch unter 0,1 mbar und 100°C kein THF eliminieren. Der Schmelzpunkt liegt bei 197°C . Das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** ist also bis mindestens 200°C temperaturstabil. Eine Zersetzung des Lithiumsalzes **74** lässt sich erst nach ca. drei Monaten an der Luft beobachten und ist vermutlich auf die schwach hygroskopische Eigenschaft des Lithiumkations zurückzuführen.

Ein besonderer Vorteil der Altebat-Anionen **1⁻** stellt die Herstellung aus besonders preisgünstigen Ausgangsmaterialien dar. Auf diese Weise wird ein Preis von unter 0,10 €/g erreicht. Dieses ist im Vergleich zu anderen schwach koordinierenden oder lipophilen Anionen um Größenordnungen preiswerter (siehe Tabelle 8). Eine detaillierte Aufschlüsselung der Preise ist in Kapitel 14.3 dargestellt. Hieraus lässt sich ablesen, dass man bei dem in dieser Arbeit entwickelten Altebat-Anion **1⁻**

einer wirtschaftlichen Nutzung als schwach koordinierendes oder lipophiles Anion nicht durch zu hohe Synthesekosten ausgebremsst wird.

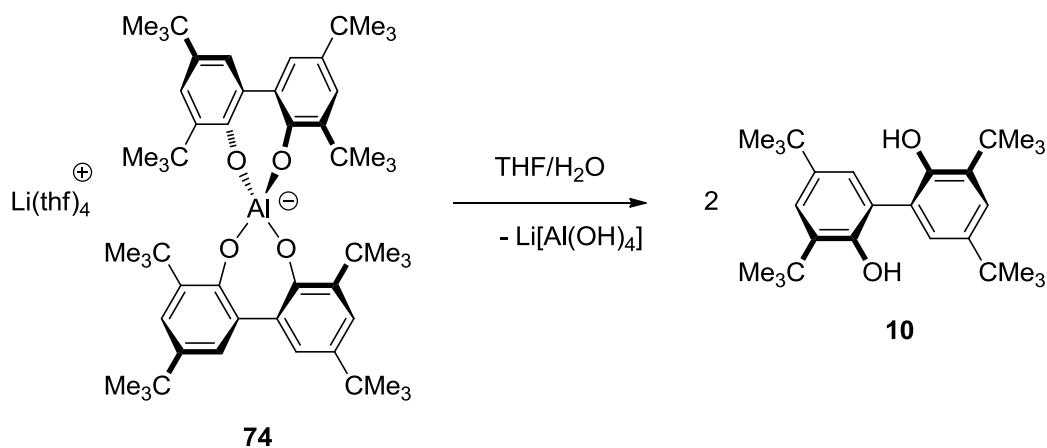
Tabelle 8: Preise von ausgewählten lipophilen Salzen (Stand März 2009)^[45]

Verbindung	Katalogpreis in €/g (€/mol) ^[a]	Preis der Ausgangsmaterialien in €/g (€/mol) ^[b]
NaB(C₆F₅)₄	305 (232 000)	5 (4 000)
NaB[C₆H₃(CF₃)₂]₄	270 (239 000)	17 (15 000)
LiAl[OC(CF₃)₃]₄	285 (278 000)	48 (47 000)
Li(thf)₄-Altebat 74	-	< 0.1 (< 100)
NaBPh₄	< 1 (300)	< 0.1 (< 50)

[a] Es wurden keine Steuern und Rabatte mit eingerechnet; [b] Ohne Lösungsmittelkosten und unter Berücksichtigung von Literatursausbeuten und Katalogpreisen für die Ausgangsstoffe.

8.2.2.2.1 Untersuchung der Hydrolysestabilität des Li(thf)₄-Altebats 74

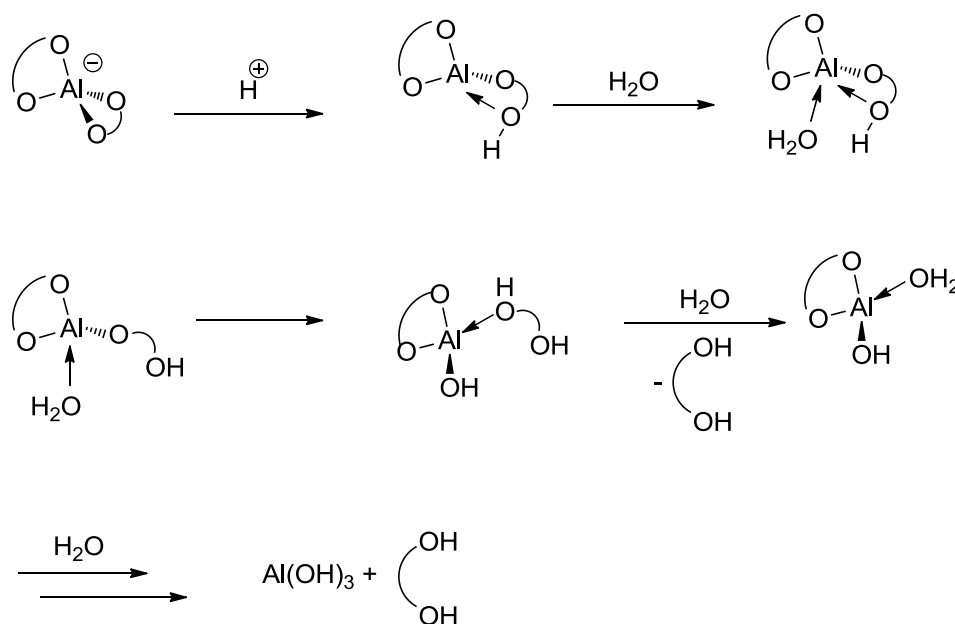
Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch die Hydrolyse des Li(thf)₄-Altebats **74** untersucht. Hierbei zerfällt das Altebat-Anion **1⁻** wieder in zwei Biphenole **10** und die entsprechenden anorganischen Salze. Je nach pH-Wert entstehen die korrespondierenden Salze.



Schema 31: Allgemeine Hydrolyse des Li(thf)₄-Altebats **74**

Die Hydrolyse der Aluminate verläuft grundsätzlich nach einem assoziativ-dissoziativen Mechanismus (siehe Schema 32 bis Schema 34). Hierbei wird der Biphenolligand direkt durch ein konkurrierendes Nukleophil verdrängt. Der Chelateffekt der Biphenolliganden wirkt als zusätzliche Stabilisation der Anionen dieser Zersetzung entgegen. Meist handelt es sich in wässrigem Medium bei dem

konkurrierendem Nukleophil um ein Hydroxid-Ion. Bei dem Zerfall des Altebats $\mathbf{1}^-$ spielt die sterische Abschirmung des Aluminiums eine zentrale Rolle, so dass vermutlich zu sterisch anspruchsvolle Nucleophile das Anion nicht zersetzen werden. Der Zerfall wird durch eine Protonierung am Sauerstoff zusätzlich beschleunigt, da dadurch Bindungslänge zwischen Sauerstoff und Aluminium verlängert wird. Dieser Effekt konnte sogar durch die Röntgenstruktur, welche in Abbildung 47 dargestellt ist, belegt werden. Hier ist die sterische Abschirmung der Sauerstoffatome nicht so stark, dass diese gegen Protonen abgeschirmt werden können.



Schema 32: Postulierter Hydrolysemechanis des Altebats $\mathbf{1}^-$ im wässrigen sauren Milieu durch einen assoziativ-dissoziativen Mechanismus

Eine Untersuchung der sauren Verseifung mit von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat $\mathbf{74}$ in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung mit ungefähr einem Äquivalent Trifluoressigsäure zeigte, dass die Hydrolyse sofort nach der Zugabe der Säure abläuft (siehe Abbildung 38). Die „Zacken“ in der roten Kurve sind durch Messungenauigkeiten in der Integration im ^1H -NMR-Spektrum begründet. Da keine instantane vollständige Hydrolyse stattfindet, liegt es nahe, dass es sich nicht um eine katalytische Zersetzung handelt. Eine Blindprobe ohne Trifluoressigsäure zeigt, dass im neutralen innerhalb derselben Zeitspanne kaum eine Zersetzung eintritt.

Aus diesem Grunde wurde eine Titration mit Trifluoressigsäure vorgenommen. Hier lässt sich gut erkennen, dass für die Zersetzung jedes Altebat-Anions $\mathbf{1}^-$ zwei Äquivalente Säure nötig sind. Des Weiteren lässt sich ein aus Abbildung 39 entnehmen, der Zerfall direkt proportional zur Säurekonzentration ist.

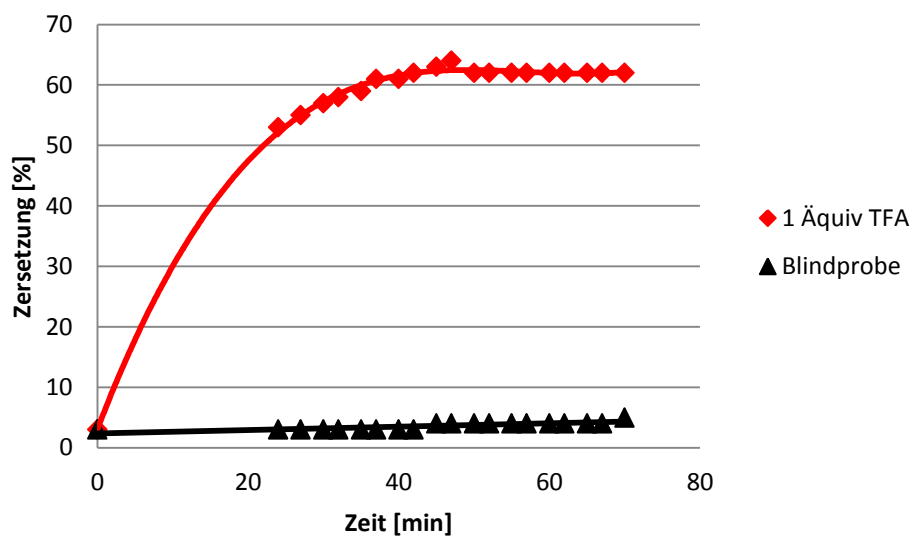


Abbildung 38: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung mit ca. 1 Äquivalent Trifluoressigsäure (Blindprobe ohne TFA)

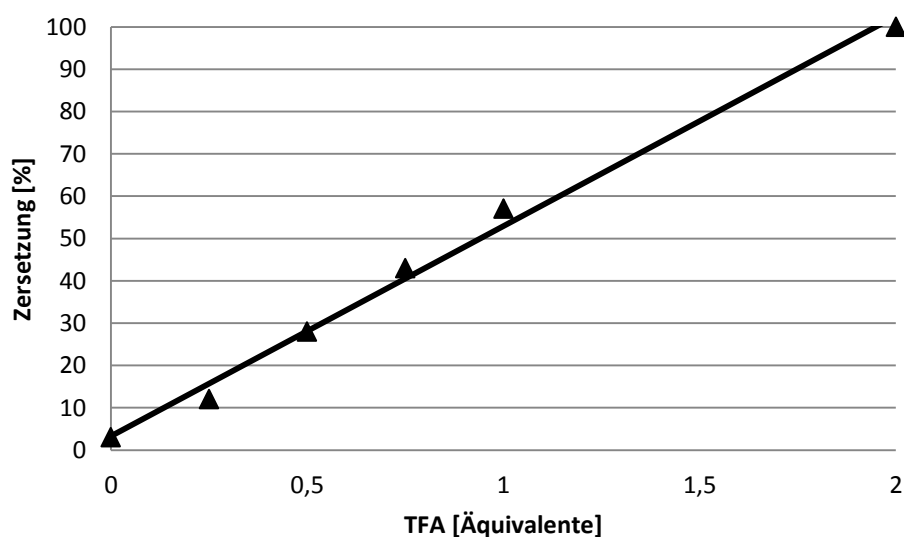
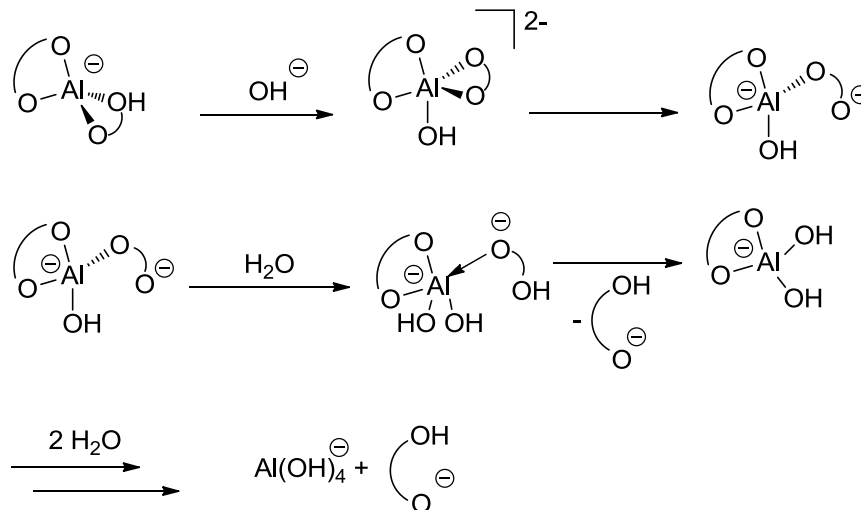


Abbildung 39: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Trifluoressigsäure pro Altebat **1**

Dieses Ergebnis kann man als Beleg für den in Schema 32 postulierten Mechanismus werten. Denn nach diesem Mechanismus ist für die schnelle Zersetzung eines Anions eine stöchiometrische Menge an Säure nötig.



Schema 33: Postulierter Hydrolysemechanis des Altbats **1⁻** im wässrigen basischen Milieu durch einen assoziativ-dissoziativen Mechanismus

Da das zentrale Aluminiumatom nur schwer für Nukleophile zugänglich ist und keine Verlängerung einer Al-O-Bindung erzeugt wird, verläuft der Zerfall in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung mit einem 100-fachem Überschuss an Natriumhydroxid deutlich langsamer als im sauren Medium ab (vgl. Abbildung 38 und Abbildung 40). Aber dennoch zersetzt sich innerhalb von 24 Stunden ungefähr ein Drittel der eingesetzten Substanz.

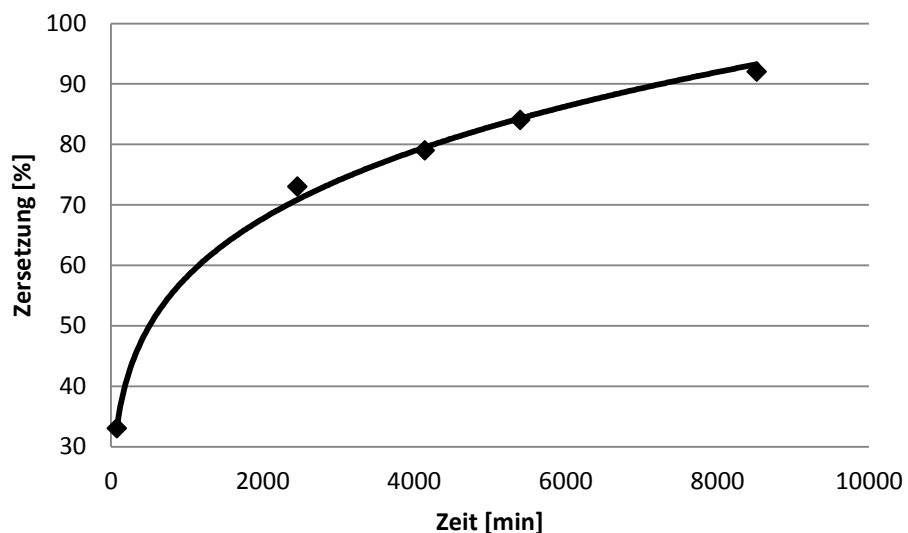


Abbildung 40: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altbats **74** in einer THF/ D_2O -1:1 -Lösung mit einem 100-fachen Überschuss NaOH ^[91]

Im neutralen wässrigen Milieu läuft die Hydrolyse deutlich langsamer ab (siehe Abbildung: 41). So werden nach 24 Stunden lediglich 20 % zersetzt.

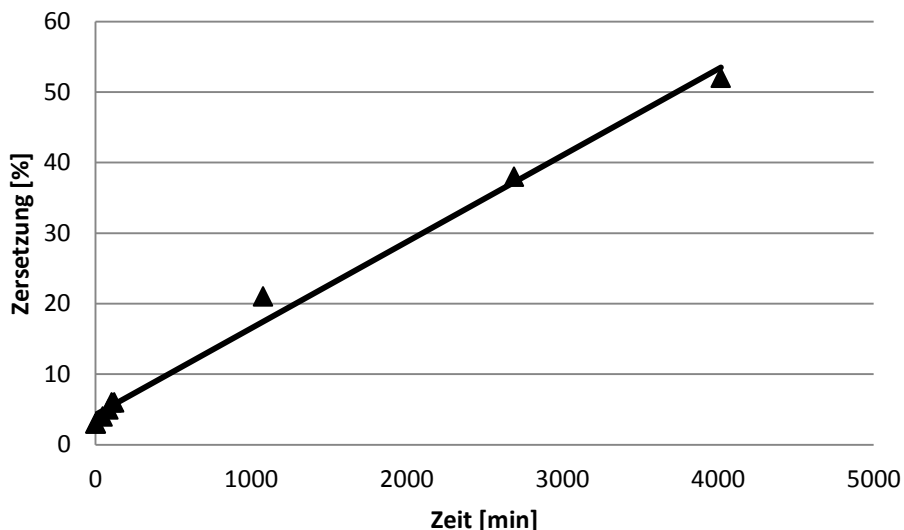
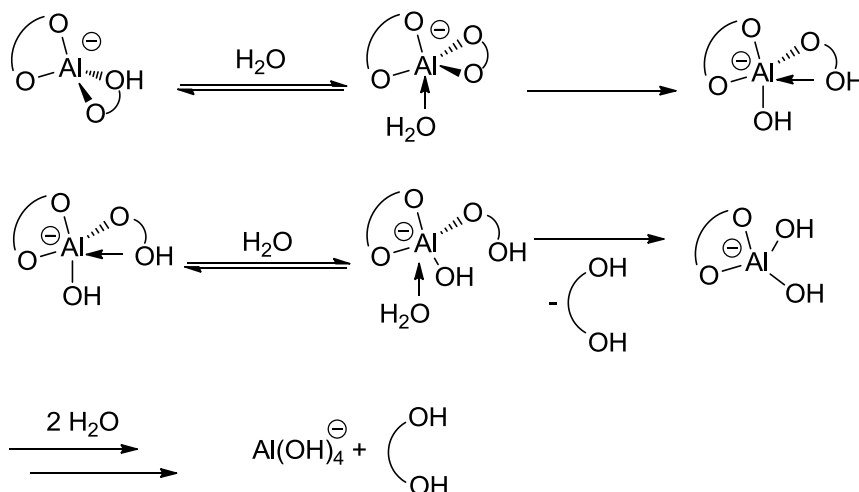


Abbildung: 41 Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung

Dies ist darauf zurückzuführen, dass weder Protonen vorhanden sind, welche das Abdissoziieren eines Biphenolliganden erleichtern, noch ist die Nukleophilie von neutralem Wasser so hoch wie die des anionischen Hydroxid-Ions so, dass das Altebat-Anion im neutralen wässrigen Medium eine erhöhte kinetische Stabilität aufweist (siehe Schema 34).



Schema 34: Postulierter Hydrolysemechanis des Altebats 1^- im wässrigen neutralen Milieu durch einen assoziativ-dissoziativen Mechanismus

Da die Zugabe von Säuren bei der Hydrolyse eine entscheidende beschleunigende Rolle zukommt, liegt es nahe, dass das lösen der Al-O-Bindung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Zersetzung der des Altebats 1^- ist.

8.2.2.2 Untersuchung der Leitfähigkeit des Li(thf)₄-Altebats **74**

Da es sich nach den bisher bei fast allen Altebatsalzen erhaltenen Röntgenstrukturen um getrennte Ionen handelt, wurde die Leitfähigkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht.

Tabelle 9: Leitfähigkeitsmessungen einer gesättigten Li(thf)₄-Altebat **74**-Lösung; a: Lösungsmittel ohne Li(thf)₄-Altebat **74**; b: Referenzmessung einer gesättigten Biphenol **10**-Lösung

Lösungsmittel	Leitfähigkeit [μS]	Nullwert ^a [μS]
<i>n</i> -Pentan	0.014	0.005
THF	582	0.360
Dichlormethan	100	0.015
„Reines“ Wasser	-	5
Biphenol 10 in <i>n</i> -Pentan ^b	-	0.936

Aus diesen Werten lässt sich ableiten, dass aufgrund der geringen Leitfähigkeit einer Li(thf)₄-Altebat **74**-Lösung in *n*-Pentan dort ein Kontaktionenpaar vorliegt, während in Lösungsmitteln wie Dichlormethan und Tetrahydrofuran eher getrennte Ionen vorliegen.

8.2.2.3 Symmetriebetrachtung des Li(Et₂O)₁-Altebats **79**

Überraschend ist hier vor allen Dingen die unerwartet schlechte Löslichkeit von Li(Et₂O)₁-Altebat **79** in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether oder *n*-Pentan. Einen entscheidenden Hinweis auf die Ursache liefert die Röntgenstruktur (siehe Abbildung 42). Einkristalle konnten hier durch die Kristallisation aus Diethylether gewonnen werden. Diese Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Kapitel 0) des Li(Et₂O)₁-Altebats **79** zeigt einen von zwei Fällen (vgl. Abbildung 47), wo ein Elektrophil, hier ein Lithiumkation an zwei der zentralen Sauerstoffatome koordiniert ist und zusätzlich durch ein Diethylethermolekül stabilisiert wird. Hier sind die Li-Kationenüberbrückten Al-O-Bindungen mit 1.78 Å um 0.05 Å länger als die beiden anderen Al-O-Bindungen. Des Weiteren sind sie länger als die Al-O-Bindungen im Li(thf)₄-Altebat **74**, die zwischen 1.71-1.74 Å liegen. Der Einkristall weist sogar eine C₂-Symmetrie auf. Es ist aber noch wesentlich überraschender, dass die Anionenstruktur ohne Betrachtung des Li(Et₂O)₁-Kations eine D₂-Symmetrie aufweisen würde, welches laut der Rechnungen (siehe Kapitel 8.1.1) um fast 19 kJ/mol ungünstiger sein sollte. Dies ist die bisher einzige Röntgenstruktur, in welcher das Anion diese Konfiguration einnimmt und da das Anion **74** aus diesem Anion hergestellt werden kann zeigt, dass sich die D₂-Konfiguration durch Zugabe von THF in die S₄-Konfiguration überführen lässt.

Die C_2 -Symmetrie des $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79** führt zu einer erhöhten Polarität der Verbindung, welches die schlechtere Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln erklärt.

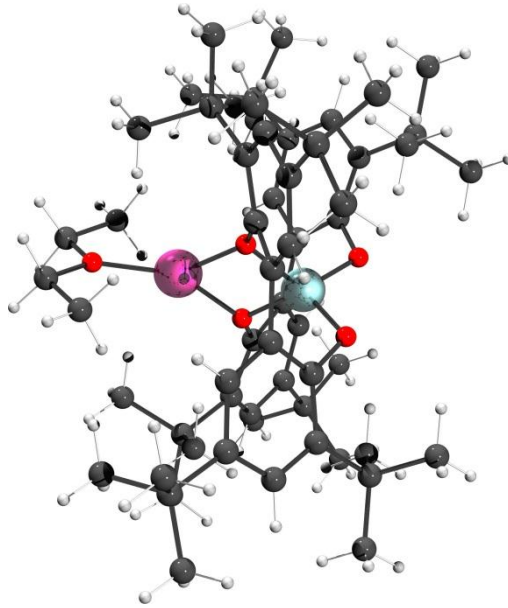
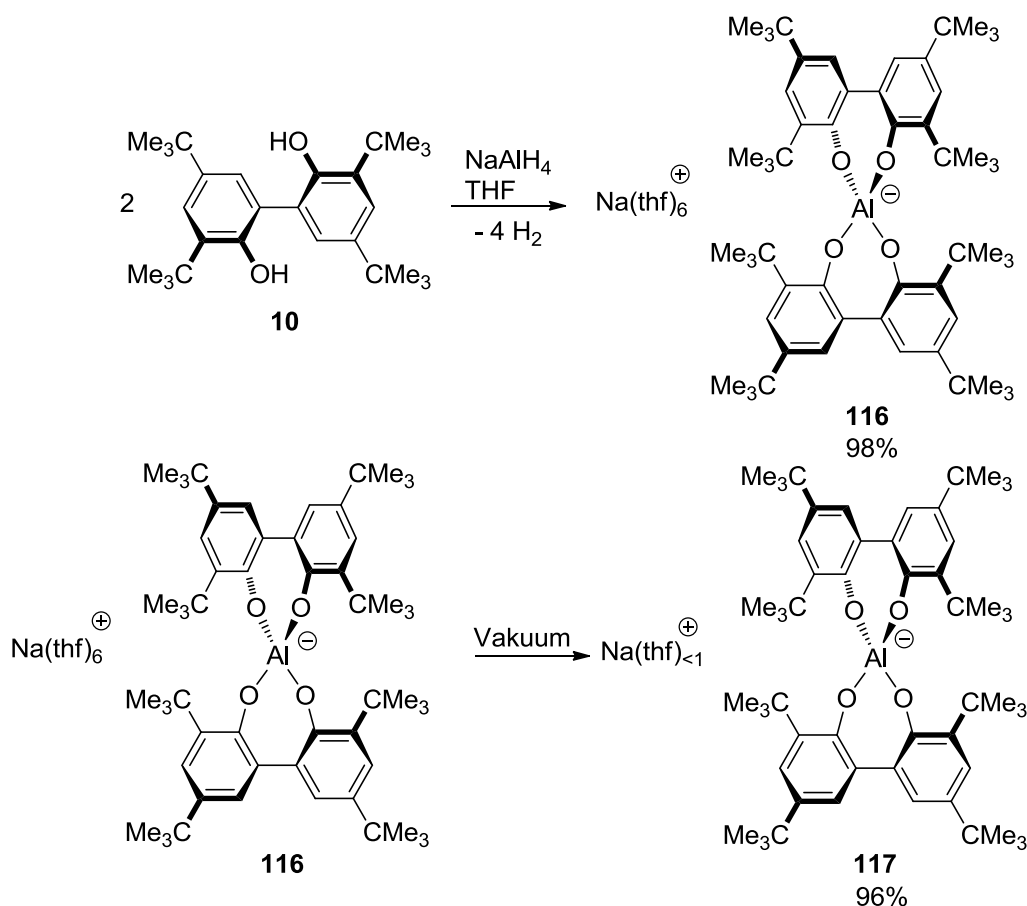


Abbildung 42: Röntgenstruktur des $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79**

8.2.2.4 Synthese des $\text{Na}(\text{thf})_x$ -Altebats ($x = 0,4-6$) **117**

Die Synthese des Natriumsalzes des Altebats **117** ist vor allem in Hinblick auf Salzmetathesen interessant, da in unpolaren Lösungsmitteln ein Eliminieren von Natriumchlorid eine höhere Triebkraft als die Eliminierung von Lithiumchlorid bietet, zumal Lithiumchlorid in einigen organischen Lösungsmitteln (z.B.: THF) sogar löslich ist.

Die Synthese des $\text{Na}(\text{thf})_x$ -Altebats ($x = 0,4-6$) **117** verläuft über eine stöchiometrische Zugabe einer Biphenol **10**-Lösung (in THF) zu in THF suspendiertem Natriumaluminiumhydrid. Da sich während der Reaktion eine starke Gasentwicklung beobachten lässt, lässt sich durch das Aufhören dieser auch die Beendigung der Reaktion erkennen. Zur Aufreinigung stehen hier nur zwei Möglichkeiten zur Verfügung. Da das $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Altebat **116** sich in THF löst, können nach der Reaktion anorganische Salze, mit welchen das Natriumaluminiumhydrid verunreinigt ist, abfiltriert werden. Des Weiteren lässt sich ausnutzen, dass sich das Biphenol **10** bei 120 °C und 2 mbar sublimieren lässt. Auf diese Weise kann man überschüssiges Biphenol **10** entfernen.



Schema 35: Synthese des $\text{Na}(\text{thf})_x$ -Altebat ($x = 0,4-6$) **117**

Da für die Fähigkeit des $\text{Na}(\text{thf})_x$ -Altebats ($x = 0,4-6$) **117** Halogenide zu abstrahieren die Anzahl der THF-Moleküle am Natrium entscheidend ist, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein möglichst THF-

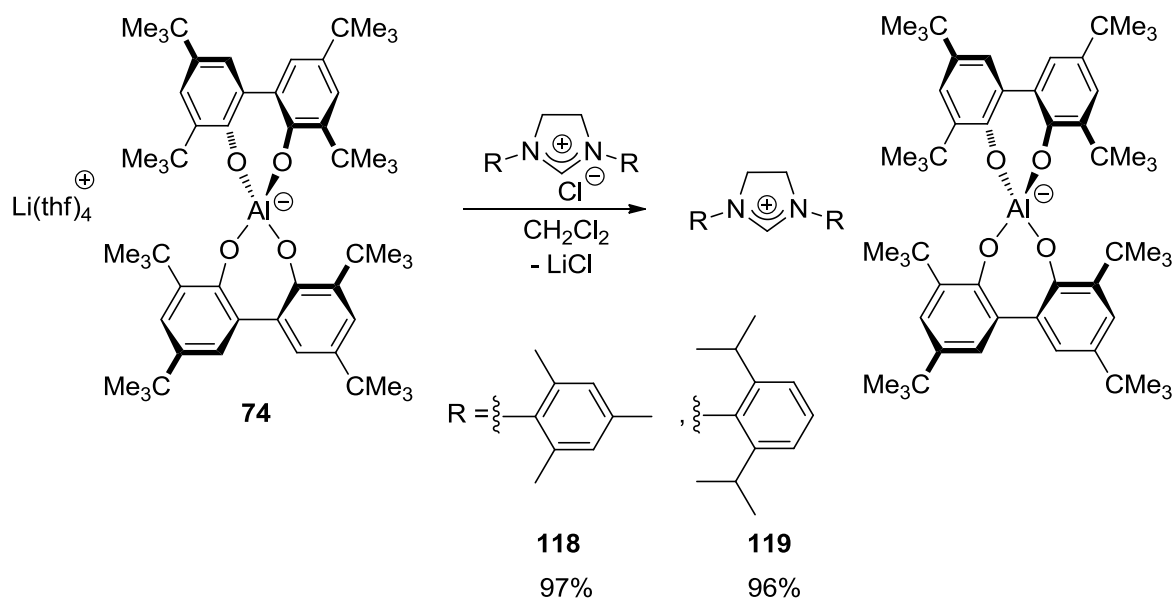
armes Natriumaltebat Salz **117** mit unter einem THF pro Altebat-Molekül angestrebt. Eine Untersuchung der THF-Eliminierung ergab, dass sich die ersten THF-Moleküle vom $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Altebat **116** sehr leicht abstrahieren lassen. Eine weitere Eliminierung unter einen Anteil 2.5 THF pro Altebat **1** ist nur durch Einsatz von .1 mbar und unter Erhitzen auf 60 °C möglich. Um zu dem gewünschtem THF-Anteil von unter einem THF pro Altebat **1** zu kommen ist mindestens ein Vakuum von 0.1 mbar bei einer Temperatur von 120 °C nötig (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10: THF-Eliminierung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Die Zeitangaben sind fortlaufend und der THF-Gehalt bei einem Ansatz durch NMR-Spektroskopie bestimmt)

Temperatur und Druck	Verhältnis: THF/Altebat 1
50 °C bei 300 mbar	7.5
r.t. bei 0.1 mbar	2.5 (nach 8 h)
60 °C bei 0.1mbar	1.6 (nach 8 h)
90 °C bei 0.1 mbar	0.6 (nach 8 h)
120 °C bei 0.1 mbar	0.4 (nach 8 h)

Ein angenehmer Nebeneffekt der THF-Eliminierung ist, dass man gleichzeitig einen möglicherweise in der Synthese verwendeten Überschuss an Biphenol **10** entfernen kann. Auf diese Weise erhält man einen fein pulverigen farblosen Feststoff. Das $\text{Na}(\text{thf})_x$ -Altebat ($x = 0,4-6$) **117** zeigt in Abhängigkeit vom THF/Altebat **1**-Verhältnis eine unterschiedliche Löslichkeit. So lässt sich bei ungefähr fünf THF pro Altebat **1** eine gute Löslichkeit in Dichlormethan beobachten, während sich das $\text{Na}(\text{thf})_{<1}$ -Altebat **117** kaum noch in Dichlormethan löst. Alle im Folgenden besprochene Reaktionen dieser Verbindung wurden somit in einer Suspension durchgeführt.

8.2.2.5 Salzmetathesen des Li(thf)₄-Altebats **74** mit Imidazoliniumchloriden



Schema 36: Salzmetathesen des Li(thf)₄-Altebats **74** mit verschiedenen Imidazoliniumchloriden

Die Salzmetathesen des Li(thf)₄-Altebats **74** mit Imidazoliniumchloriden lassen sich durch eine Lithiumchlorideliminierung in Dichlormethan in fast quantitativen Ausbeuten durchführen. Hierzu werden die Dichlormethanolösungen beider Salze vereinigt und man erhält einen Lithiumchloridniederschlag. Dieser kann durch Filtrieren über Kieselgur vollständig abgetrennt werden. In dieser Arbeit wurden das 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliniumaltebat und das 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliniumaltebat hergestellt. Beide Salze sind an Luft über Monate hinweg stabil und zeigen auch bei Temperaturen über 300 °C keine merkliche Zersetzung. Beide Verbindungen zeichnen sich durch eine besonders hohe Tendenz zum Kristallisieren aus. So lassen sich von Verbindung **118** innerhalb von 20 min aus 50 mg Substanz und 2 mL Diethylether Einkristalle die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind erhalten. Die rautenförmigen farblosen Kristalle ergeben mit dem enthaltenen Diethylethermolekül eine richtige Elementaranalyse. Die Röntgenstruktur von Verbindung **118** ist in Abbildung 43 dargestellt.

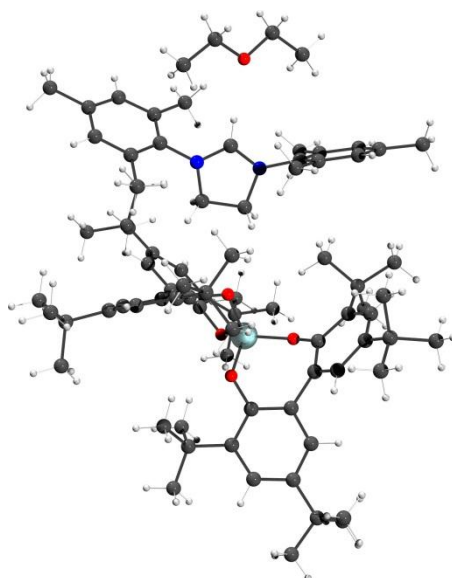


Abbildung 43: Röntgenstruktur des 1,3-Bis(2,4,6,-trimethylphenyl)imidazoliniumaltebats

Durch diese Röntgenstruktur belegt wieder sehr gut den schwach koordinierenden Charakter des Altebats **1⁻**. Die positive Ladung des 1,3-Bis(2,4,6,-trimethylphenyl)imidazoliumkations wird durch ein Lösungsmittelmolekül (Diethylether) und nicht durch das Altebat **1⁻** koordiniert. Das Anion zeigt auch hier wieder S_4 -Konfiguration.

Das 1,3-Bis(2,6,-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat verhält sich analog und zeigt eine ähnlich gute Kristallisierbarkeit, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich Imidazoliumsalze des Altebats **1⁻** sehr gut Kristallisation eignen.

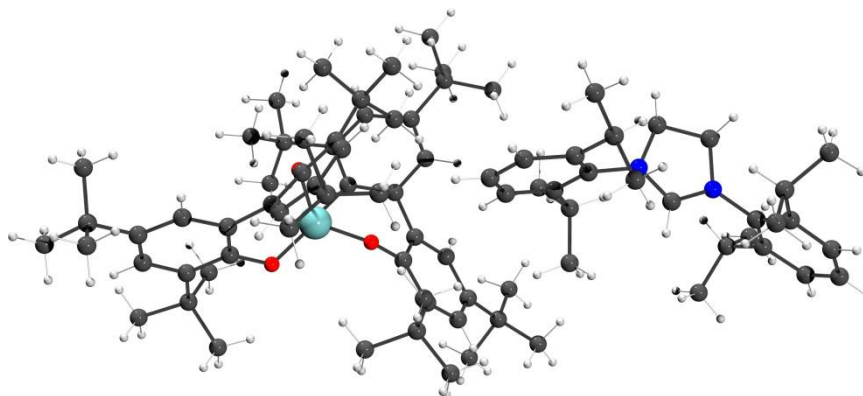


Abbildung 44: Röntgenstruktur des 1,3-Bis(2,6diisopropylphenyl)imidazoliniumaltebats

Aus diesem Grund wurde das Altebat-Anion **1⁻** im Arbeitskreis auch von anderen Mitarbeitern zur Strukturaufklärung verwendet. So wurde in Zusammenarbeit mit M. Bessel^[92] das 1,3-Propandiy-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazoliumaltebatchlorid kristallisiert. Hierbei hat sich gezeigt, dass durch den Einsatz von $Li(thf)_4$ -Altebat **74** sich nur eines der beiden Chloride austauschen lässt, oder zumindest nur dieses gut kristallisiert. Da es hier lediglich um die Strukturaufklärung des Kations ging, wurde nur eine Röntgenstruktur aufgenommen.

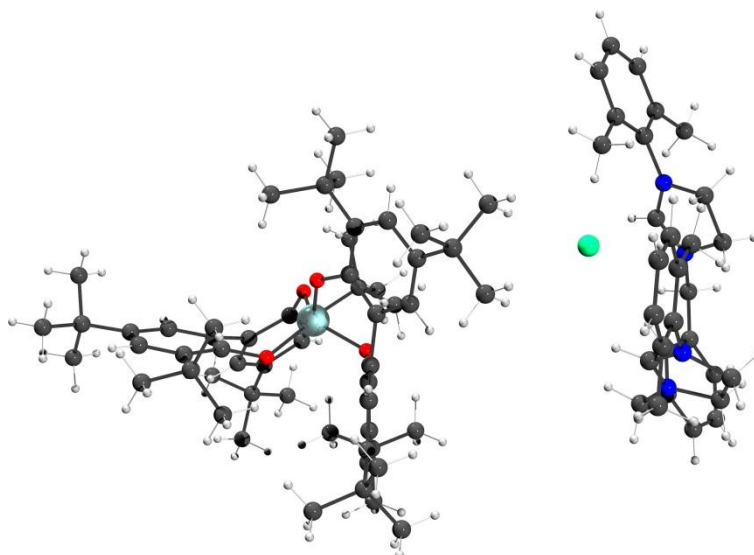
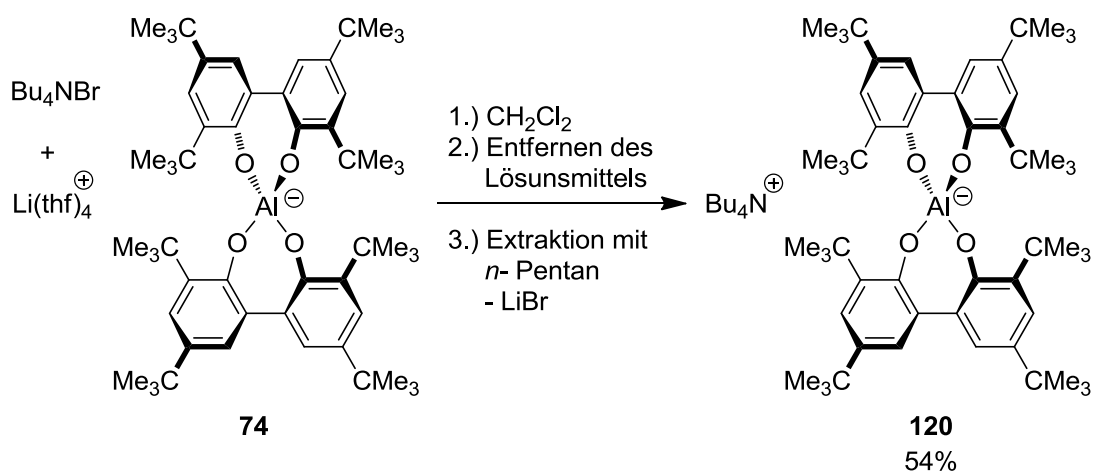


Abbildung 45: Röntgenstruktur des 1,3-Propandiyl-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazoliumaltechlorids

8.2.2.6 Salzmetathese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** mit Tetrabutylammoniumbromid

Mit Hilfe des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** lassen sich ebenfalls Bromide austauschen. Die Synthese des Tetrabutylammoniumaltechbats stellt eindrucksvoll die Lipophile des Altebats **1⁻** unter Beweis. Bei der Synthese werden beide Edukte in Dichlormethan vorgelöst und vereinigt. Nach Filtration über Kieselgur und anschließendem entfernen des Lösungsmittels lässt sich das Produkt mit *n*-Pentan extrahieren.

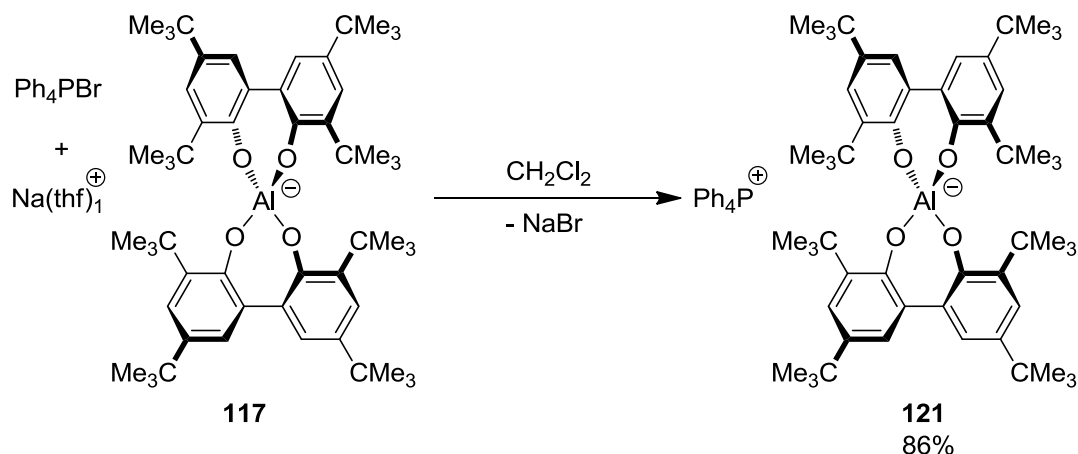
Dies erscheint auf den ersten Blick paradox. Ein Salz mit *n*-Pentan von einem anderen Salz abzutrennen. Dieses stellt erneut die außerordentliche Lipophilie des Anions unter Beweis. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte das Produkt sofort elementaranalysenrein erhalten werden.



Schema 37: Synthese von Tetrabutylammoniumaltechbat **120**

Eine Bestimmung der Löslichkeit des Tetrabutylammoniumaltebats ergab einen Wert von 33 g/L. Dieser Wert liegt nochmal einen Faktor von vier bis fünf über den Wert für das Li(thf)₄-Altebat **74**. Des Weiteren lässt ein Schmelzpunkt von 150 °C vermuten, dass es möglich sein könnte, mit einem geeigneten Kation auf Basis von Altebat-Anionen **1**⁻ auch ionische Flüssigkeiten zu erhalten.

8.2.2.7 Salzmetathese des Na(thf)₁-Altebats **117** mit Tetraphenylphosphoniumbromid



Schema 38: Synthese des Tetraphenylphosphoniumaltebats **121**

Die Synthese des Tetraphenylphosphoniumaltebats **121** wurde primär durchgeführt um ein Referenzsystem für das in Kapitel 8.2.3.3 beschriebene Tetraphenylphosphoniumbortebat **121** zur Verfügung zu stellen. Da zu diesem Zeitpunkt keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Bortebats **2**⁻ vorlag sollte mit einem symmetrischen Kation, welches für seine gute Kristallisierbarkeit bekannt ist, ein Kristall geeigneter Qualität für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. Hier wurde als Testreaktion das Na(thf)₁Altebat **117** mit dem Tetraphenylphosphoniumbromid umgesetzt, um das Tetraphenylphosphoniumaltebat **121** zu erhalten. Hierzu wurde eine Lösung des Tetraphenylphosphoniumbromids in Dichlormethan zu einer Suspension des Na(thf)₁Altebat **117** gegeben. Hierbei klärte sich die Suspension erst auf und kurz darauf formierte sich ein voluminöser Niederschlag (Natriumbromid). Nach Filtration über Kieselgur, Entfernen des Lösungsmittels und Waschen mit *n*-Pentan konnte das Produkt in 86 % Ausbeute direkt elementaranalysenrein erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Abdampfen des Lösungsmittels aus Chloroform erhalten werden. Die erhaltene Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 46 dargestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die Synthese des Tetraphenylphosphoniumbortebats **121** analog dieser Reaktion durchgeführt, um eine Struktursicherung des Bortebats **2**⁻ zu erhalten.

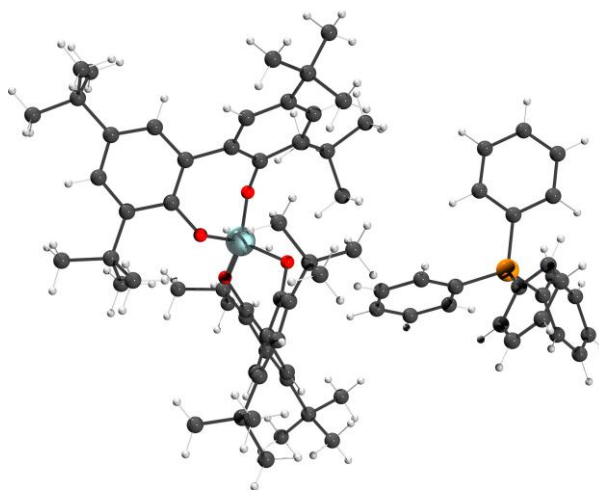
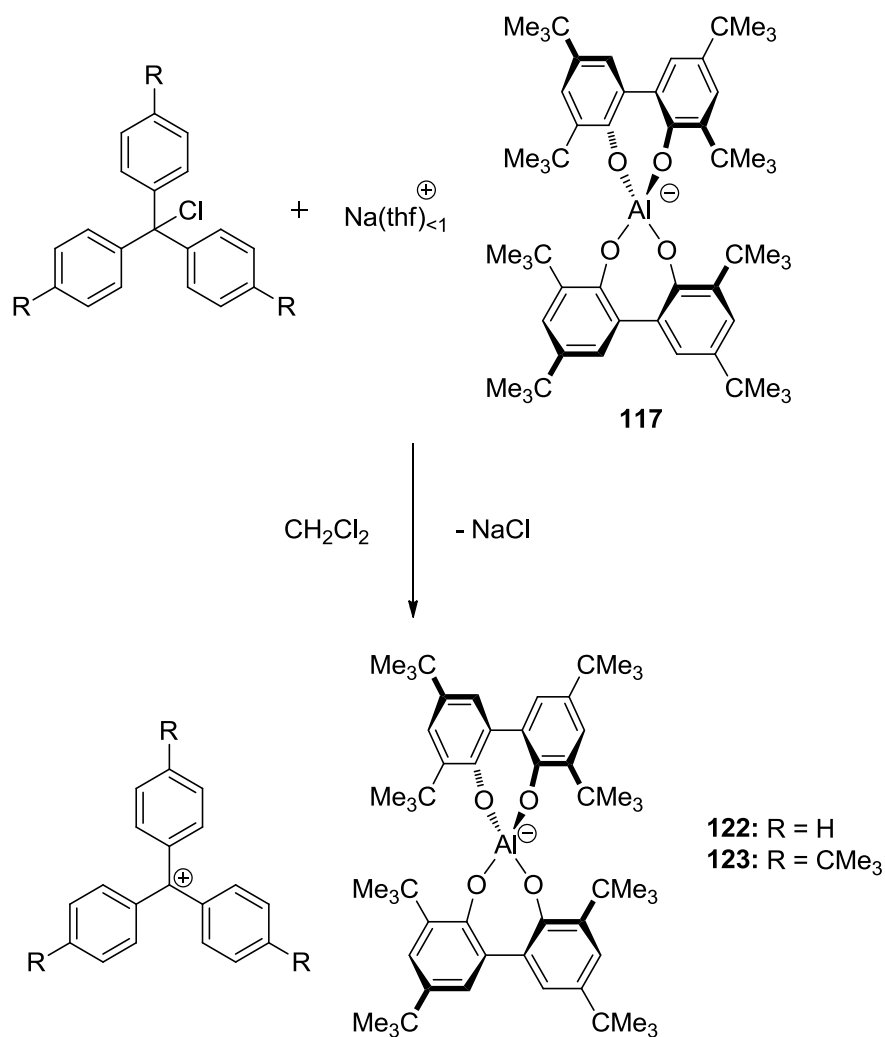


Abbildung 46: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphoniumaltebats

8.2.2.8 Synthese von Tritylaltebatsalzen

Die Tritylsalze von schwach koordinierenden Anionen sind in der Polymerchemie von gesteigertem Interesse (vgl. Kapitel 7.1.1.5). Um die Anwendbarkeit des Altebats **1**⁻ in diesem Gebiet zu untersuchen, wurden unterschiedliche Tritylaltebatsalze (siehe Schema 39) synthetisiert. Ausgehend von den Tritylchloriden sollte durch eine Salzeliminierungsreaktion in Dichlormethan mit dem Na(thf)₁Altebat **117** das entsprechende Tritylsalz **122** und **123** gebildet werden. Hierzu wird zu einer Lösung des jeweiligen Tritylsalzes eine Suspension des Na(thf)₁Altebat **117** in Dichlormethan zugegeben. Hierbei verfärbt sich die Reaktionsmischung instantan rot/orange. Eine Isolation des Produktes ist bei Verbindung **122** leider bisher nicht gelungen, jedoch zeigen die NMR-Spektren des Rohproduktes, dass sich eindeutig das Tritylkation gebildet hat. Bei der Verbindung **123** ließen sich nach Schutzgasfiltration und Entfernen des Lösungsmittels rot/orange Kristalle erhalten. Leider weisen diese Kristalle für die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eine zu geringe Signalintensität auf, so dass trotz hinreichend großer Kristalle keine Kristallstruktur erhalten werden konnte.



Schema 39: Synthese von Tritylaltebatsalzen

Eine NMR-Untersuchung der Verbindung ergab eindeutige Tritylkationensignale (wie im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei 204.2 ppm (CPh_3^+)). Aber leider handelte es sich bei dieser Verbindung nicht um ein reines Produkt, so dass eine weitere Anwendung zur Aktivierung von Polymerisationskatalysatoren vorerst nicht getestet wurde. Eine Reaktionsführung unter Schutzgas und ein Einsatz von absolutierten Lösungsmitteln führten nicht zum Erfolg. Auch eine Reaktionsführung in der Glove Box blieb ohne Erfolg. Hier besteht noch nach Beendigung dieser Arbeit die Möglichkeit eine weitere Anwendung des Altebat-Anions als Aktivator von Übergangsmetallpolymerisationskatalysatoren zu untersuchen. Eine Möglichkeit könnte hier der Einsatz eines *in situ* generierten Tritylaltebatsalzes sein. Womöglich könnte eine weitere Aufreinigung der Substrate (z.B. durch weiteres Trocknen oder Umkristallisieren der Tritylsalze) zu einer vollständigen Umsetzung führen. Denn Prinzipiell funktioniert die Reaktion.

Bei einem missglückten Kristallisationsversuch, bei welchem durch einen nicht ganz dichten Schliff Spuren von Luftfeuchtigkeit in den Kristallisationskolben gelangt sind, entfärbte sich der Kristallisationsansatz und es bildeten sich farblose Kristalle. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse

dieser Kristalle ergab, dass sich die Altebatsäure **204** (siehe Abbildung 47) gebildet hat. Bei dieser Struktur war ein Sauerstoffatom protoniert, aber immer noch an das Aluminiumzentralatom gebunden. Das Proton wurde, trotz der Kristallisation aus Dichlormethan, weiterhin durch ein THF aus der Reaktionslösung stabilisiert. Hier wurde anders als beim $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79** weiterhin eine S_4 -artige Grundstruktur des Anionengerüsts beibehalten. Diese Einkristall-Röntgenstrukturanalyse stellt eine von bisher nur zwei bekannten Strukturen dar, bei welcher ein Kation an das Anionengrundgerüst gebunden ist. Auffällig ist hier vor allen Dingen eine Verlängerung der Al-O-Bindung des protonierten Sauerstoffs auf 1.84 Å. Die Länge der anderen Al-O-Bindungen ist unverändert.

Dass das THF-Molekül sehr stark an das Proton koordiniert, erkennt man an dem recht kurzen Abstand von 2.43 Å in der O-H-O Bindung und eine Wasserstoffbrückenbindung THF-O-H von 1.58, welches laut CSD-Datenbank eine der kürzeren bekannten Wasserstoffbrückenbindungen darstellt. In Wasser liegt die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung bei ca. 1.81 Å.

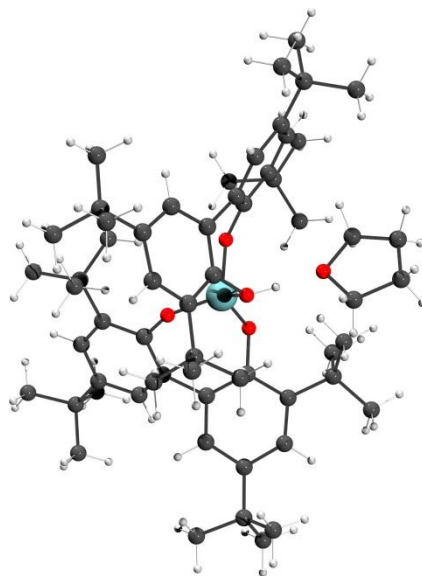
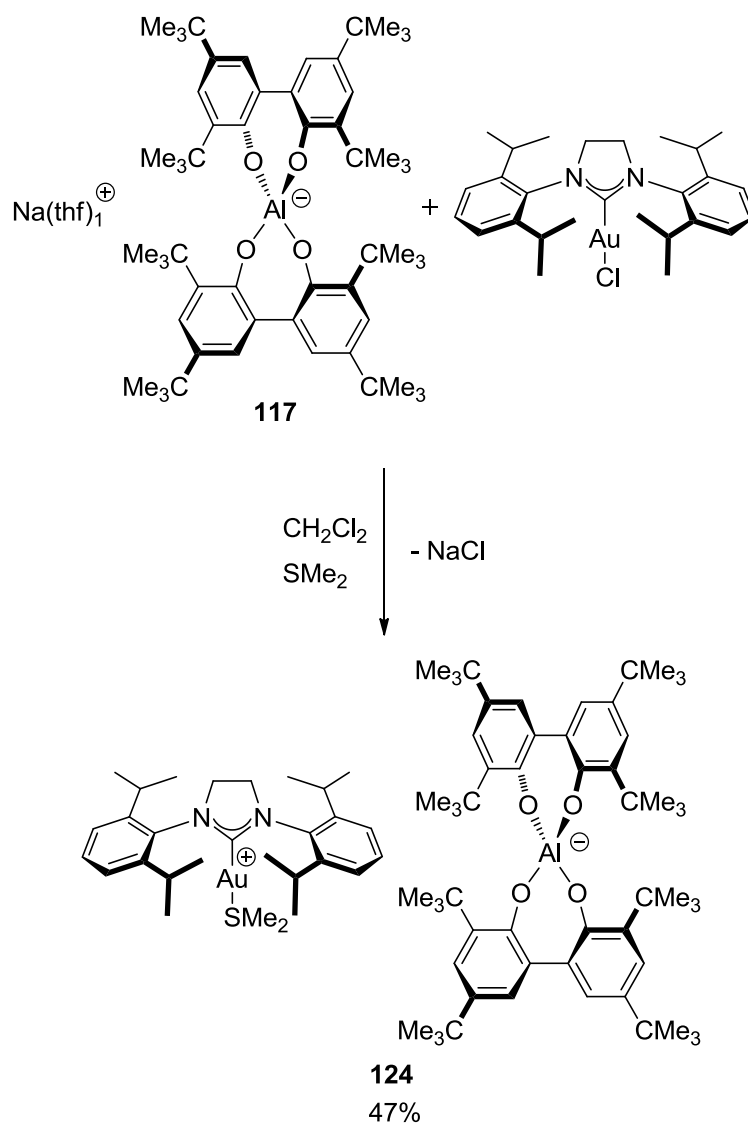


Abbildung 47: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Altebatsäure **204**

Die Isolation der Altebatsäure **204** zeigt, dass es möglich ist, das Altebat **1⁻** selbst in sauren Medien zu isolieren sofern keine kleinen Nukleophile vorhanden sind.

8.2.2.9 Synthese des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)dimethylsulfidaltobats

Die Einführung eines Anions in metallorganische Systeme ist von enormer Bedeutung um die Anioneneffekte untersuchen zu können. Hierzu sollte untersucht werden, in wie weit es gelingt durch Salzmetathesen des $\text{Na}(\text{thf})_1\text{Altebat}$ **117** mit Metallhalogeniden ein isolierbares Metallaltebatsalz zu erhalten. Eines der momentan sehr verbreiteten Übergangsmetallkatalysatorsysteme ist das NHC-Au-System.^[93] Aus diesem Grund wurde das $\text{Na}(\text{thf})_1\text{Altebat}$ **117** mit dem 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)chlorid, welches nach einem bekanntem Protokoll hergestellt wurde,^[94] umgesetzt. Hierzu wurde eine Lösung des 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)chlorids mit ca. 20 Äquivalenten Dimethylsulfid versetzt und eine Suspension des $\text{Na}(\text{thf})_1\text{Altebat}$ **117** in Dichlormethan zugetropft. Es lässt sich eine Aufklärung der Reaktionslösung beobachten. Die Reaktionslösung wurde für eine halbe Stunde gerührt, währenddessen verfärbte sich die Lösung von farblos, über rosa und violett bis hin zu orangerot. Aus dieser Lösung ließ sich nach Filtration über Kieselgur das farblose Produkt durch *n*-Pentan ausfällen. Während der Optimierung der Synthese hat sich herausgestellt, dass die ca. 20 Äquivalente Dimethylsulfid essentiell für die Synthese sind. Werden unter 5 Äquivalente verwendet, verfärbt sich die Reaktionslösung schwarz und es lässt sich kein Produkt isolieren. Das entstehende Goldkation scheint dann zu reaktiv zu sein und sich zu zersetzen. Ähnliches wurde auch bei der Verwendung von $[\text{BArF}_{24}]^-$ als schwach koordinierendem Anion beobachtet.^[95] Verwendet man bei der Salzmetathese einen Überschuss von 50 Äquivalenten zur Stabilisierung des Goldkations, so wird das Natriumkation des $\text{Na}(\text{thf})_1\text{Altebat}$ **117** zu stark solvatisiert, so dass kein Natriumchlorid eliminiert werden kann. Es findet also keine Reaktion statt. Der Einsatz eines $\text{Na}(\text{thf})_5\text{Altebatsalzes}$ **116** führte ebenfalls zu keiner Reaktion. Für die Spaltung der kovalenten Gold-Chlorbindung ist also ein exaktes Einstellen der Reaktionsbedingungen nötig.



Schema 40: Synthese eines NHC-Au(I)-SMe₂algebatsalzes **124**

Durch Lösen des Reaktionsproduktes in Dichlormethan und anschließendem Überschichten mit *n*-Pentan und Abkühlen auf -20 °C konnten Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

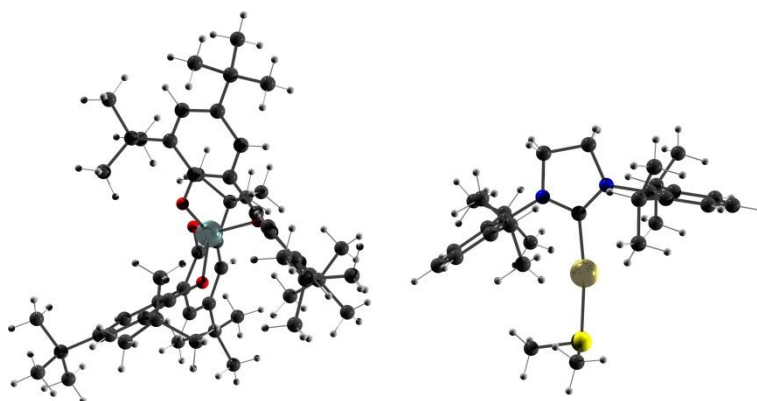


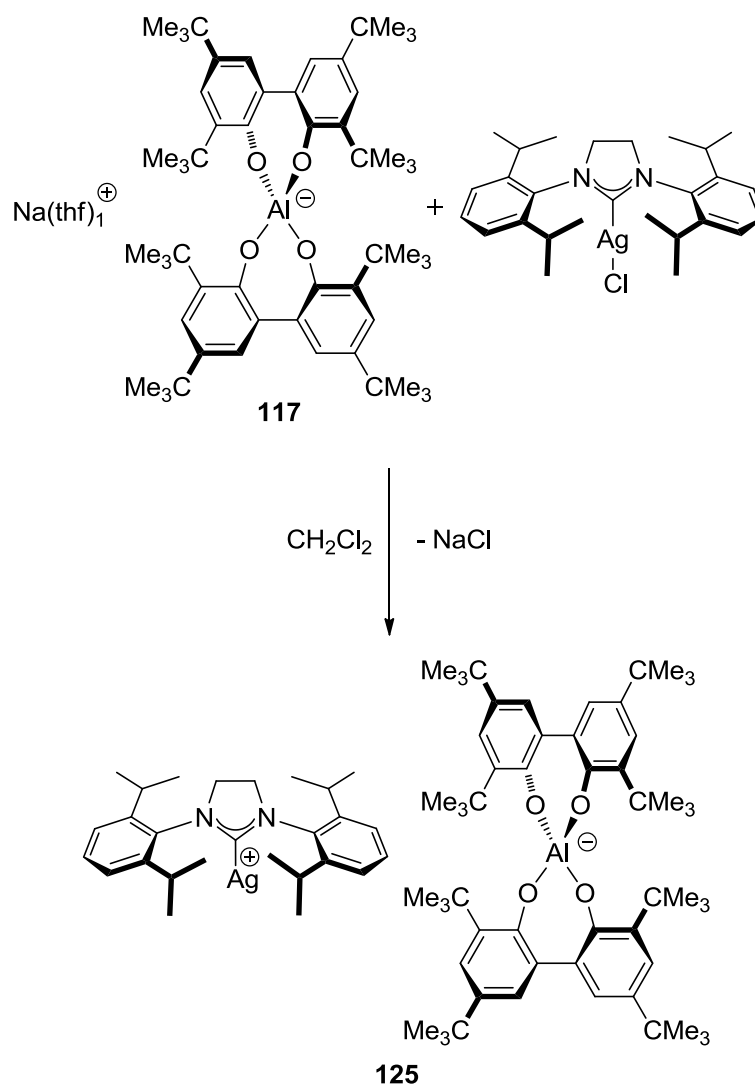
Abbildung 48: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)-dimethylsulfidaltebat **124**

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 48) zeigt eindeutig, dass wieder Anion und Kation weit voneinander getrennt sind. Die positive Ladung am Gold wird durch ein Molekül Dimethylsulfid und nicht durch das Anion stabilisiert. Es ist also möglich mit dem Natriumsalz **117** den gleichen Effekt zu erzielen wie bei anderen Anionen durch das entsprechende Silbersalz. Ein Vorteil des eingesetzten Natriumsalzes **117** gegenüber von Silbersalzen ist, dass Transmetallierungsreaktionen nicht als Nebenreaktionen auftreten können. Dies stellt eine weitere Möglichkeit der Aktivierung von Metallkatalysatoren dar. Man kann durch Salzeliminierung kovalente Metall-Halogenidbindungen brechen und auf diese Weise ein hochreaktives Kation erzeugen.

8.2.2.10 Synthese des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat 125

Nachdem sich aus dem 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)chlorid schon mit Na(thf)₁-Altebat **117** Natriumchlorid eliminieren ließ wurde auch versucht von einem Silbersalz Natriumchlorid zu eliminieren. Dieses scheint auf den ersten Blick eher kontraintuitiv, da man aus einer Natriumchloridlösung mit einer Silbernitratlösung das Silberchlorid ausfällt.^[96] Um das NHC-Ag-Altebat **125** zu synthetisieren wurde eine Lösung des 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)chlorids in Dichlormethan mit der Suspension des Na(thf)₁-Altebats **117** in Dichlormethan unter Lichtausschluss vereinigt und über Nacht gerührt. Nach Filtration über Kieselgur wurde das Produkt durch Ausfällen mit *n*-Pentan erhalten.

Das Produkt wurde zur Kristallisation in Dichlormethan gelöst, zur Stabilisierung mit Dimethylsulfid versetzt und über einen Zeitraum von zwei Monaten bildeten sich unter Schutzgas durch Diffusion von *n*-Pentan in das Kristallisationsgefäß Einkristalle.



Schema 41: Eine Salzeliminierung aus einem Silbersalz mit $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117**

Aus der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 49) lässt sich erkennen, dass Anion und Kation wieder weit voneinander entfernt sind. Des Weiteren erkennt man eindeutig, dass die Silber-Chlorbindung gespalten wurde. Es ist nur nicht das Produkt entstanden, welches angestrebt wurde. Anstelle des NHC-Ag-SMe_2 -Kations wurde ein NHC-Ag-SMe-Ag-NHC Kation erhalten. Da die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung erst nach über drei Monaten nach der Bearbeitung dieses Teilgebietes erhalten wurde, wurde dieser Fund experimentell vorerst nicht weiter untersucht.

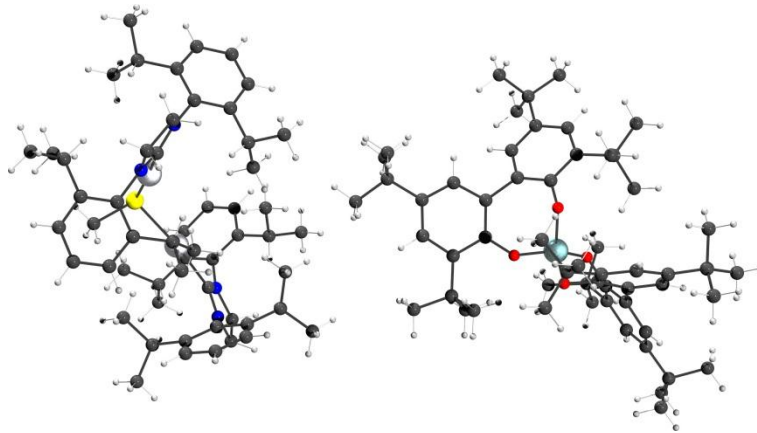


Abbildung 49: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **203**

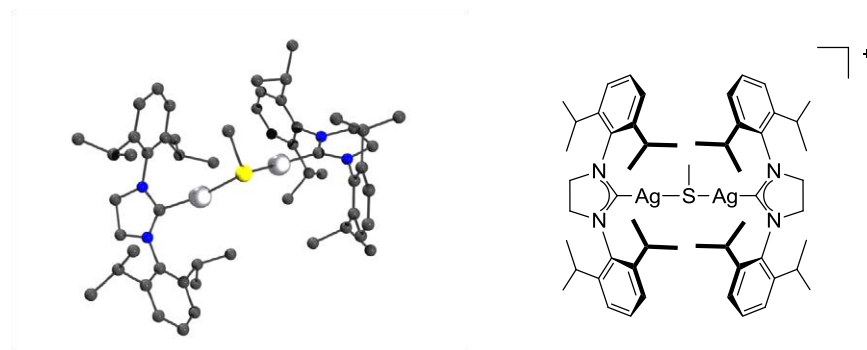
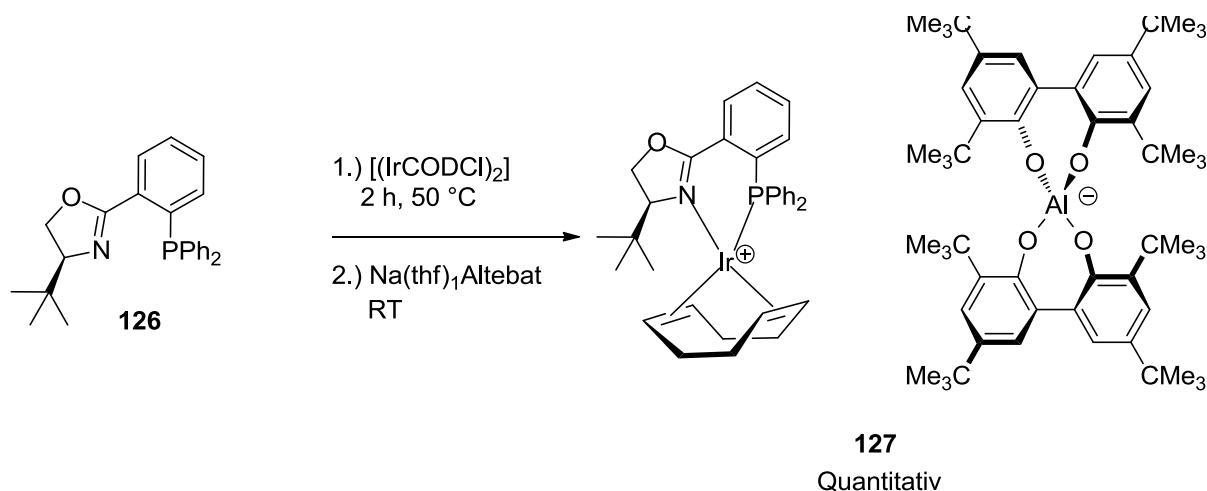


Abbildung 50: Kation der Verbindung **203**

Es lässt sich aber auf jeden Fall festhalten, dass das $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117** in der Lage ist Halogenide selbst von Silbersalzen durch Salzeliminierung zu abstrahieren. Aus diesem Grund wurde auf eine Synthese eines Silbersalzes des Altebat-Anions $\mathbf{1}^-$ verzichtet.

8.2.2.11 Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4-*tert*-butyl-oxazol]}iridium(I)]altebat **127**



Schema 42: Synthese des Hydrierungskatalysators **127**

Gegen Ende dieser Arbeit sollte noch der Einsatz von Altebatsalzen in Anlehnung an die Arbeiten von Pfaltz *et al.*^[10] in einer asymmetrischen Hydrierung als Gegenion zu einem IrPHOX-Katalysator getestet werden. Hierzu wurde der Katalysator **127** nach der Methode von Helmchen *et al.*^[74] hergestellt. Der Anionenaustausch wurde mit Na(thf)₁-Altebat **117** vorgenommen. Dieser verlief problemlos und lieferte das Produkt als orangefarbenen Feststoff. Es handelt sich bei dem verwendeten PHOX-Liganden **126** nicht um den von Pfaltz *et al.* verwendeten PHOX-Liganden, da dieser aus zeitlichem Mangel nicht hergestellt werden konnte und der verwendete Ligand wurde von der Arbeitsgruppe Helmchen für diese Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Der Unterschied dürfte aber nur einen schlechteren *ee*-Wert bei Hydrierungen zur Folge haben.

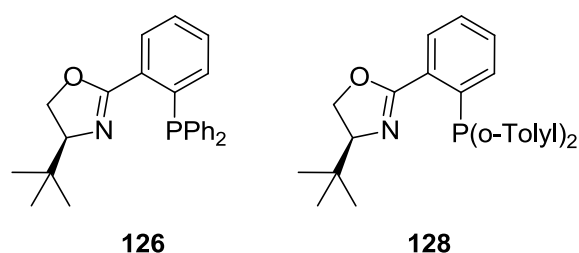
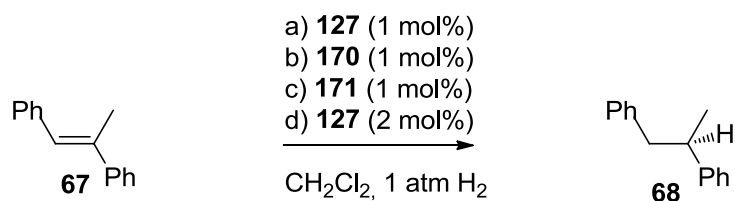


Abbildung 51: Links, der in dieser Arbeit verwendete Ligand, rechts der von Pfaltz *et al* verwendete Ligand

8.2.2.12 Katalytische asymmetrische Hydrierung des *trans*- α -Methylstilben



Schema 43: Testreaktion für die Aktivität der unterschiedlichen Katalysatoren

Um den Anioneneffekt bei der asymmetrischen Synthese zu untersuchen wurde die gleiche Testreaktion, die Hydrierung von *trans*- α -Methylstilben, wie von Pfaltz *et al.* beschrieben verwendet. Diese liefert vergleichbare Ergebnisse. Da im Rahmen dieser Arbeit kein Autoklav zur Verfügung stand, konnten keine höheren Wasserstoffdrücke untersucht werden. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, dass sich in Abhängigkeit des Anions die Aktivität des Katalysators verändert. So konnte bei den Katalysatoren mit einem Chlorid oder einen Tetrafluoroborat als Anion überhaupt kein Umsatz beobachtet werden. Lediglich die Hydrierung mit einem IrPHOXsystem, welches ein Altebat **1**⁻ als Anion enthält zeigt eine Aktivität (siehe Tabelle 25). Der erzielte Umsatz liegt jedoch lediglich bei 7.5 % bei einem *ee*-Wert von 89 % für *(R)*-Propan-1,2-diyldibenzol. Der im Vergleich zu Pfaltz *et al.* schlechtere *ee*-Wert (Pfaltz *et al.* erreichten 97-98 %*ee*). Wenn man die Konzentration des Katalysators **127** erhöht, erhöht sich auch der Umsatz der Reaktion. So konnten durch Einsatz von 2 mol% Katalysator ein Umsatz von 11 % erzielt werden. Nach der Erneuerung des Wasserstoffballons konnte keine Fortsetzung der Reaktion beobachtet werden.

Tabelle 11: Hydrierung mit 1 mol% Katalysator **a-c**. Reaktionsbedingungen: RT, 1 atm. H₂, CH₂Cl₂, Umdrehungszahl: 1200 min⁻¹

Komplex	Umsatz nach GC [%]	Reaktionszeit [h]
[Ir(PHOX)COD]Altebat 127	4.0	0.5
	6.4	1.5
	7.5	60
	7.4	80
[Ir(PHOX)COD]Cl 170	0	2
	0	4
	0	24
[Ir(PHOX)COD]BF ₄ 171	0	1
	0	2.5
	0	3.5
	0	24

Einer der Gründe für den geringen Umsatz ist vermutlich der geringe Wasserstoffdruck der für die Hydrierung angelegt wurde. Es lässt sich aber trotzdem ablesen, dass der Altebatkomplex **127** deutlich aktiver ist als die beiden Referenzsysteme. Dieses deckt sich mit den Ergebnissen von Pfaltz *et al.* die festgestellt haben, dass für diese Reaktion die Koordinationsfähigkeit des Anion einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat. Hierzu sind aber noch weitere Untersuchungen nötig, welche im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt werden konnten. Hier ist vor allem das Verwenden des gleichen Liganden wie von Pfaltz *et al.*, so wie das Arbeiten unter erhöhtem Wasserstoffdruck und das Durchführen der Vergleichsexperimente mit den gleichen Substanzen, wie Pfaltz *et al.* beschrieben, nötig.

8.2.2.13 Zusammenfassung und Ausblick zu den Synthesen und Reaktionen des Altebats 1^-

Im Rahmen dieser Arbeit ist es gelungen eine preiswerte Synthese mit hohen Ausbeuten für diverse Altebatsalze im Multi-Gramm-Maßstab zu realisieren (z.B.: $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** <0.1€/g). Diese Salze haben eine Reihe von hoch interessanten Eigenschaften. Zum einen die extrem gute Löslichkeit des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**- und $\text{N}(n\text{-Bu})_4$ -Altebatsalzes **120** in *n*-Pentan, welches die hohe Lipophile der Anionenklasse widerspiegelt. Weiterhin lässt sich das Altebat-Anion 1^- , welches aufgrund seiner hohen Symmetrie eine hohe Tendenz aufweist rauteförmige Einkristalle zu bilden, zur Strukturaufklärung einsetzen. In vielen Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (siehe Kapitel 14.4) wird auch der schwach koordinierende Anionencharakter des Altebats 1^- deutlich. Diese Eigenschaft wird weiterhin durch erste Hinweise in der asymmetrischen Hydrierung weiter gestützt. Außerdem lässt sich das Altebat 1^- durch Salzmetathesen mit $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117** in alle bisher getesteten Halogenidsalze von Metallen durch eine Salzmetathese einführen. Auch war es möglich vom Tritylchlorid das Chlorid zu abstrahieren. Zusätzlich zeichnet sich das Altebat 1^- durch hohe thermische Stabilität aus und kann selbst bedingt in neutralen wässrigen Medien eingesetzt werden. Die schnelle Hydrolyse in basischen und sauren wässrigen Medien eröffnet die Möglichkeit dieses Anion auch wieder abzubauen. Eine Anwendung als lipophiles Anion in superabsorbierenden Polymeren wird in Kapitel 8.2.4 ausführlich diskutiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit herausgestellten grundlegenden Ergebnisse eröffnen eine Reihe von möglichen Einsatzgebieten. Das Altebat 1^- kann in vielen Fällen als preiswertes Äquivalent für bereits bekannte aber teure und persistente schwach koordinierende Anionen gesehen werden. Gerade bei der asymmetrischen Hydrierung sind bisher nur einleitende Arbeiten durchgeführt werden, wo durch Anpassen der Reaktionsbedingungen an den von anderen Arbeitskreisen verwendeten Methoden eine Einordnung des Altebats 1^- in die bereits etablierten Systeme der schwach koordinierenden Anionen möglich ist.

8.2.3 Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2⁻

Bei dem Bortebat 2⁻ handelt es sich um das Boranalogon des Altebats 1⁻. Das heißt der Name BORTEBAT steht dementsprechend für ein **Borat** mit acht **tert-butyl**-Gruppen. Aufgrund der kürzeren Bor-Sauerstoffbindungen sollte eine bessere Abschirmung des Kerns des Anions gegenüber Nucleophilen und Elektrophilen erreicht werden. Borate weisen allgemein eine sehr hohe Stabilität gegenüber Basen auf, da sie über einen Dissoziativ-Assoziativen-Mechanismus zerfallen. Der Assoziativ-Dissoziative Mechanismus ist nicht möglich, da das Boratom dafür zu klein ist und keine fünf Liganden im Übergangszustand Platz finden würden. Aus diesem Grund sollte das Bortebat-Anion 2⁻ auch in basischen wässrigen Medien stabil sein.

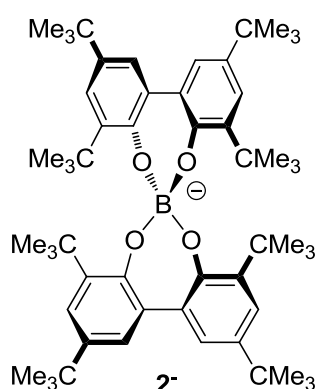
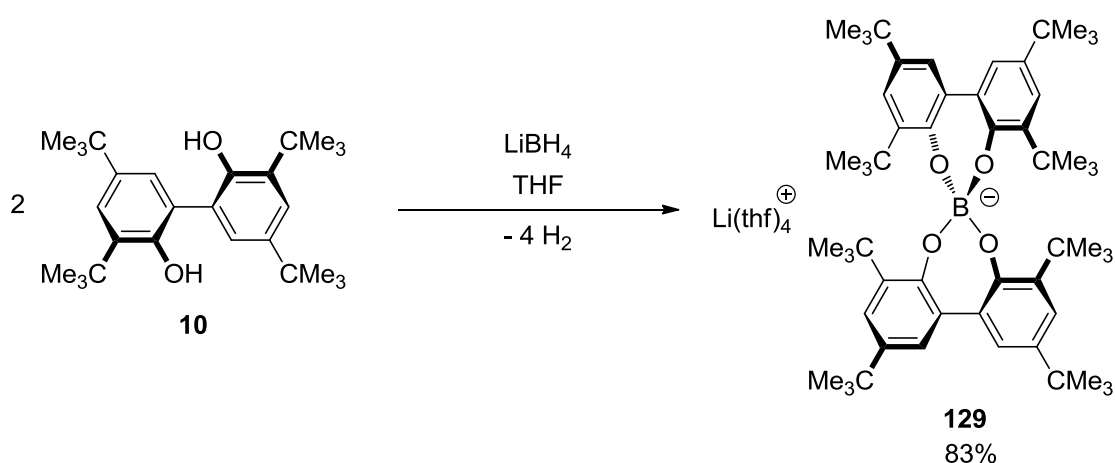


Abbildung 52: Struktur des Bortebat-Anions 2⁻

8.2.3.1 Synthese des Li(thf)₄Bortebats 129



Schema 44: Synthese des Li(thf)₄-Bortebats 129

Die Synthese des Boranalogon des Li(thf)₄-Altebats 74 verläuft nach derselben Methode ab wie die Altebatsynthese mit nur einem Unterschied. Da das Boratom kleiner ist und die Bor-Sauerstoff-

bindung kürzer ist, gibt es eine stärkere sterische Abstoßung der *tert*-Butyl-Gruppen der beiden Biphenole. Dies führt zu einer verlängerten Reaktionszeit von acht Tagen unter Rückflussbedingungen. Aber auch hier lassen sich die Reaktionen ohne Probleme im Multi-Gramm Maßstab durchführen. Das auf diese Weise erhaltene $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Salz **129**, welches eine beeindruckend hohe Löslichkeit von 43 g/L (bei 22 °C) in *n*-Pentan aufweist (unter Schutzgasbedingungen bestimmt). Dies ist selbst um einen Faktor von sechs größer als die Löslichkeit des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat (7 g/L) und auch größer als die des Tetrabutylammoniumaltebat **120** (33 g/L).

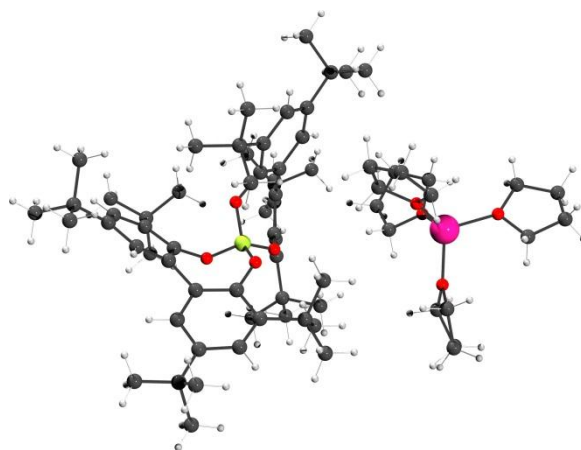
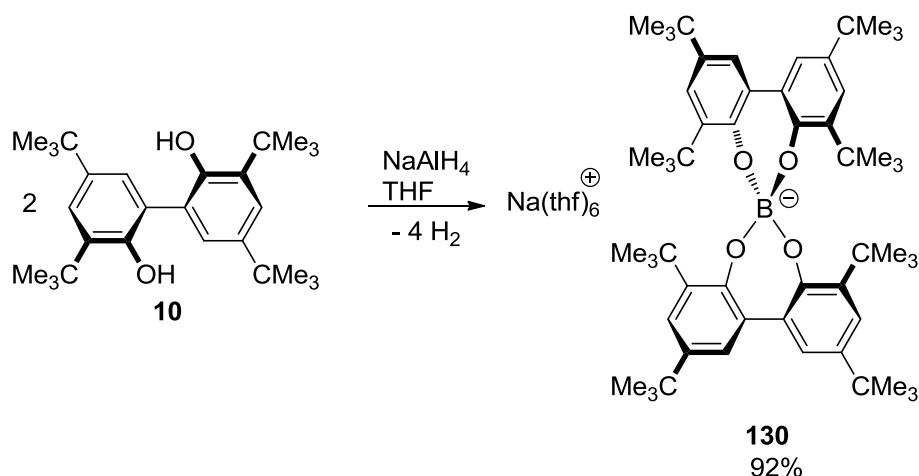


Abbildung 53: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebats **129**

Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus THF durch Abkühlen einer gesättigten Lösung erhalten werden. In dieser Einkristall-Röntgenstrukturanalyse weist das Anion, wie durch die Rechnungen vorhergesagt (siehe Kapitel 8.1.1), eine S_4 -Symmetrie auf. Es ist bisher im Gegensatz zu den Altebat-Salzen in keinem Fall gelungen eine Struktur zu erhalten, wo entweder das Anion eine D_2 -artige Grundstruktur aufweist oder ein Elektrophil an eines der vier zentralen Sauerstoffatome koordiniert. Dies spiegelt die bessere Abschirmung gegenüber dem Altebat-Anion **1** der zentralen reaktiven Stellen wieder. Analog zum Altebat **1** kann man in dieser Struktur aber den schwach koordinierenden Charakter des Anions erkennen, da wieder ein großer Abstand zwischen Anion und Kation zu erkennen ist. Im Gegensatz zum $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** ist das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat **129** in wässrigen neutralen und basischen Lösungen stabil. Im wässrigen sauren Milieu zerfällt das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat **129** dafür instantan.

8.2.3.2 Synthese der Na(thf)_x-Bortebatsalze (x= 0,6-6)



Schema 45: Synthese des Na(thf)₆-Bortebats **130**

Analog zur Lithiumverbindung lässt sich auch bei der Synthese des Na(thf)_x-Bortebats (x =0,6-6) eine Verlängerung der Reaktionszeit auf acht Tage im Vergleich zu dem jeweiligen Aluminiumderivat beobachten. Nach einem stöchiometrischen Einsatz der Edukte ist die einzige mögliche Aufarbeitung ein Abtrennen von einem möglichen Überschuss an Biphenol **10** durch Sublimation und das Abfiltrieren von anorganischen Verbindungen über Kieselgur wonach sich ein reines Produkt als plastischer Schaum als Produkt erhalten lässt. Unter den Bedingungen der Sublimation wird zusätzlich das Na(thf)_x-Bortebat (x =0,6-6) in die für Salzmetathesen reaktivere Form Na(thf)₁-Bortebat **131** überführt (siehe Tabelle 12).

Tabelle 12: THF-Eliminierung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Die Zeitangaben sind fortlaufend und der THF-Gehalt bei einem Ansatz durch NMR-Spektroskopisch bestimmt)

Temperatur und Druck	Verhältnis: THF/Bortebat 2
50 °C bei 300 mbar	7,0
r.t. bei 0.1 mbar	3,2
60 °C bei 0.1mbar	1,4 (nach 8 h)
90 °C bei 0.1 mbar	0,6 (nach 12 h)
120 °C bei 0.1 mbar	0,6 (nach 8 h)

Die THF-Eliminierung läuft erwartungsgemäß unter ähnlichen Bedingungen ab wie beim Aluminiumsalz **116**. Auch hier nimmt dadurch die Löslichkeit der Verbindung ab, so dass alle weiteren Reaktionen dieser Verbindung in einer Suspension durchgeführt werden.

Im Gegensatz zur Aluminiumverbindung **116** konnte hier jedoch ein Einkristall durch Auskristallisieren aus einer konzentrierten THF-Lösung durch Abkühlen auf $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ gewonnen werden. In der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (siehe Abbildung 54) erkennt man, dass sich bis zu sechs THF-Moleküle an das Natriumkation koordinieren lassen. Das $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Kation ist vom Anion räumlich deutlich getrennt.

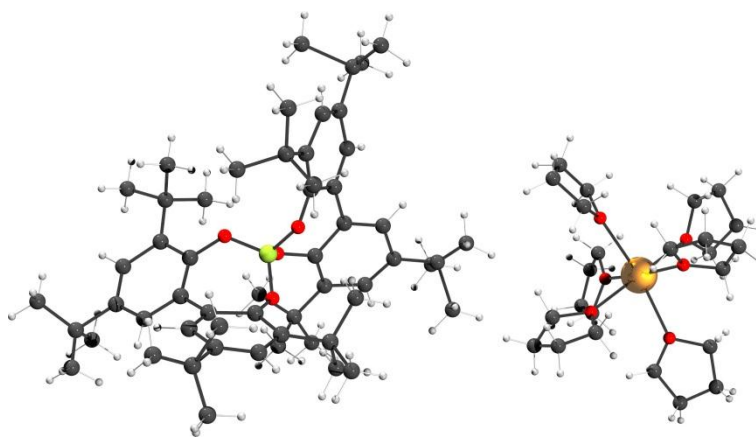
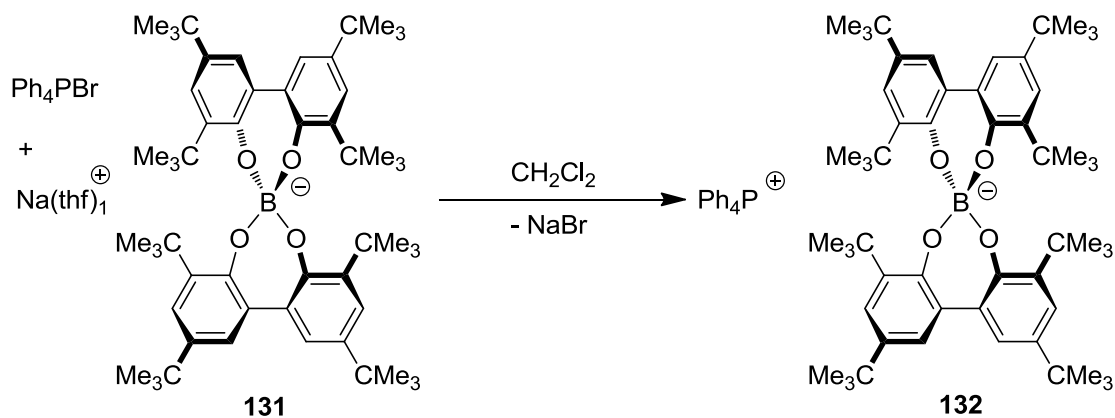


Abbildung 54: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Bortebats **130**

8.2.3.3 Synthese des Tetraphenylphosphoniumbortebats **132**



Schema 46: Salzmetathese des $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Bortebats **131** mit Tetraphenylphosphoniumbromid **132**

Die Synthese des Tetraphenylphosphoniumbortebats **132** verläuft analog zu der Verbindung des Tetraphenylphosphoniumaltebats **121** (siehe Kapitel 8.2.2.7). Auch hier lässt sich durch Filtrieren über Kieselgur und durch zwei Waschvorgänge mit *n*-Pentan eine elementaranalysenreine Substanz in guter Ausbeute erreichen. Die Intention bei der Synthese dieser Verbindung lag darin, ein möglichst gut kristallisierendes Kation einzusetzen um Einkristalle zu erhalten. Einkristalle konnten unter anderem durch Kristallisation aus Aceton erhalten werden. Auf diese Weise konnte die erste Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eines Bortebats **2** erhalten werden. Man kann hier die bereits berechneten Eigenschaften, wie die schwache Koordination an das Kation oder die S_4 -Symmetrie des

Anions erkennen. Des Weiteren kann man diese Einkristall-Röntgenstrukturanalyse gut mit der der analogen Aluminiumverbindung (siehe Abbildung 46) vergleichen. Hieraus kann man erkennen, dass der einzige signifikante Unterschied zwischen diesen beiden Verbindungen **121** und **132** der Bindungsabstand zwischen der B-O-Bindung ($1.47 \pm 0.1 \text{ \AA}$) und der längeren Al-O-Bindung ($1.75 \pm 0.1 \text{ \AA}$) ist.

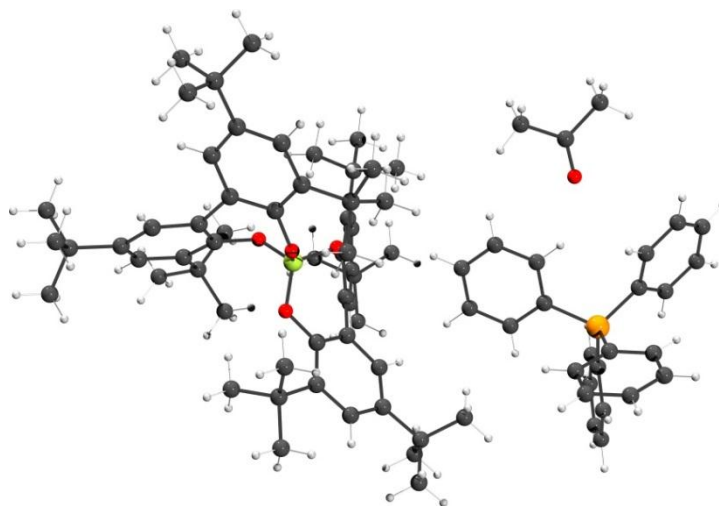
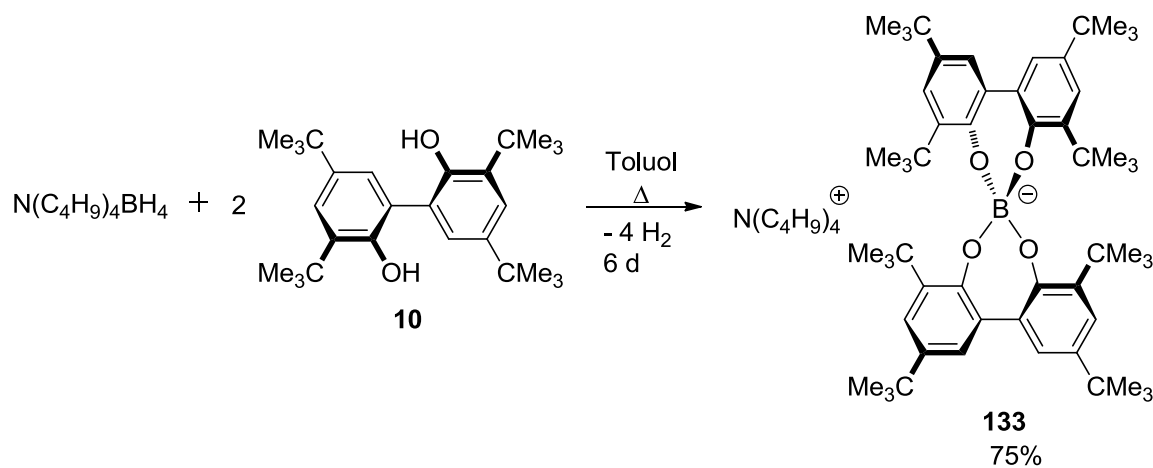


Abbildung 55: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphoniumboratebs **132**

8.2.3.4 Synthese des Tetrabutylammoniumboratebs **133**



Schema 47: Synthese des Tetrabutylammoniumboratebs **133**

Eine Salzmetathese durch ein Alkalimetallboratebsatz und Tetrabutylammoniumbromid ist bisher immer fehlgeschlagen und scheitert an einer Zersetzung des Boratebs **2⁻**. Aus diesem Grund wurde das Tetrabutylammoniumborateb **133** aus dem Tetrabutylammoniumborhydrid hergestellt. Wie bisher alle untersuchten Synthesen des Boratebs **2⁻** aus den Borhydriden, bedarf es auch hier einer sehr langen Reaktionszeit von sechs Tagen unter Rückflussbedingungen in Toluol. Aber auch hier

wird wieder eine hohe Ausbeute von 94 % erhalten. Da bereits beim Altebat **1** durch den Austausch des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Kations gegen ein Tetrabutylammoniumkation eine Löslichkeitszunahme von einem Faktor sechs in *n*-Pentan erzielt werden konnte, wurde ein ähnlicher Effekt auch beim Bortebat **2** erwartet. Das Tetrabutylammoniumbortebat **133** ist in *n*-Pentan unerwartet sehr schwer löslich. Eine Erklärung konnte für diesen Effekt bisher nicht gefunden werden.

8.2.3.5 Zusammenfassung zu den Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2⁻

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Boranaloga des Altebats 1⁻ erfolgreich hergestellt und charakterisiert. Die Verbindungen unterscheiden sich in drei wesentlichen Punkten von den Aluminiumanaloga. Der erste ist die verlängerte Reaktionszeit, welche zur Synthese des Bortebat-Anions 2⁻ benötigt wird. Hier wäre es von entscheidendem Vorteil eine Möglichkeit zu finden wie sich die Reaktionszeit deutlich herabsetzen lässt. Eine Synthese basierend auf einer Lithium-Natriumaluminiumlegierung ohne Lösungsmittel könnte hier eine alternative Möglichkeit darstellen. Der zweite entscheidende Unterschied ist, dass das Bortebat-Anion 2⁻ in wässrigen und basischen Medien stabil ist. Dieses eröffnet eine Reihe von Einsatzgebieten, welche sich mit dem hydrolyseempfindlichen Altebat 1⁻ nicht realisieren lassen. Der dritte Unterschied zwischen Altebat 1⁻ und Bortebat 2⁻ liegt in den unerwartet unterschiedlichen Löslichkeiten der beiden Anionen, je nachdem welches Kation verwendet wird. Bei den Gemeinsamkeiten ist neben der thermischen Stabilität, der preiswerten Herstellung und Möglichkeit die das Bortebat 2⁻ im Multi-Gramm-Maßstab herzustellen vor allem die hohe Löslichkeit und die schwache Koordination gegenüber Kationen zu nennen.

Tabelle 13: Der Vergleich zwischen Altebat 1⁻ und Bortebat 2⁻

Altebat 1 ⁻	Bortebat 2 ⁻
+ Kurze Reaktionsdauer bei der Synthese	- Lange Reaktionsdauer bei der Synthese
- Bedingt wasserstabil und basenlabil	+ Wasser- und basenstabil
- Säurelabil	- Extrem Säurelabil
Li(thf) ₄ -Salz 74 (7 g/L bei RT in <i>n</i> -Pentan löslich)	Li(thf) ₄ -Salz 129 (ca. 40 g/L bei RT in <i>n</i> -Pentan löslich)
N(<i>n</i> -Bu) ₄ -Salz 120 (33 g/L bei RT in <i>n</i> -Pentan löslich)	N(<i>n</i> -Bu) ₄ -Salz 133 (unlöslich in <i>n</i> -Pentan)
+ Hohe Tendenz zur Bildung von Einkristallen	+ Hohe Tendenz zur Bildung von Einkristallen
+ Temperaturstabil bis 200 °C	+ Temperaturstabil bis 200 °C
+ Im Multi-Gramm-Maßstab herstellbar	+ Im Multi-Gramm-Maßstab herstellbar
+ Geringe Tendenz an Kationen zu Koordinieren	+ Geringe Tendenz an Kationen zu Koordinieren
+ Einführung durch Salzmetathese in vielen Systemen bereits realisiert	- Salzmetathese bisher erst in einem Fall erfolgreich durchgeführt
+ Salze sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich	+ Salze sind in unpolaren Lösungsmitteln gut löslich

8.2.3.6 Ausblick zu den Synthesen und Reaktionen des Bortebats 2⁻

Durch diese Arbeit wurden die Grundlagen für eine breite Anwendung des Bortebats 2⁻ gelegt. In weiterführenden Untersuchungen geht es jetzt darum diesen Anwendungsbereich konkret zu untersuchen. Hier ist vor allem die Anwendung in superabsorbierenden Polymeren für unpolare Lösungsmittel zu nennen. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten von einigen Altebat 1⁻- und Bortebat 2⁻-Salzen in *n*-Pentan könnten die superabsorbierenden Polymere auf Bortebat 2⁻-Basis erhöhte maximale Quellfaktoren oder abgesenkte minimale Quelltemperaturen erreichen.

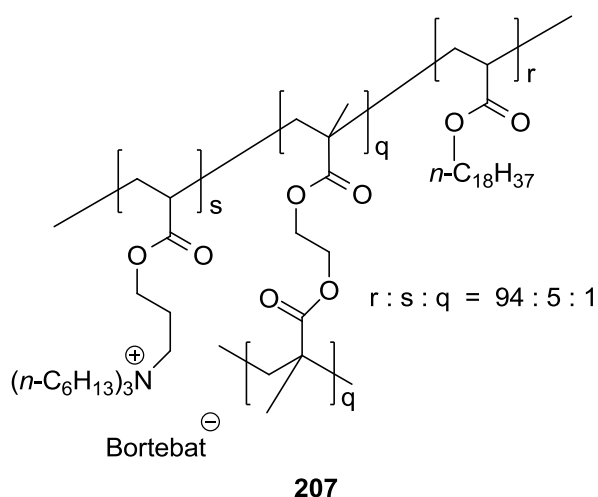


Abbildung 56: Mögliches superabsorbierendes Polymer auf Bortebat 2⁻-Basis

Des Weiteren soll in weiterführenden Arbeiten analog wie beim Altebat 1⁻ (siehe Kapitel 0) eine Darstellung von metallorganischen Verbindungen (z.B.: **208**) mit einem Bortebat-Anion realisiert werden.

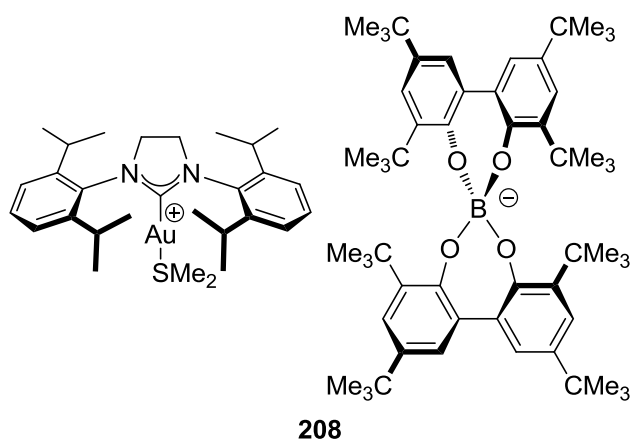
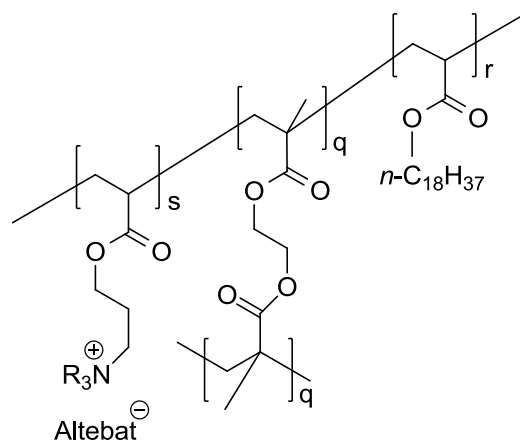


Abbildung 57: Geplantes Bortebat-Salz **208**

8.2.4 Synthese von superabsorbierenden Polymeren für unpolare Lösungsmittel

Die in dieser Arbeit hergestellten superabsorbierenden Polymere für unpolare Lösungsmittel entsprechen alle der in Abbildung 58 dargestellten Struktur und verfügen über drei entscheidende Merkmale.

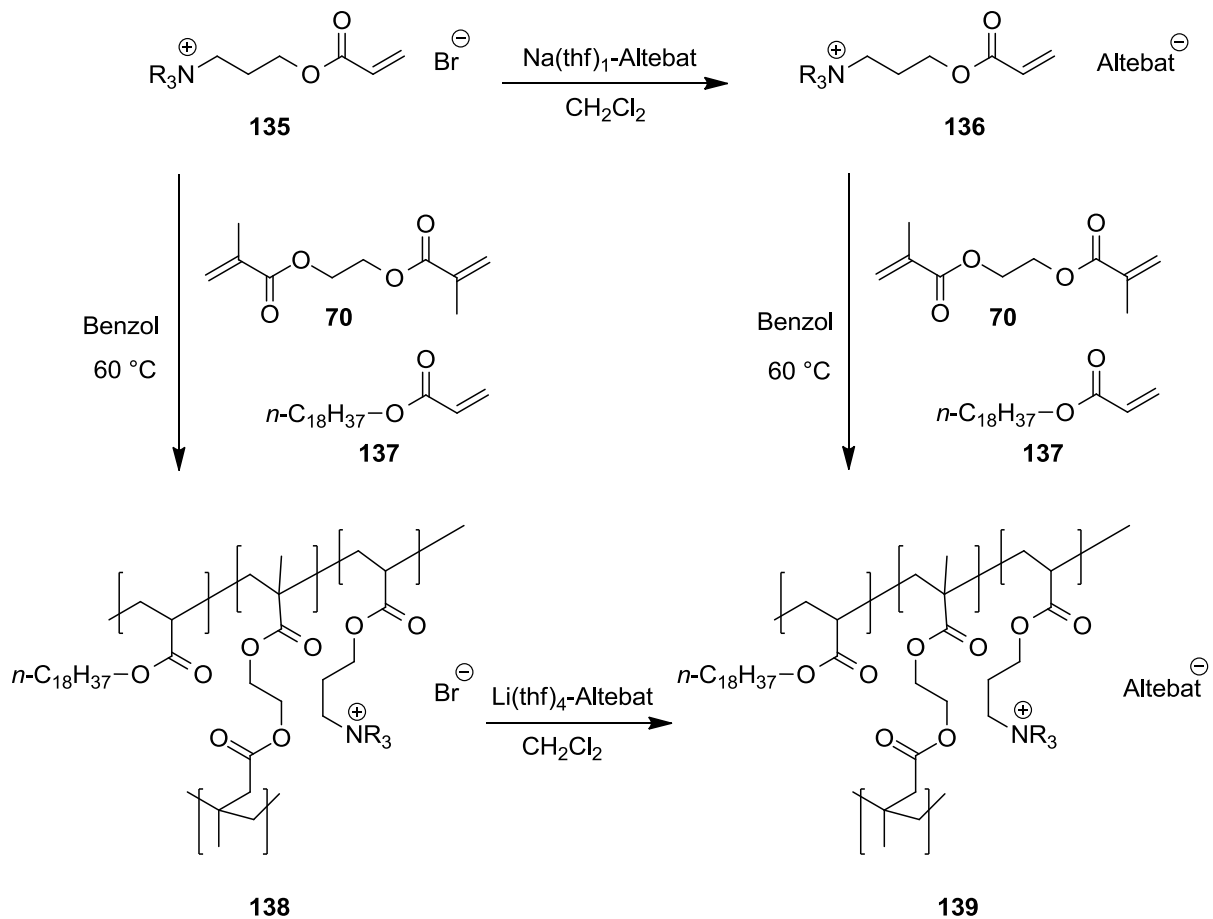
- 1) Der Einsatz von Octadecylacrylat als Hauptbestandteil des Polymers sorgt für den unpolaren Charakter des gesamten Polymers.
- 2) Die Konzentration des Vernetzers **70** spielt eine entscheidende Rolle bei der maximalen Quellung des Polymers. Ist die Vernetzung zu groß, quillt das Polymer kaum, ist die Vernetzung zu klein, löst sich das Polymer während des Quellvorgangs.
- 3) Die Verwendung eines in dem jeweiligen Lösungsmittel solvatisierbaren Salzes (s) sorgt für den Superabsorbereffekt.



134

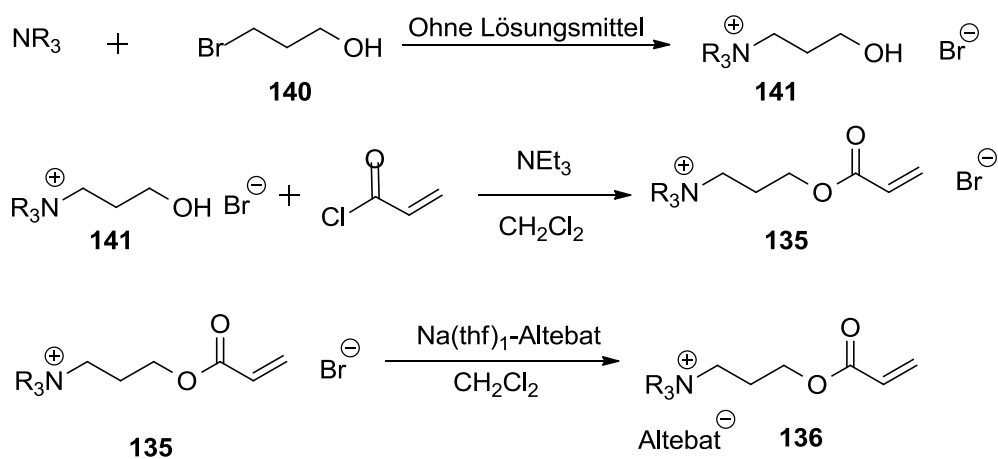
Abbildung 58: Allgemeine Struktur eines altebathaltigen superabsorbierenden Polymers

Bei der Synthese des altebathaltigen superabsorbierenden Polymers gab es grundsätzlich zwei Ansätze. Zum einen der Salzaustausch an einem bestehendem Polymer, zum anderen das Copolymerisieren eines altebathaltigen Salzes (siehe Schema 48). Im Rahmen dieser Arbeit wurden beide Wege untersucht.



Schema 48: Allgemeiner Synthesepfad für alatehaltige superabsorbierende Polymere

Die Synthese des salzhaltigen Monomers **136** verläuft nach einer dreistufigen Synthese (siehe Schema 49) analog der Syntheseroute von Sada *et al.*^[54]



Schema 49: Allgemeine Synthese eines alatehaltigen Monomers

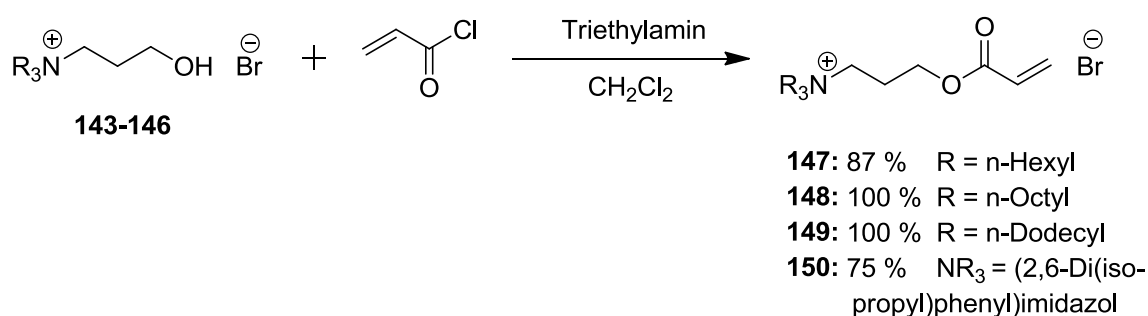
8.2.4.1 Synthesen der Ammoniumbromide 142-146



Schema 50: Umsetzung eines Amins mit 3-Brompropan-1-ol zum korrespondierenden Ammoniumbromid

Sada *et al.* führten diese Reaktion mit einem Verhältnis von 2 Äquivalenten 3-Brompropan-1-ol pro Äquivalent Trihexylamin durch und konnten nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden bei 60 °C eine Ausbeute von 46 % erreichen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass ein höherer Überschuss an 3-Brompropan-1-ol zu höheren Ausbeuten bezüglich des jeweiligen Amins führt und sich anschließend das überschüssige 3-Brompropan-1-ol zurückgewinnen lässt. Hierzu muss nur nach dem Ausfällen des Produktes mit Diethylether das Lösungsmittel destilativ abgetrennt werden. Auf diese Weise konnten, je nach Amin, Ausbeuten von 74-87 % erreicht werden. Die einzige Ausnahme stellt die Synthese des *N*-3-Hydroxypropyl-*N, N, N*-tri(*n*-dodecylamin)ammoniumbromid dar, wo lediglich 31 % Ausbeute erreicht wurden. Durch die optimierte Synthese ist eine Vielzahl von Ammoniumbromidsalzen im großen Maßstab in guten Ausbeuten zugänglich. Zusätzlich liefert die Aufarbeitung durch Ausfällen mit Diethylether elementaranalysenreines Produkt. Hier wurde im Vergleich zu Sada *et al.* (Die Verbindung **143** wurde nur durch ¹H-NMR-Spektren und durch MALDI-TOF charakterisiert) auch eine vollständige Analytik durchgeführt.

8.2.4.2 Umsetzung der Ammoniumbromide 142-146 mit Acrylsäurechlorid

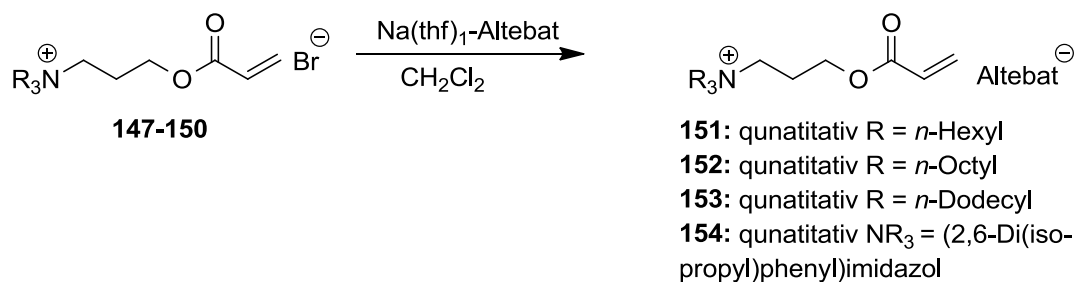


Schema 51: Einführung der Acrylatfunktionalität

Auch die zweite Stufe zum salzhaltigen Monomer **136** wurde analog der Vorschrift von Sada *et al.* durchgeführt. Auch lag in der Literatur nur eine Beschreibung durch ¹H-NMR-Spektrum vor. In dieser

Arbeit konnte durch die Erhöhung von 2 Äquivalenten Triethylamin auf 4 Äquivalente die Ausbeute gesteigert werden. Hier konnten Werte von 75-100 % erreicht werden.

8.2.4.3 Synthese der Ammoniumaltebatverbindungen 151-154

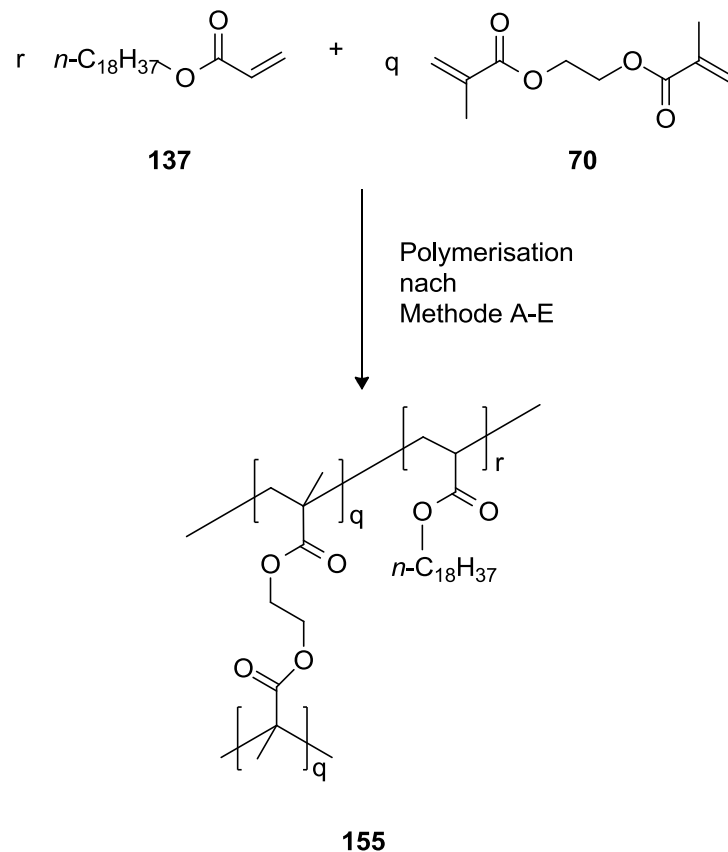


Schema 52: Synthese der der salzhaltigen Komponenten der angestrebten Superabsorber

Die Synthese der Ammoniumaltebatverbindungen 151-154 wurde analog der bisher durchgeführten Salzmetathesen in Dichlormethan durchgeführt. Hierbei wurde das entsprechende Ammoniumbromid in Dichlormethan gelöst und mit einer Suspension von Na(thf)₁-Altebat versetzt und für 30-90 min gerührt. Es konnte kein merklicher Niederschlag beobachtet werden. Nach einer Filtration über Kieselgur und einem anschließendem Entfernen des Lösungsmittels konnte ein gelber Schaum erhalten werden, von dem sich das während der Reaktion entstandene Natriumbromid allerdings nicht abtrennen ließ. Das nicht nur die Edukte zurückisoliert wurden, wurde durch einen veränderten Habitus des gewonnen Produktes deutlich. Weiterhin deutet das veränderte Verhalten der Substanz bei der Polymerisation darauf hin, dass die Salzmetathese erfolgreich gewesen sein muss. Aus diesem Grund und da keine Beeinträchtigung der folgenden Eigenschaften zu erwarten war, wurde mit der erhaltenen Substanz weiter gearbeitet. Bei der Reaktion ist es durch diverse Methoden nicht gelungen das Natriumbromid abzutrennen.

So führte das Austauschen des Na(thf)₁-Altebats **117** gegen das Li(thf)₄-Altebat **74** nicht zum Erfolg. Auch durch Extrahieren mit einem Wasser/Dichlormethan Zweiphasensystem blieb erfolglos genauso wenig führte eine Extraktion des Produktes mit *n*-Pentan zu dem gewünschten reinen Produkt. Auch ein Durchführen der Salzmetathese in einer durch schnelles Rühren erzeugten Wasser/Dichlormethan-Emulsion blieb erfolglos.

8.2.4.4 Wahl der Polymerisationsmethode



Schema 53: Untersuchung unterschiedlicher Polymerisationsmethoden an der Synthese eines NG 18

Anhand der Synthese eines nicht ionischen Gels wurden im Rahmen dieser Arbeit unterschiedliche Polymerisationsmethoden untersucht:

Methode A: Leicht modifizierte Literaturvorschrift nach Sada *et al.*: Polymerisation in einem NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm unter Schutzgas durch Zugabe von 0.035-0.070 mol/L AIBN zu einer Monomerkonzentration von 2 mol/L in Benzol auf einem Gesamtvolumen von 1 mL für 24 h bei 60 °C. ^[13, 54]

Methode B: Polymerisation in einem NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm durch Zugabe von 0.035-0.070 mol/L AIBN zu einer Monomerkonzentration von 2 mol/L in Benzol auf einem Gesamtvolumen von 1 mL für 24 h bei 60 °C.

Methode C: Polymerisation in einem NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm ohne Zugabe von AIBN zu einer Monomerkonzentration von 2 mol/L in Benzol auf einem Gesamtvolumen von 1 mL für 24 h bei 60 °C.

Methode D: Polymerisation in einem Rollrandgläschen mit einem Durchmesser von 20 mm unter Rühren und unter Schutzgas durch Zugabe von 0.035-0.070 mol/L AIBN zu einer Monomerkonzentration von 2 mol/L in Benzol auf einem Gesamtvolumen von 4 mL für 24 h bei 60 °C.

Methode E: Polymerisation in einem Reagenzglas mit einem Durchmesser von 18 mm durch Zugabe von 0.035-0.070 mol/L AIBN zu einer Monomerkonzentration von 2 mol/L in Benzol auf einem Gesamtvolumen von 12 mL für 24 h bei 60 °C.

Bei **Methode A** handelt es sich um eine leicht modifizierte Literaturvorschrift (basierend auf den Arbeiten von Sada *et al.*). Es wurde anstelle von einer Kapillare mit einem Durchmesser von 7 mm wird ein NMR-Röhrchen mit einem Durchmesser von 5 mm. Auf diese Weise konnte ein mechanisch stabiles Polymer mit den in der Literatur angegebenen Eigenschaften erhalten werden.^[13, 54]

Methode B unterscheidet sich zu **Methode A** nur darin, dass kein Schutzgas verwendet wird. Es konnten mit dieser Methode die gleichen Ergebnisse wie mit **Methode A** erzielt werden. Eine Polymerisation nach **Methode C** ohne Zugabe eines Radikalstartes führte zu keiner erfolgreichen Polymerisation. Im Rahmen der Untersuchung der Radikalstarterkonzentration, wurde festgestellt, dass für eine Konzentration von 0.035-0.149 mol/L die Polymere die gleichen Eigenschaften aufweisen. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit immer eine Menge von 0.035-0.070 mol/L an Radikalstarter eingesetzt. Eine Vergrößerung des Maßstabes (**Methode D**) unter Verwendung eines Rollrandglases, mit einem größeren Durchmesser und unter Rühren, führte zu keinem mechanisch stabilen Polymer. Auch eine Reaktion im Reagenzglas (**Methode E**) führte zu keinem mechanisch stabilen Polymer. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die **Methode B** für die weiteren Synthesen verwendet.

Standardprozedur zur Synthese der superabsorbierenden Polymere:

- 1) Reaktionspartner im NMR-Röhrchen einwiegen und homogenisieren
- 2) 24 Stunden bei 60 °C erhitzen
- 3) NMR-Röhrchen zerstören und Lösungsmittel verdampfen lassen (für 24 Stunden an der Luft)
- 4) Glasreste mechanisch entfernen
- 5) Quellreinigung für 24 Stunden in 10 mL Benzol (nicht polymerisierte Monomere werden gelöst und verteilen sich in der Lösung)
- 6) Abtrennen der Benzollösung vom Polymer durch Filtration
- 7) Restliches Lösungsmittel verdampfen lassen (24 Stunden an der Luft)
- 8) Letzte Lösungsmittelreste bei 0,1 mbar entfernen
- 9) Überprüfung der Qualität der Polymere durch Quellversuche in Dichlormethan und THF

8.2.4.5 Verwendete Nomenklatur

NG18_{1.0/0.4}

NG: nicht ionisches Gel (siehe Kapitel 8.2.4.7)

18: Länge der des Acrylesters, hier: Octadecylacrylat

1.0/0.4: Vernetzerkonzentration in %/Eingesetzte Lösungsmittelmenge in mL Benzol

EG18-A_{08/0.1}

EG: Elektrolytgel (siehe Kapitel 8.2.4.8)

18: Länge der des Acrylesters hier: Octadecylacrylat

A-D: Steht für die unterschiedlichen Kationen die in dieser Arbeit für die Synthese des salzhaltigen Monomers eingesetzt wurden (siehe Schema 55)

1.0/0.4: Vernetzerkonzentration in %/Eingesetzte Lösungsmittelmenge in mL Benzol

8.2.4.6 Die Quellexperimente

Die zentrale Analytikmethode für superabsorbierende Polymere ist die Bestimmung von Quellfaktoren. Die allgemeine Vorgehensweise besteht darin, die Polymere auf Stücke von 2-20 mg zu schneiden, diese in einem Gefäß mit 4 mL Lösungsmittel 48 Stunden quellen zu lassen und anschließend zu wiegen. Ein exemplarischer Verlauf in Abbildung 59 dargestellt.



Zuschneiden der Polymere



48 Stunden Quellen lassen

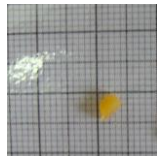


Auswiegen

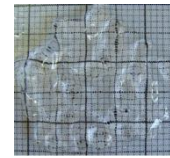
Abbildung 59: Allgemeine Vorgehensweise zur Ermittlung von Quellfaktoren

Gleichzeitig wurden ein Teil der Quellversuche durch Bilder dokumentiert. Auf diesen kann man eindeutig den absorbierenden Effekt der Polymere erkennen. In Abbildung 60 ist die Untersuchung der Quellfaktoren von einem EG und einem NG in 1,2-Dichlormethan dargestellt. Hier lässt sich

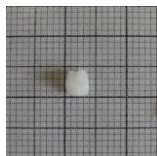
eindeutig der Effekt eines copolymerisierten Salzes erkennen. Ein salzfreies Polymer (unten) quillt in 1,2-Dichlormethan so gut wie gar nicht, während ein salzhaltiges Polymer (oben) eine extrem starke Quellung aufweist. Hierbei bleibt das Polymer aber immer noch mechanisch stabil und lässt sich durch Filtration abtrennen.



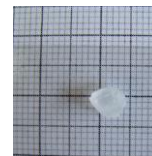
EG18-A-1.0/0.4 Vor der Quellung



EG18-A-1.0/0.4 in 1,2-Dichlorethan gequollen



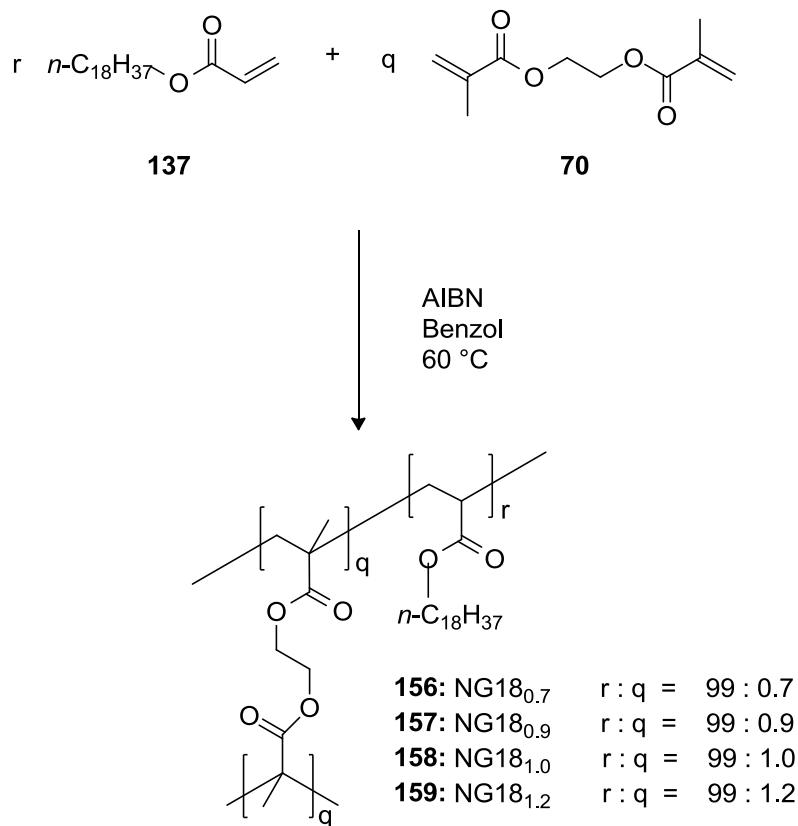
NG18-1.0/0.4 Vor der Quellung



NG18-1.0/0.4 in 1,2-Dichlorethan gequollen

Abbildung 60: Exemplarische Bilder vor und nach dem Quellvorgang (hier in 1,2-Dichlorethan)

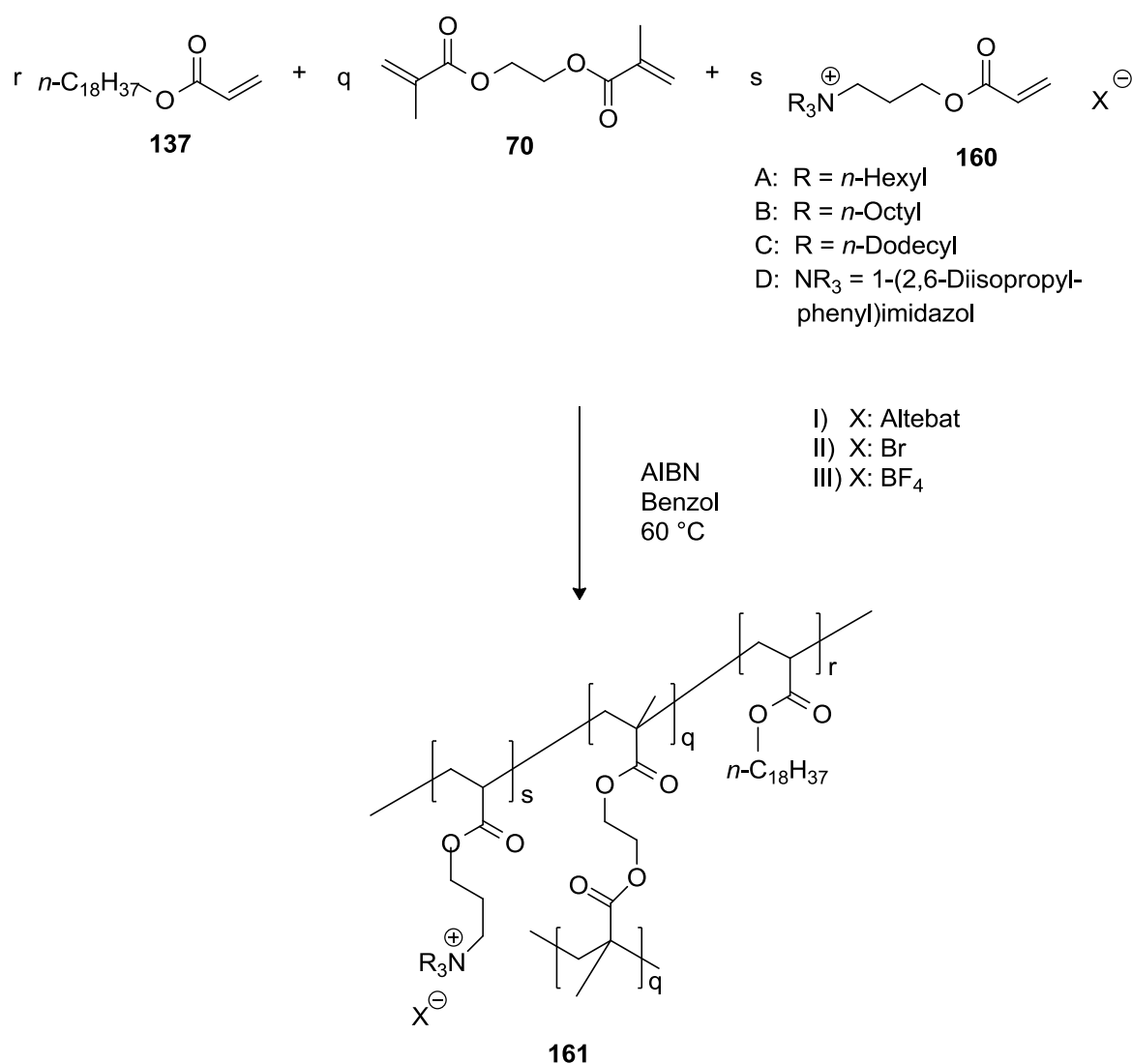
8.2.4.7 Polymerisation der nicht ionischen Gele (NGs)



Schema 54: Polymerisation zu den nicht ionischen Gelen (NGs)

Da im Rahmen dieser Arbeit der superabsorbierende Effekt von lipophilen copolymerisierten Salzen untersucht werden sollte, wurden als Referenz ebenfalls die salzfreien Polymere (NGs) hergestellt. Hierbei wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei den salzhaltigen Vertretern gearbeitet. Der einzige Unterschied liegt darin, dass der prozentuale Anteil der salzhaltigen Komponente durch Octadecylacrylat ersetzt wurde. Alle in dieser Arbeit diskutierten nicht ionischen Gele wurden nach der Methode B polymerisiert und nach der in Kapitel 8.2.4.4 beschriebenen Standardprozedur hergestellt.

8.2.4.8 Polymerisation der Elektrolytgele (EGs)



Schema 55: Allgemeine Polymerisation zu den Elektrolytgele (EGs)

Die superabsorbierenden Elektrolytgele (EGs) wurden durch polymerisieren von drei Komponenten erhalten. Diese wurden nach den Zusammensetzungen in Tabelle 28 bis Tabelle 31 hergestellt. Bei der Synthese wird ein entscheidender Vorteil eines lipophilen Anions sehr deutlich. Es sollten Elektrolytgele des Typs A mit einem Bromid, einem Tetrafluoroborat und einem Altebat 1^- als Anion hergestellt werden. Bei den salzhaltigen Monomeren I-III (siehe Schema 55) handelt es sich durchweg um gelbe Feststoffe. Nach der Polymerisation wurde beim altebathaltigen Polymer ein homogenes gelbes Polymer erhalten, wohingegen bei den beiden anderen Polymeren es sich um farblose Polymere handelte, bei welchen eine nicht polymerisierte gelbe Flüssigkeit vom Polymer mit Benzol abgewaschen werden konnte. Die anschließenden Quellversuche der altebatfreien Vertreter in Dichlormethan, Tetrahydrofuran und 1,2-Dichlorethan lieferten die gleichen Werte wie die entsprechenden NGs. Lediglich beim altebathaltigen Polymer konnte ein deutlich höherer Quellfaktor festgestellt werden. Dieser Effekt wird in den folgenden Kapiteln genauer beschrieben werden. Es lässt sich bei dem Bromid- und Tetrafluoroboratpolymer **I** und **II** (siehe Schema 55) vermuten, dass das salzhaltige Monomer aufgrund der geringeren Lipophile nicht copolymerisiert wurde.

Auch nach einem mehrmaligen Quellen in einer konzentrierten $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**-Lösung in THF konnte kein Anstieg der Quellfaktoren beobachten werden. Entweder lag ein salzfreies Polymer vor oder eine diffusionskontrollierte Salzmetathese mit dem Altebatsalz **74** war nicht erfolgreich. Wodurch auch die Realisierung der zweiten Syntheseroute über eine Salzmetathese nach der Polymerisation in Schema 48 nicht möglich war. Dass während des Quellvorgangs außer dem Lösungsmittel auch gelöste Substanzen aufgenommen werden können, wurde durch das Quellen in einer Dichlormethanolösung von Rhodamin B und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels belegt. Bei einem erneuten Quellen in reinem Dichlormethan wird der Farbstoff wieder langsam an das Lösungsmittel abgegeben.



Abbildung 61: Polymer **187** nach einer Quellung in einer Dichlormethanolösung von Rhodamin B und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels

8.2.4.9 Interpretation der Quellfaktoren

Da nach 48 Stunden bei keinem Lösungsmittel ein weiterer Anstieg des Quellfaktors beobachtet werden konnte, wurde zur Bestimmung des Quellfaktors grundsätzlich diese Quelldauer angesetzt.

Unter den optimierten Bedingungen wurden die Quellfaktoren für unterschiedliche Lösungsmittel bestimmt. Hierbei fällt auf, dass chlorierte Lösungsmittel besonders hohe Quellfaktoren liefern. Hier werden Werte von über zweihundert erreicht.

Tabelle 14: Quellfaktoren unterschiedlicher Lösungsmittel; 48 Stunden Quellzeit bei 30 °C

EG18-A _{1.0/0.4} (187)	NG18 _{1.0/0.4} (179)	Superabsorberfaktor	Lösungsmittel
208	19	11	Dichlormethan
171	40	4	1,2-Dichlorbenzol
163	2	82	1,2-Dichlorethan
130	24	5	THF
102	47	2	Chloroform
70	35	2	Chlorbenzol
62	28	2	Brombenzol
59	43	1	1,2,4-Trichlorbenzol
42	35	1	Tetrachlorkohlenstoff
37	26	1	Toluol
34	0	34	Diesel
33	1	33	Diesel/H ₂ O
34	1	34	Diesel/NaHCO ₃
32	1	32	Diesel/H ₂ O/NaCl
24	24	1	Cyclohexan
21	15	1	Diethylether
16	15	1	1-Hexen
9	7	1	Bromoform
3	3	1	1,2-Dibromethan
1	0	-	Essigester
0	0	-	Wasser
0	0	-	Propylencarbonat

Auffällig ist hierbei, dass die entsprechenden Bromderivate sich deutlich schlechter absorbieren lassen. So liegen die Quellfaktoren von 1,2-Dibromethan und 1,2-Dichlorethan um den Faktor 160 auseinander (siehe Tabelle 14). Und selbst die von der Polarität sehr ähnlichen Lösungsmittel

Chloroform (ϵ : 5,5) und Bromoform (ϵ : 4,4) liefern mit Faktoren von 102 bzw. 9 sehr unterschiedlichen Werten, welche sich nicht alleine durch die Polarität erklären lassen. Selbst das holgenfreie, unpolare und größere Cyclohexan wird mit einem höheren Quellfaktor absorbiert. Bei Ethylacetat verhält es sich ähnlich, dieses Lösungsmittel wird von den Polymeren in keinem Fall (siehe auch Kapitel 8.2.4.11) absorbiert wird. Es scheint hier einen Effekt zu geben, welcher die Absorption eines Lösungsmittels mit einer Polarität um eine Dielektrizitätskonstante von fünf drastisch reduziert.

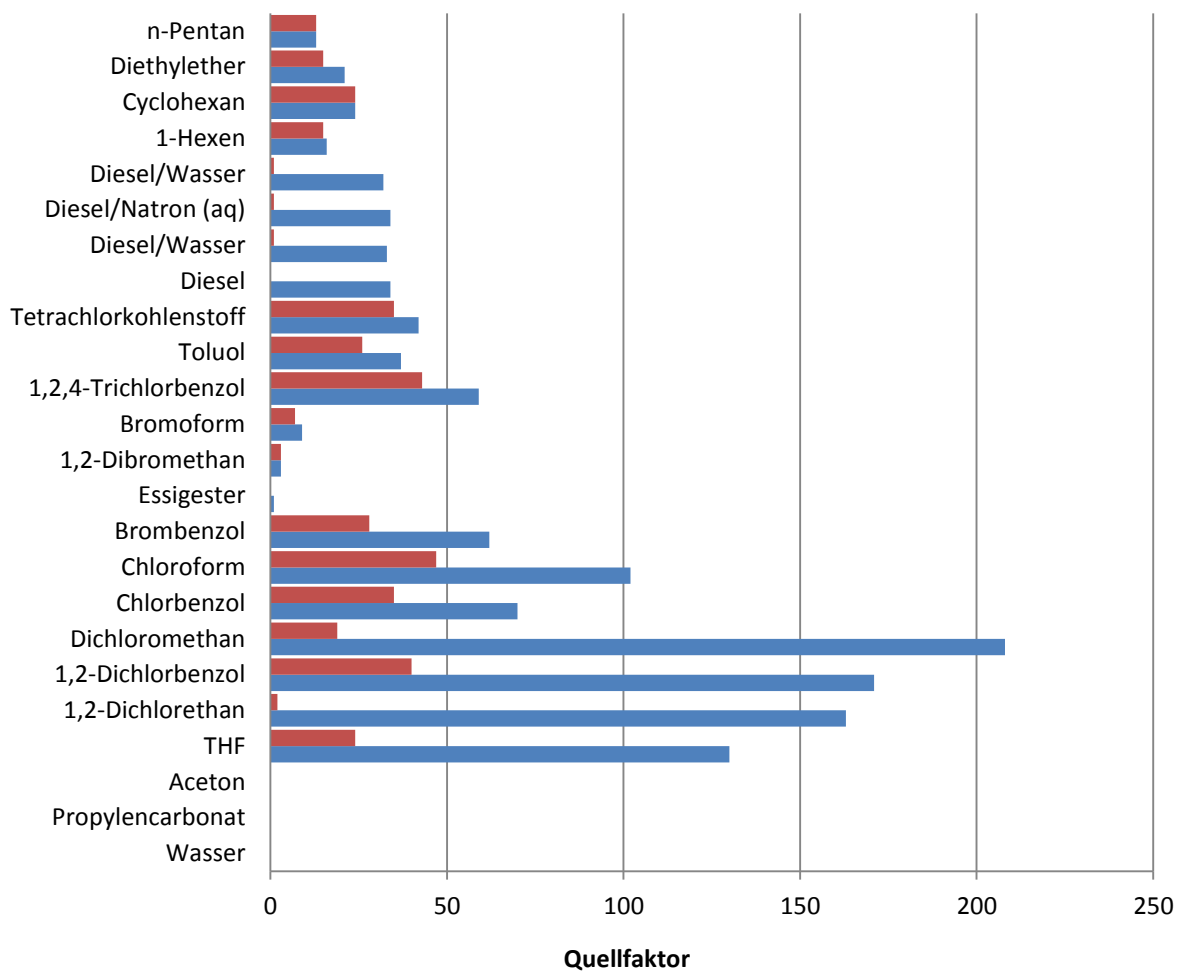


Abbildung 62: Vergleichende graphische Darstellung der Quellfaktoren von EG18-A_{1.0/0.4} (blau) und NG18_{1.0/0.4} (rot) bei 30 °C im Vergleich

Die Abhängigkeit der Quellfaktoren lässt sich nur bedingt in einen direkten Zusammenhang mit der Polarität setzen. So lässt sich beobachten, dass Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante über 20 nicht von den eingesetzten Polymeren absorbiert werden lassen. Hier mischen sich sowohl die EGs als auch die NGs nicht mit dem untersuchten Lösungsmittel.

Bei Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätskonstante von kleiner fünf ($\epsilon < 5,0$) lässt sich ein Quellen der EGs und NGs beobachten, wobei beide Polymere gleiche Quellfaktoren liefern. Hier lässt sich das Quellen einzig auf den Lösungseffekt zurückführen.

Bei Lösungsmitteln mittlerer Polarität ($5 < \epsilon < 20$) lässt sich das stärkste Quellen beobachten. Hier besteht auch ein eindeutiger Unterschied zwischen EGs und NGs, so dass man bei den EGs von superabsorbierenden Polymeren reden kann. In diesen Lösungsmitteln scheinen sich auch die salzhaltigen Gruppen im Polymer solvatisieren, so dass ein superabsorbierender Effekt entsteht.

Die geringen Quellfaktoren beim Diesel lassen sich durch einen Temperatureffekt erklären (siehe Kapitel 8.2.4.11 und 8.2.4.16). Bei einer Temperatur von 35 °C unterscheiden sich die Quellfaktoren von EGs und NGs nicht mehr.

8.2.4.10 Interpretation der Quellfaktoren von Lösungsmittelgemischen

Bei der Untersuchung von Lösungsmittelgemischen als Quellmedium gibt es grundsätzlich zwei unterschiedliche Typen zu berücksichtigen. Bei der Betrachtung von Diesel/Wasser-Gemischen liegen beide als getrennte Phasen vor. Hierbei wird die Dichte des Polymers so eingestellt, dass sie zwischen der vom Wasser und vom Diesel liegt, so dass zu beiden Phasen ein Kontakt besteht.

Tabelle 15: Quelleigenschaften in Zweiphasensystemen

EG18-A _{1.0/0.4} (187)	NG18 _{1.0/0.4} (179)	Lösungsmittel
34	0	Diesel
33	1	Diesel/H ₂ O
34	1	Diesel/NaHCO ₃
32	1	Diesel/H ₂ O/NaCl

Hier zeigt sich, dass beim Quellen in zwei Phasensystemen der Quellfaktor des besser quellenden Lösungsmittels angenommen wird. Hier haben Salze oder ein veränderter pH-Wert in der wässrigen Phase keinen Einfluss auf den maximalen Quellwert.

Tabelle 16: Quelleigenschaften in homogenen Lösungsmittelgemischen

EG18-A _{1.0/0.3} (188)	NG18 _{0.9/0.3} (176)	Lösungsmittel
11	8	<i>n</i> -Pentan
89	25	Dichlormethan
56	2	1,2-Dichlorethan
35	9	<i>n</i> -Pentan/Dichlormethan
36	13	<i>n</i> -Pentan/1,2-Dichlorethan

Bei homogenen Lösungsmittelgemischen wurden zwei Zusammensetzungen untersucht. Zum einen ein normal quellendes Lösungsmittel und zum anderen ein Lösungsmittel, welches superabsorbiert wird. Hierbei lässt sich beobachten, dass die Mischung bei den EGs einen Quellwert liefert, der zwischen den beiden Werten der reinen Lösungsmittel liegt. Bei den NGs liefert die Mischung aus *n*-Pentan und Dichlormethan ebenfalls einen Wert der zwischen den Quellfaktoren der reinen Lösungsmittel liegt. Bei der Mischung aus *n*-Pentan und 1,2-Dichlorethan liegt der Quellfaktor sogar höher als die Summe der einzelnen Lösungsmittel. Dies könnte einen Hinweis darauf liefern, dass es beim 1,2-Dichlorethan einen Effekt gibt, der ein Beginnen des Quellens unterdrückt. Sobald nun ein anderes Lösungsmittel diese Barriere überwunden hat, kann auch 1,2-Dichlorethan zu einem möglichen Quellen des Polymers führen.

8.2.4.11 Einfluss der Temperatur während des Quellvorgangs

Die Temperaturabhängigkeit der Quellung ist ein entscheidender Faktor für den Einsatz von superabsorbierenden Polymeren in der Industrie. Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass bei den verwendeten Polymeren der maximale Quellfaktor unabhängig von der Temperatur ist. Allerdings gibt es eine Mindesttemperatur ab welcher das Polymer überhaupt erst Lösungsmittel aufnimmt. Diese Temperatur ist abhängig von dem jeweiligen Lösungsmittel und der jeweiligen Art des absorbierenden Polymers. Aus Tabelle 17 lässt sich entnehmen, dass die Temperatur für Elektrolytgele meist um 5-10 °C niedriger liegt als für nicht ionische Gele. Das größte Problem war hierbei, dass mit den vorhandenen Heizmitteln die Temperaturen sich nicht so exakt einstellen ließen. Hieraus resultiert ein Fehler von ± 3 °C. Um eine exakte Vergleichbarkeit zwischen EGs und NGs zu gewährleisten, wurden die Quellmessungen in derselben Apparatur vorgenommen, so dass sich die Temperaturschwankungen immer auf beide Polymere gleichzeitig ausgewirkt haben.

Wenn man die gequollenen Polymere anschließend bei -20 °C lagert, geben sie das entsprechende Lösungsmittel (sofern die minimale Quelltemperatur unterschritten wurde) wieder ab. Dieser Vorgang verläuft deutlich langsamer. Beim anschließenden erwärmen nimmt der Quellungsgrad

wieder zu. Bei der Aufnahme und Abgabe des Lösungsmittels handelt es sich demnach um einen reversiblen Prozess.

Tabelle 17: Minimale Quelltemperatur

EG18-A _{1.0/0.4} (187)	NG18 _{1.0/0.4} (179)	Lösungsmittel
25 ±3 °C	25 ±3 °C	<i>n</i> -Pentan
25 ±3 °C	25 ±3 °C	<i>n</i> -Hexan
25 ±3 °C	30 ±3 °C	<i>n</i> -Heptan
25 ±3 °C	30 ±3 °C	<i>n</i> -Octan
25 ±3 °C	30 ±3 °C	<i>n</i> -Nonan
25 ±3 °C	30 ±3 °C	<i>n</i> -Decan
25 ±3 °C	30 ±3 °C	<i>n</i> -Dodecan
40 ±3 °C	40 ±3 °C	<i>n</i> -Tetradecan
40 ±3 °C	40 ±3 °C	<i>n</i> -Heptadecan
30 ±3 °C	40 ±3 °C	Diesel

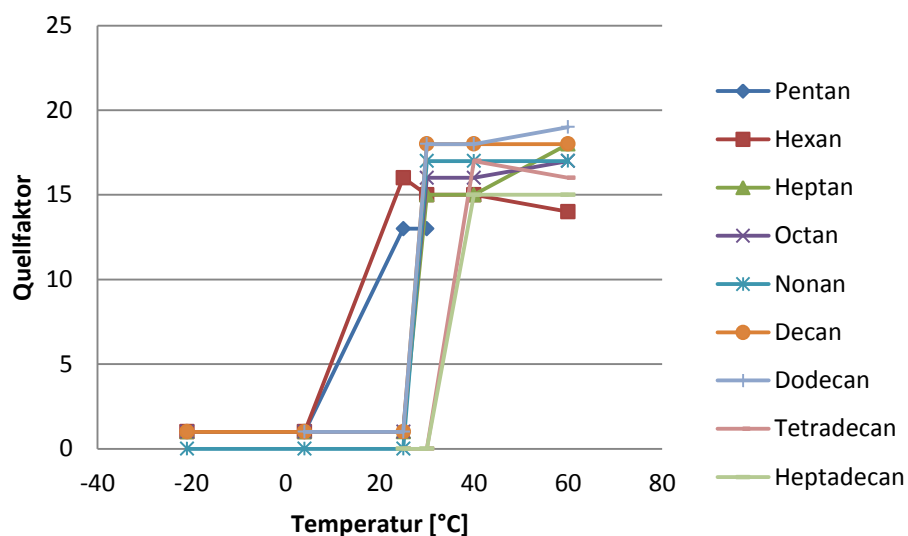


Abbildung 63: Quellfaktoren des NG18_{1.0/0.4} (179) in Abhängigkeit von der Temperatur

Bei genauerer Betrachtung der Quellfaktoren lassen sich noch zwei weitere Eigenschaften ablesen. So sind die maximalen Quellfaktoren für EGs und NGs für Alkane oberhalb der minimalen Quelltemperatur relativ ähnlich. Dieses weist darauf hin, dass kein superabsorbierender Effekt vorliegt, so dass es sich lediglich um ein „normal“ absorbierendes Polymer handelt. Innerhalb des Polymers lässt sich demzufolge das Ammoniumaltebatsalz nicht mit *n*-Alkanen solvatisieren.

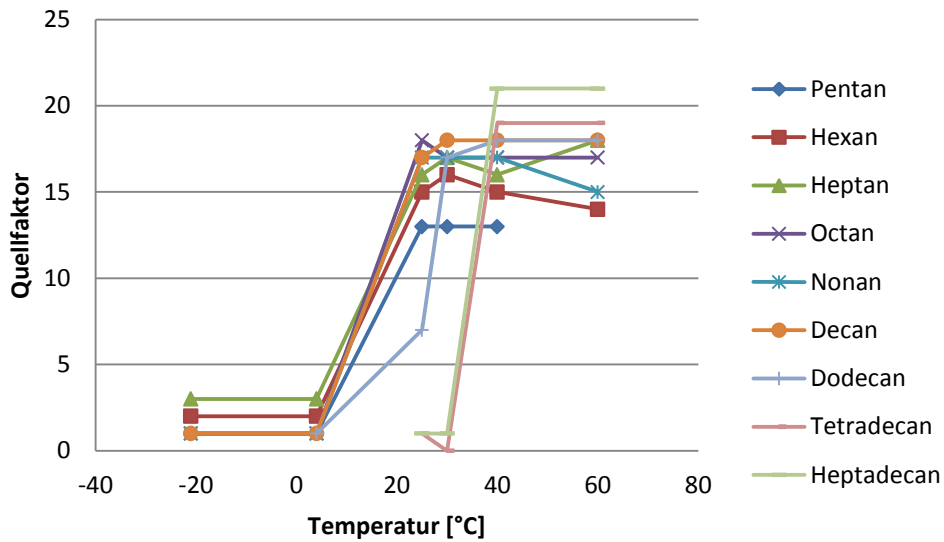


Abbildung 64: Quellfaktoren des EG18-A_{1.0/0.4} (187) in Abhängigkeit von der Temperatur

Ein weiterer Punkt den man aus den Graphen ablesen kann ist, dass sich bei *n*-Alkanen mit zunehmender Dielektrizitätskonstante eine leichte Zunahme der Quellfaktoren beobachten lässt und gleichzeitig mit zunehmender Länge der Alkankette die minimale Quelltemperatur zunimmt.

8.2.4.12 Einfluss der Vernetzerkonzentration

Einer der zentralen Punkte, welche den Quellfaktor beeinflussen ist die Konzentration des Vernetzers 70. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Vernetzerkonzentrationen von 0,7 % bis 1,1 % untersucht.

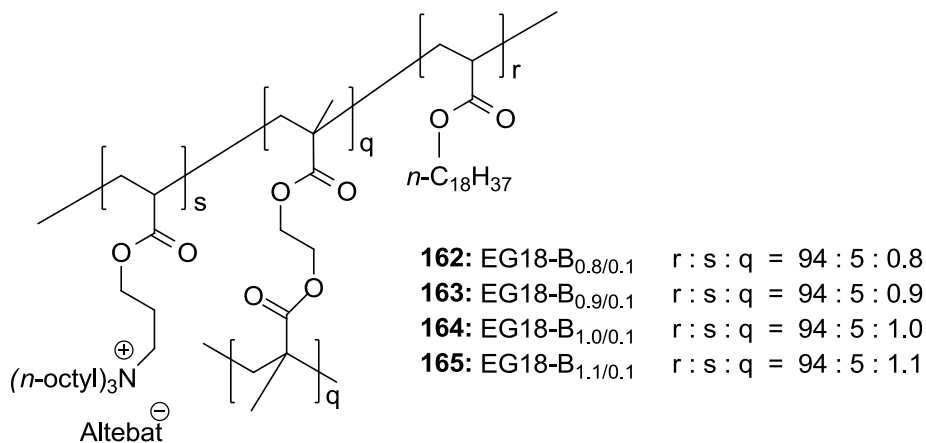


Abbildung 65: Polymere anhand derer der Einfluss der Vernetzerkonzentration untersucht wurden

Eine Polymerisation mit weniger als 0,8 % Vernetzer führt zu mechanisch nicht stabilen Polymeren. Das heißt, bei der Quellreinigung liegt kein Polymer mehr vor, welches man abfiltrieren kann, sondern nur eine zähflüssige klare Substanz, welche durch das verwendete Sieb hindurch geht. Bei

den stabilen Polymeren kann man erkennen, dass ein zunehmender Anteil an Vernetzer zu einem geringeren Quellfaktor führt. Die Stabilität der Polymere gegenüber mechanische Beanspruchung nimmt mit abnehmender Vernetzerkonzentration ab. Durch Reduzierung der Vernetzerkonzentration von 1,1 % auf 0,8 % lässt sich eine Erhöhung der Quellfaktoren von 25-35 % erreichen. Um mit die erhaltenen Werte mit den bekannten Werten vergleichen zu können wurde im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich mit der Konzentration von 1 % gearbeitet.

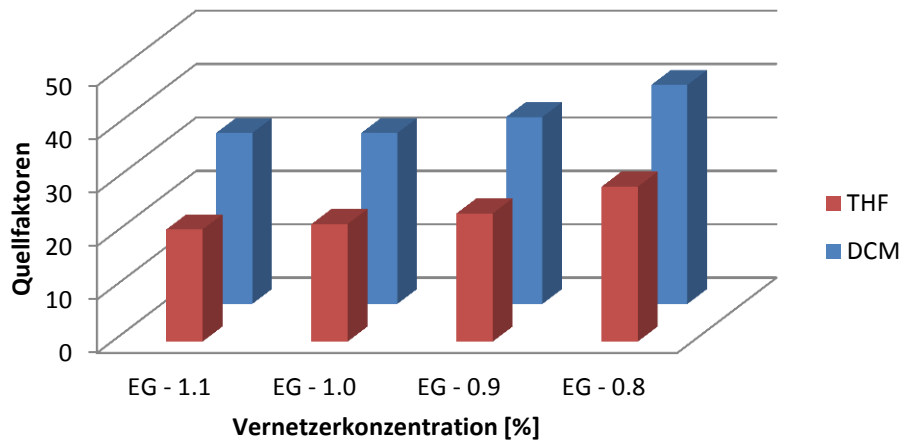


Abbildung 66: Einfluss der Vernetzerkonzentration auf den Quellfaktor

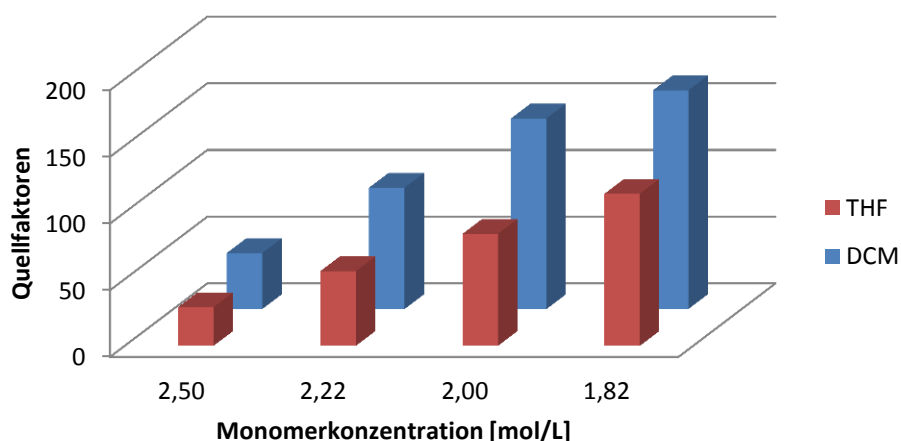
8.2.4.13 Einfluss der Monomerkonzentration

Ein zentraler Punkt für die Beschaffenheit der Polymere ist die Konzentration der Monomere während der Polymerisation. Hierdurch kann der Vernetzungsgrad des jeweiligen Polymers kontrolliert werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss der Monomerkonzentration auf die Quellfaktoren untersucht. Hierzu wurden Konzentrationen in einem Rahmen von 1,82 mol/L bis 2,50 mol/L untersucht (siehe Tabelle 18). Bei einer geringeren Konzentration bildete sich kein mechanisch stabiles Polymer mehr und bei einer Konzentration von über 2,50 mol/L konnte keine Polymerisation durchgeführt werden, da die einzelnen Komponenten nicht mehr in gelöster Form vorlagen. Die Qualität der erhaltenen Polymere wurde anhand einer Quellung in Dichlormethan und Tetrahydrofuran evaluiert, da die erhaltenen Polymere in diesen Lösungsmitteln allgemein eine sehr starke Quellung zeigten und Probleme mit der mechanischen Stabilität am ehesten sichtbar werden.

Tabelle 18: Einfluss der Monomerkonzentration

Bezeichnung	Benzolmenge [mL]	Monomerkon- zentration [mol/L]	Q (25 °C) in THF	Q (25 °C) in DCM
EG18B _{0.8/.01} (195)	0.1	2.500	29	42
EG18B _{0.8/.02} (196)	0.2	2.222	56	91
EG18B _{0.8/.03} (197)	0.3	2.000	84	143
EG18B _{0.8/.04} (198)	0.4	1.818	114	164

Aus Abbildung 67 ist ersichtlich dass die Monomerkonzentration einen enormen Einfluss auf den maximalen Quellfaktor. So konnte bei einer Monomerkonzentration von 2,50 mol/L bei Tetrahydrofuran ein Quellfaktor von 29 erhalten werden. Eine Reduktion der Monomerkonzentration auf 1,82 mol/L führte zu einer Steigerung des Quellfaktors um den Faktor 4 auf 114. Der gleiche Effekt lässt sich bei Dichlormethan beobachten. Hier führt dieselbe Reduktion der Monomerkonzentration zu einer Zunahme des Quellfaktors von 42 auf 164. Aus Abbildung 67 lässt sich ablesen, dass ein linearer Zusammenhang zwischen Monomerkonzentration und dem maximalen Quellfaktor vorliegt. Je verwendetem zehntel Milliliter Benzol steigt der Quellfaktor um den Wert, welcher bei 0,1 mL Benzol erhalten wurde.

**Abbildung 67:** Quellfaktoren in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration

8.2.4.14 Einfluss der unterschiedlichen Kationen

Für die Lipophile eines Salzes ist eine geschickte Kombination aus Anion und Kation entscheidend. Da bei den superabsorbierenden Polymeren die Solvatisierung der salzhaltigen Komponente in dem zu absorbierenden Lösungsmittel entscheidend zur Ausbildung des osmotischen Druckes ist, wurde im

Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss von unterschiedlichen Kationen auf die Quellfaktoren untersucht. Hier sollte insbesondere der Effekt der Kettenlänge des Ammoniumsalzes auf die Lipophile des Polymers evaluiert werden. Zusätzlich sollte auch eine Kationenklasse untersucht werden, welches sich bereits durch Einkristall-Röntgenstrukturanalysen (siehe Abbildung 43 bis Abbildung 45) erwiesenermaßen nicht als an das Anion koordinierend herausgestellt hatte. Hierzu wurden Imidazoliumsalze anstelle von Imidazoliniumsalzen eingesetzt, da sich diese durch eine höhere Stabilität gegenüber wässrigen Medien auszeichnen.

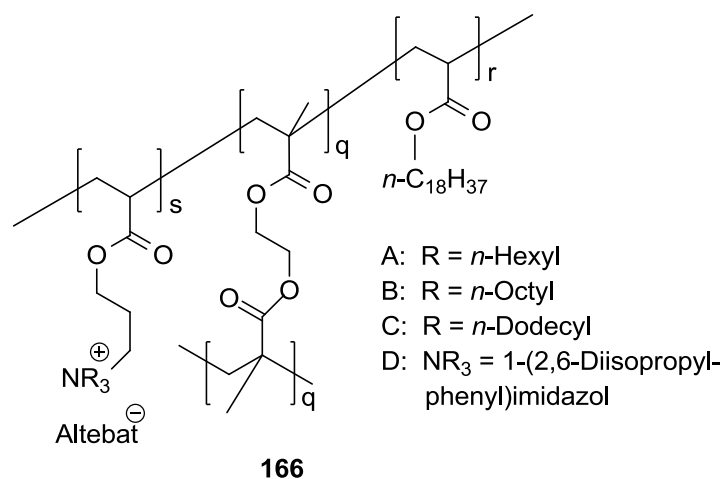


Abbildung 68: Superabsorber basierend auf unterschiedliche Kationen

Durch die Verlängerung der Ketten an der Ammoniumeinheit sollte die Lipophilie des Polymers erhöht werden und die Superabsorption von unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht werden. Die erzielten Quellfaktoren in Dichlormethan und Tetrahydrofuran sind der Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Quellfaktoren bei 0,8% Vernetzer und einer Monomerkonzentration von 2,0 mol/L

Bezeichnung	NR ₃	Q (25 °C)	
		in THF	in DCM
NG18 _{0,8/0,3} (174)	-	30	29
EG18-A _{0,8/.03} (191)	<i>n</i> -Hexyl	94	141
EG18-B _{0,8/.03} (197)	<i>n</i> -Octyl	84	143
EG18-C _{0,8/.03} (199)	<i>n</i> -Dodecyl	45	75
EG18-D _{0,8/.03} (201)	Imidazol	56	89

Der augenfälligste Effekt ist, dass die Quelleigenschaften der Superabsorber, bei den Lösungsmitteln mittlerer Polarität, für *n*-Hexyl- und *n*-Octyl-Reste sehr ähnlich sind, während bei *n*-Dodecyl die maximalen Quellfaktoren deutlich abnehmen. Die Quelleigenschaften vom imidazoliumhaltigen

Polyelektrolytgel ordnen sich zwischen *n*-Octyl und *n*-Dodecyl-Resten ein. Da hier Lösungsmittel mittlerer Polarität verwendet wurden, sind die Mischbarkeit des Polymers mit dem entsprechenden Lösungsmittel und damit die Lipophilie der salzhaltigen Komponente nur von untergeordneter Bedeutung. Entscheidend ist hier die Flexibilität des Polymers: Je länger die Alkylketten des Ammoniumsalzes werden, desto stärker können sich die Polymerstränge untereinander verhaken und sich damit behindern, wodurch sie weniger Raum für Lösungsmittelmoleküle bieten. Eine graphische Darstellung der Quellfaktoren in Abhängigkeit der unterschiedlichen Kationen ist in Abbildung 69 gegeben.

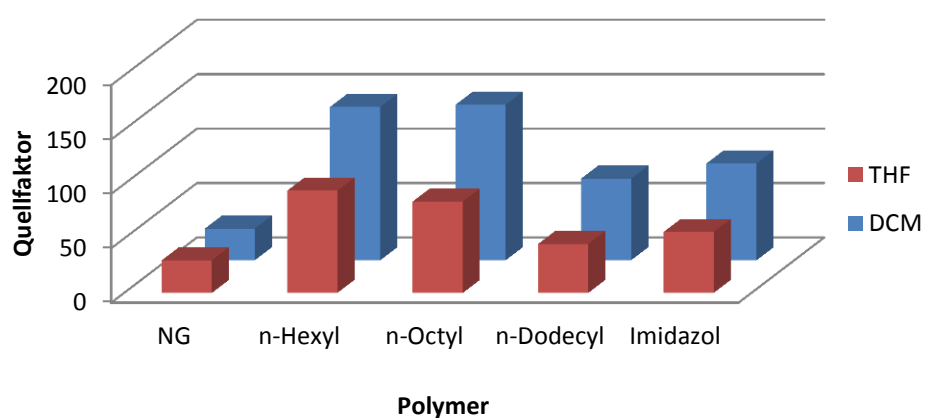


Abbildung 69: Quellfaktoren in Abhängigkeit von unterschiedlichen Kationen bei 0,8% Vernetzer und einer Monomerkonzentration von 2,0 mol/L

Um den Einfluss unterschiedlicher Kationen auf die Lipophilie des Polymers zu untersuchen wurde das Quellverhalten in *n*-Alkanen untersucht.

Tabelle 20: Quellfaktoren unterschiedlicher Polymere bei 25 °C mit *n*-Alkanen

	EG18-A _{1.0/0.4} (187)	EG18-B _{0.8/0.3} (197)	EG18-D _{0.8/0.4} (202)
<i>n</i> -Pentan	13	12	13
<i>n</i> -Hexan	15	16	19
<i>n</i> -Heptan	16	17	19
<i>n</i> -Octan	18	17	20
<i>n</i> -Nonan	17	17	20
<i>n</i> -Decan	17	17	1
<i>n</i> -Dodecan	7	1	1
<i>n</i> -Tetradecan	1	1	0
<i>n</i> -Heptadecan	1	0	0

Die in Abbildung 70 dargestellten Quellfaktoren zeigen, dass mit zunehmender Kettenlänge der Ammoniumkationen die maximalen Quellfaktoren minimal abnehmen. Entscheidender ist hier, dass beim Tri-*n*-hexylammoniumkation sogar *n*-Dodecan absorbiert werden kann, welches mit dem Octadecylderivat nicht gelingt. Auch hier spielt vermutlich die Lipophilie gegenüber der Flexibilität der Polymere eine untergeordnete Rolle. Interessanterweise quillt das Imidazol-Polymer **202** bereits mit *n*-Decan nicht mehr, wohingegen die Quellfaktoren sogar leicht höher als bei dem Hexylderivat **187**.

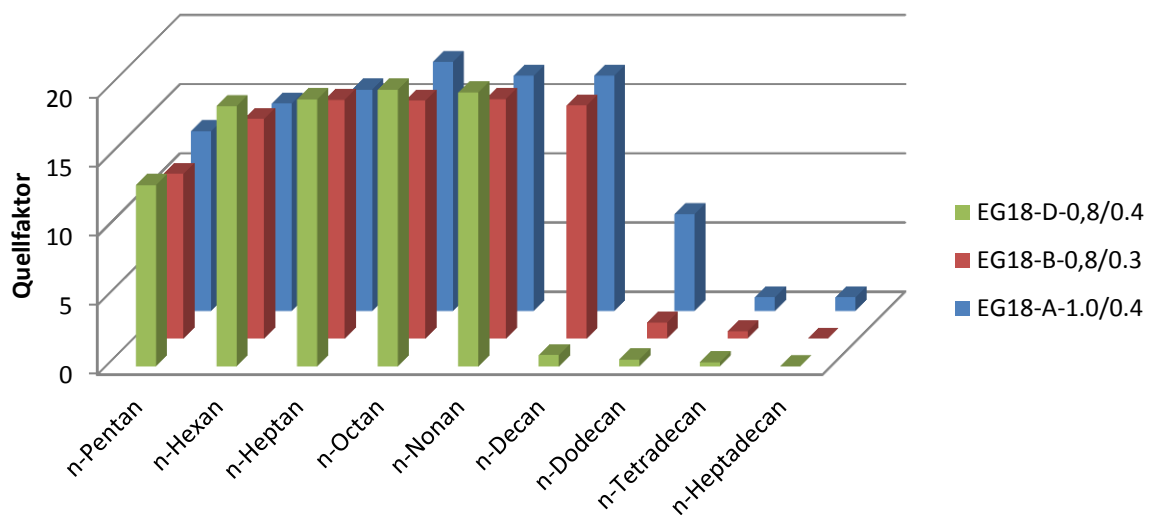


Abbildung 70: Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Quellung in n-Alkanen bei 25 °C

8.2.4.15 Kinetik des Quellvorgangs

Eine Untersuchung der Quellgeschwindigkeit der Polymere wurde durch Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel und unterschiedlicher Vorbehandlungen des Polymers vorgenommen. Hierzu wurde das entsprechende Polymer im Abstand von 30 Minuten aus dem Lösungsmittel entnommen, der Quellfaktor bestimmt und das Polymer anschließend wieder in die gleiche Menge neues vortemperiertes Lösungsmittel gegeben und weiter quellen gelassen.

Ein Erhitzen des Polymers vor dem ersten Quellen führt zwar zu einer Veränderung der Konsistenz hin zu einem klebrigen und leicht verformbaren Polymer, welches aber bei der anschließenden Quellung keinerlei Veränderung der Quellgeschwindigkeit oder des maximalen Quellfaktors aufweist. Aus diesem Grund wurden diese Ergebnisse mit denen für die nicht weiter vorbehandelten Polymere zusammengefasst.

Aus Abbildung 71 lässt sich ablesen, dass die Quellgeschwindigkeit abhängig von dem jeweiligen Lösungsmittel, welches das Polymer aufnehmen soll, ist. So ist die Aufnahme von Dichlormethan fast doppelt so schnell wie die vom Diesel. Denn ein Absorber der nach 3 Stunden erst ca. 30 % seiner Kapazität erreicht hat ist nicht besonders gut für einen Einsatz im akuten Notfall geeignet.

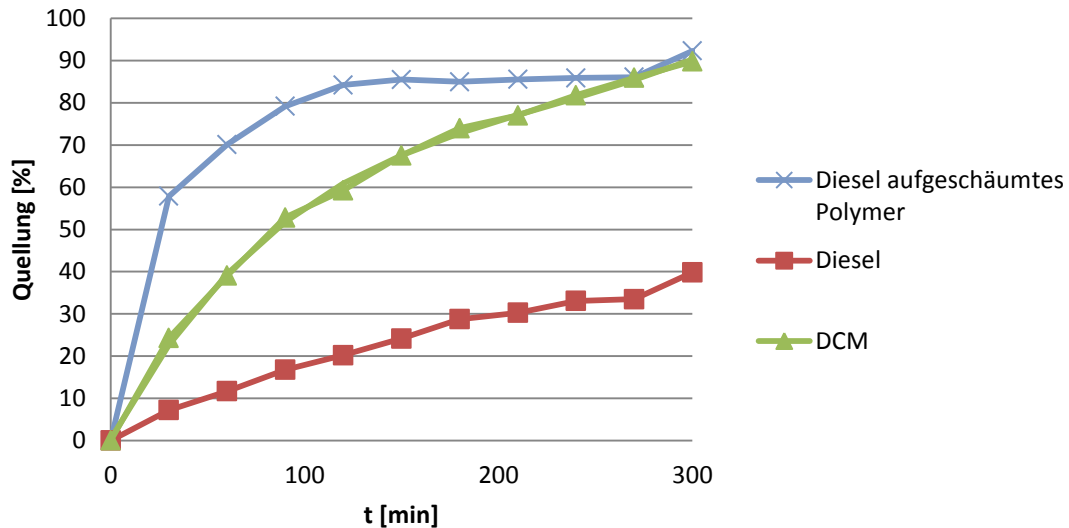


Abbildung 71: Quellung bei 30 °C in Abhängigkeit von der Zeit

Durch Aufschäumen des eingesetzten Polymers ließ sich die Quelldauer drastisch verkürzen. So wurden dann bereits nach einer Stunde 70 % der maximalen Kapazität ausgeschöpft. Das Polymer wird aufgeschäumt indem ein in Benzol gequollenes Polymer direkt im Vakuum (0.1 mbar bei Raumtemperatur) vom Benzol befreit wird. Das starke Sieden des Benzols erzeugt dabei das Aufschäumen des Polymers, welches dabei deutlich an Volumen zunimmt und gleichzeitig an Dichte verliert.

8.2.4.16 Interpretation der Quellfaktoren von Diesel

Ein besonders für eine industrielle Anwendung von Superabsorbent für unpolare Lösungsmittel ist das absorbieren von Kraftstoffen. Hier könnte ein solches Polymer bei Unfällen eingesetzt werden um die Umwelt vor den schädlichen Auswirkungen einer Verseuchung mit Kraftstoffen vorzubeugen. Um die Anwendbarkeit der hergestellten Polymere besser auf im Alltag gegenwärtigen Systemen übertragen zu können, welche nicht immer die Eigenschaften von reinen Lösungsmitteln haben, wurde in dieser Arbeit ein besonderes Augenmerk auf die Absorptionseigenschaften bezüglich Dieseldieselkraftstoff gelegt. Hierzu wurde, handelsüblicher Dieseldieselkraftstoff der Firma Shell mit dem Handelsnamen „Shell FuelSafe Diesel“ untersucht. Weitere Kraftstoffe wie „Shell FuelSafe Super“ lieferten ähnliche Ergebnisse.

Die Polarität von Dieselkraftstoffen wird mit einer durchschnittlichen Dielektrizitätskonstante von 2,1 angegeben.^[79] Dieses entspricht ungefähr den Werten von längerkettigen Alkanen, aus welchen der Dieselkraftstoff auch zum größten Teil besteht. Aufgrund der Dielektrizitätskonstante lässt sich vermuten, dass Dieselkraftstoffe nicht „superabsorbiert“, sondern lediglich absorbiert werden (siehe Kapitel 8.2.4.9). Umso überraschender war es, dass unter den Standardbedingungen von 30 °C mit Elektrolytgelen eine Quellung um den Faktor 33 beobachtet werden konnte, während bei nicht ionischen Gelen überhaupt keine Quellung festzustellen war. Eine Erklärung lieferte hierzu die in Kapitel 8.2.4.11 beschriebene Mindestquelltemperatur. Hier benötigen EGs eine um 10 °C tieferliegende Temperatur als NGs. Aber trotzdem quellen auch die EGs bei 25 °C nicht mit Dieselkraftstoffen, welches noch eine Limitierung des hergestellten Polymers in Hinsicht auf die Anwendbarkeit darstellt.



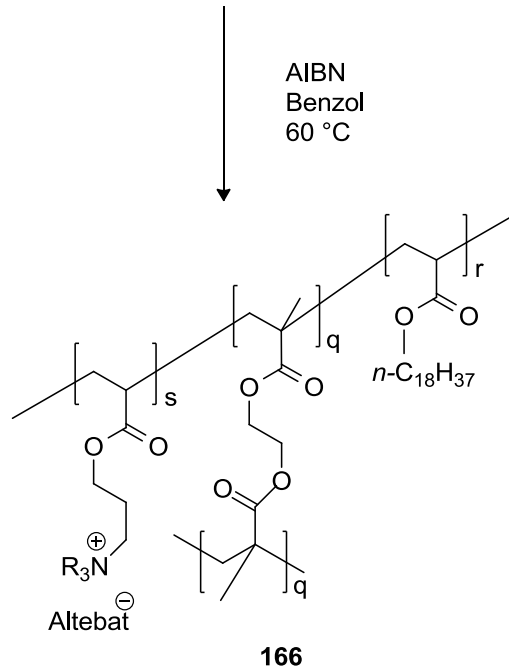
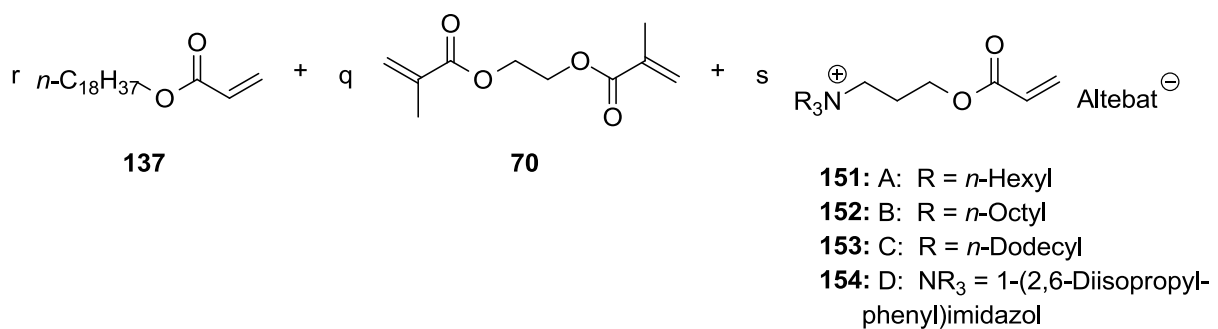
Abbildung 72: EG18-A_{1.0/0.4} in Diesel gequollen, Quelfaktor 29

Bei 40 °C liefern EGs und NGs identische Werte. Auch hierdurch wird wieder die Annahme bestätigt, dass kein superabsorbierender Effekt vorliegt, sondern lediglich ein auf den Lösungseffekt zurückzuführende Quellung. Trotzdem ist es sehr interessant, dass es durch das Einbauen von lipophilen Salzen in das Polymer die minimale Quelltemperatur herabgesetzt werden kann.

Ein weiterer zentraler Punkt für einen praktischen Einsatz der untersuchten Polymere ist die benötigte Quelldauer. Im Falle eines akuten Unfalls sollte ein eingesetztes Absorbens schnell und effizient den Schadstoff aufzusaugen. Hier konnte durch ein aufschäumen des Polymers die Quellzeit welche benötigt wird um einen Großteil der Maximalmenge aufzusaugen von zwei Tagen auf ungefähr eine Stunde verkürzt werden. Auch lässt sich eine Absorption des Treibstoffs in wässrigen, salzhaltigen und basischen Medien durchführen, ohne dass dadurch der maximale Quelfaktor beeinflusst wird.

8.2.4.17 Zusammenfassung zu den Synthesen und Eigenschaften von superabsorbierenden Polymeren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden superabsorbierende Polymere für unpolare Lösungsmittel auf Basis von lipophilen Anionen hergestellt. Da hierzu preiswerte Ausgangsstoffe verwendet wurden, war eine vielseitige Untersuchung der Eigenschaften möglich. Zusätzlich konnten vorhandene Schwankungen der gemessenen Quellfaktoren durch häufigeres Messen herausgemittelt werden, welches vermutlich aufgrund der hohen Materialkosten von Sada *et al.* nicht durchgeführt wurde.^[13, 54, 97] Es war weiterhin möglich eine große Bandbreite von unterschiedlichen Polymeren mit einstellbaren Eigenschaften bezüglich der Absorption von unpolaren Lösungsmitteln herzustellen.



Schema 56: Untersuchte Polyelektrolytgele

Die bisher erzielten Quelfaktoren liegen einiges über denen von Sada *et al.* erreichten Werten. So konnte z.B.: für Dichlormethan ein Quelfaktor von 208 erzielt werden, während bisher ein Quelfaktor von 128 als Maximalwert in der Literatur bekannt war. Es wurde auch eine minimale Quelltemperatur für bestimmte Lösungsmittel in Abhängigkeit von dem jeweiligen Polymer festgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Quellkinetik der superabsorbierenden Polymere untersucht. Hier nähert sich der Quelfaktor seinem Maximalwert asymptotisch an. Die Quellgeschwindigkeit ist zusätzlich abhängig von dem untersuchten Lösungsmittel. Hier wurde nach mindestens zwei Tagen die maximale Quellung erreicht. Durch das Aufschäumen der Polymere konnte die nötige Quelldauer drastisch reduziert werden, welches für eine praktische Anwendung von enormer Bedeutung ist. Auf diese Weise konnten bereits nach einer Stunde 80 % der maximalen Quellung erreicht werden.

Es wurden die Einflüsse der Polymerisationsmethoden, der Vernetzerkonzentrationen, der copolymerisierten Salze sowie der unterschiedlicher Monomerkonzentrationen untersucht und auf einen maximalen Quelfaktor bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität optimiert. Hierbei wurden folgende Trends beobachtet:

- Je geringer die Vernetzerkonzentration, desto höher der maximale Quelfaktor
- Je geringer die Monomerkonzentration, desto höher der maximale Quelfaktor
- Innerhalb eines gewissen Rahmens sind die Quelfaktoren der erhaltenen Polymere unabhängig von der Radikalstarterkonzentration
- Je länger die Alkylketten am Ammoniumsalz, desto höher ist der maximale Quelfaktor

Die untersuchten Lösungsmittel lassen sich in vier Klassen teilen:

- Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätskonstante von kleiner fünf. Diese zeigen ein Quellverhalten ohne superabsorbierenden Effekt
- Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätskonstante zwischen fünf und zwanzig. Diese zeigen eine maximale Quellung mit einem zusätzlichen superabsorbierenden Effekt
- Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante über zwanzig zeigen keine Quellung, da sie sich mit den Polymeren nicht mehr mischen
- Einige besondere Lösungsmittel mit einer Dielektrizitätskonstante um fünf zeigen keine Quellung, obwohl sie sich mit dem Polymer mischen. Sie lassen sich nur durch explizites Messen des Quelfaktors aufspüren

Abschließend konnten die gewonnen Erkenntnisse erfolgreich auf das praxisnahe Problem der Kraftstoffabsorption angewandt werden.

8.2.4.18 Ausblick zu den Synthesen und Eigenschaften von superabsorbierenden Polymeren

Das Anwendungsgebiet der Polyelektrolytgele auf Basis von lipophilen Anionen bietet noch eine Vielzahl von zu untersuchenden Parametern und kann aufgrund der interessanten Eigenschaften zu einer breiten Anwendung führen. Bisher wurde keine Variation an der Kettenlänge des Acrylatesters **137** vorgenommen. Hier besteht die Möglichkeit quellfähige Polymere mit anderen Eigenschaften zu gewinnen. Es ließe sich durch den Einsatz von verzweigten Seitenketten ein verändertes Absorptionsverhalten erreichen. In weiterführenden Arbeiten kann der Einfluss von vor allem verzweigten Acrylatestern auf die minimale Quelltemperatur sowie auf den maximalen Quellfaktor untersucht werden. Durch die verzweigten Ketten könnte ein ungeordneteres Polymer entstehen, welches schon bei tieferen Temperaturen mit Lösungsmitteln quellen könnte.

Als weitere Anwendung könnten Polyelektrolytgele als Wirts- oder Speichersysteme für Wirk- oder Farbstoffe eingesetzt werden. So wurde ein in einer Dichlormethanlösung von Rhodamin B gequollenes und wieder getrocknetes Polymer anschließend wieder in Dichlormethan gequollen und der verwendete Farbstoff wurde nur sehr langsam wieder vom Polymer abgegeben.

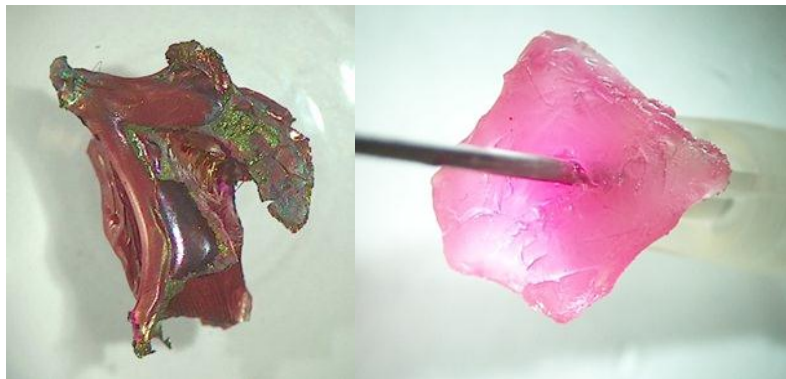


Abbildung 73: Links: Vergrößertes Polymer **187** nach einer Quellung in einer Dichlormethanlösung von Rhodamin B und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels; rechts: Nach mehrmaligen Quellen in einer reinen Dichlormethanlösung

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Methoden

Reagenzien und Lösungsmittel: Für die in dieser Arbeit beschriebenen Synthesen wurden, sofern nicht anders vermerkt, Chemikalien und Lösungsmittel verwendet, die über die Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen oder direkt bei den Firmen Acros, Sigma-Aldrich, Strem, Merk und TCI gekauft wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel wurden aus einer Trocknungsapparatur MB SPS-800 mit Trocknungssäulen entnommen. THF und Diethylether wurden zusätzlich über Natrium getrocknet und abdestilliert. Die absoluten Lösungsmittel wurden unter Argon und über einem geeigneten Molekularsieb aufbewahrt. Deuterierte Lösungsmittel für NMR-Spektren und NMR-Versuche wurden von den Firmen Deutero GmbH und Euriso-top bezogen

Dünnschichtchromatographie: Dünnschichtchromatogramme wurden mit DC-Mikroarten (POLYGRAM Sil G/UV254) der Firma Machery & Nagel aufgenommen. Die Bestimmung der R_f -Werte erfolgte durch Detektion mit UV-Licht der Wellenlängen 254 nm und 366 nm.

Säulenchromatographie: Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel mit einer Korngröße von 0.040-0.063 mm als stationäre Phase verwendet.

Schutzgas: Als Schutzgas wurden Stickstoff und Argon verwendet.

Massenspektrometrie (MS): Massenspektren und hoch aufgelöste Massenspektren wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter der Leitung von Dr. Gross und seinen Mitarbeitern an folgenden Geräten aufgenommen: Bruker ICR Apex-Qe, Finnigan MAT TRQ 700 und JEOL JMS-700. Neben der Ionisationsmethode und dem Molpeak wurden zusätzlich der Basispeak und charakteristische Fragmentationen unter Angabe ihrer relativen Intensitäten aufgeführt.

Gaschromatographie (GC): Zur Analyse mittels Gaschromatographie wurde ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu verwendet. Gaschromatogramme wurden mit einer FSSE54CB025 (30 m x 0.32 mm, 0.25 μ m Schichtdicke, Flussrate 1.7 mL/min, Injektor, Split (10 L/min)) Polyphenylmethylsiloxansäule (Trägergas: Helium) mit folgendem Temperaturprogramm aufgenommen: Injektionstemperatur 60 °C (3.0 min), 10 °C/min Heizrate bis 250 °C (8.0 min). Die Retentionszeiten sind in den jeweiligen Präparationsvorschriften enthalten.

Infrarotspektroskopie (IR): Sämtliche Infrarotspektren wurden auf einem Infrarotspektrometer Vector 22 FTIR der Firma Bruker aufgenommen. Die Substanzen wurden als KBr-Pressling oder als Öl-Film vermessen. Die Lage der Absorptionsbanden wurde in Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ mit der Einheit cm^{-1} angegeben. Zur Beschreibung der Bandenintensität und Form wurden folgende Abkürzungen verwendet:

w	wenig intensiv
m	mittel
s	stark
br	breit

Kernspinresonanzspektrometrie (NMR): ^1H -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei 25 °C auf Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um folgende Modelle: BRUKER DRX200 (200 MHz), ARX-250 (250 MHz), Bruker Avance 300 (300 MHz), BRUKER AVANCE II 400 (400 MHz), Bruker Avance 500 (500 MHz), BRUKER AVANCE III 600 (600 MHz). Die Kalibrierung wurde durch die jeweiligen Lösungsmittelsignale vorgenommen.^[98] Chemische Verschiebungen δ wurden in ppm angegeben, Kopplungskonstanten J in Hz. Zur Beschreibung der beobachteten Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplet
quin	Quintett
sep	Septett
m	Multiplet

Nicht genau aufgelöste Kopplungsmuster, die einfacher erscheinen als die Theorie es verlangt, wurden mit der Vorsilbe *pseudo*- gekennzeichnet.

^{13}C -NMR-Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben bei 25 °C auf Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Bei den verwendeten Geräten handelt es sich um folgende Modelle: Bruker Avance 300 (75 MHz), Bruker Avance 500 (126 MHz). Als Lösungsmittel und interner Standard wurden CDCl_3 , CD_2Cl_2 , d_8 -THF, C_6D_6 und d_6 -Aceton verwendet. Alle ^{13}C -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgte in ppm, die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben.

^{11}B -NMR-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit folgendem Gerät gemessen: Bruker DRX200 (64 MHz). Als Lösungsmittel wurde d_6 -Aceton verwendet. Alle ^{11}B -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen. Die Angabe der chemischen Verschiebung δ erfolgt in ppm in Bezug auf den internen Standard $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, die Kopplungskonstanten J werden in Hz angegeben.

Die Signalzuordnung erfolgte mittels 2D-Spektren.

Elementaranalyse: Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg gemessen. Die Messungen erfolgten an einem Elementar vario EL Gerät.

Schmelzpunkte: Die angegebenen Schmelzpunkte wurden in einer offenen Glaskapillare mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur der Firma Gallenkamp bestimmt. Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

Röntgenkristallstrukturanalysen (X-Ray): Kristallstrukturanalysen wurden am Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg von Dr. Rominger und seinen Mitarbeitern auf folgenden Geräten gemessen: Bruker Smart 1000 Diffraktometer und Bruker Smart Apex Diffraktometer. Zur Auswertung und grafischen Darstellung der Röntgenstrukturdaten wurden die Programme POV-Ray^[99] und Ortep^[100] verwendet. Die in dieser Doktorarbeit synthetisierten Stoffe wurden mithilfe des Programmes ConQuest^[101] mit der Cambridge Structural Database^[102] verglichen.

Löslichkeiten: Die angegebenen Löslichkeiten wurden nach folgender Standardprozedur gemessen. Von der zu untersuchenden Substanz wird eine gesättigte Lösung in dem gewünschtem Lösungsmittel angesetzt. Hierzu wird erst ein Überschuss an Substanz in dem jeweiligen Lösungsmittel suspendiert. Diese Suspension wird für zehn Minuten im Ultraschallbad behandelt. Im Anschluss wird die Lösung auf die gewünschte Temperatur gebracht und dort für dreißig Minuten gehalten. Der restliche Feststoff wird über eine Glasfritte mit der Porosität D4 abfiltriert. Von der erhaltenen Lösung wird erneut die Temperatur bestimmt und ein abgemessenes Volumen vom Lösungsmittel befreit. Nach dem der erhaltende Feststoff ausgewogen wurde, wurde dieser durch Zugabe des getesteten Lösungsmittels wieder gelöst und die beiden auf diese Weise erhaltenen Werte verglichen. Um statistische Schwankungen zu minimieren wurden diese Messungen mindesten drei Mal durchgeführt.

Gaschromatographie/Massenspektroskopie (GC-MS): Die GC-MS Experimente wurden an einem HP 5972 Mass Selective Detector gekoppelt mit einem HP 5890 Series II plus Gaschromatograph durchgeführt. Als Kapillarsäule wurde eine HP 1 quervernetzte Methylsiliconsäule (25 m x 0.2 μm , 0.33 mm Filmdicke) eingesetzt. Helium wurde als Trägergas verwendet. Als Methode wurde die

Standardmethode verwendet (Temperaturprogramm: 60 °C/ 3 min; Heizrate: 20 °C/ min; 250 °C für 15 min; Injektionstemperatur 250 °C).

Quellfaktoren: Zur Bestimmung der Quellfaktoren wurden 2-20 mg des zu untersuchenden Polymers in ein Schnapdeckelglas mit 4 mL des jeweiligen Lösungsmittels gegeben. Die Quellung erfolgte, sofern nicht anders angegeben zwei Tage bei konstanter Temperatur in einem Aluminiumblock vorgenommen. Zum Auswiegen des gequollenen Polymers wird das Polymer mit einem Teesieb abfiltriert und das Gewicht auf einem Uhrglas bestimmt. Der Quellfaktor Q_i , berechnet sich nach Gleichung (I).

$$Q_i = \frac{m_{\text{gequollen}} - m_{\text{trocken}}}{m_{\text{trocken}}}$$

Um Schwankungen, durch z. B. inhomogene Polymere oder verdampfendes Lösungsmittel während des Auswiegens, besser ausgleichen zu können, wurden die Quellfaktoren jeweils drei Mal bestimmt und der Mittelwert daraus gebildet.

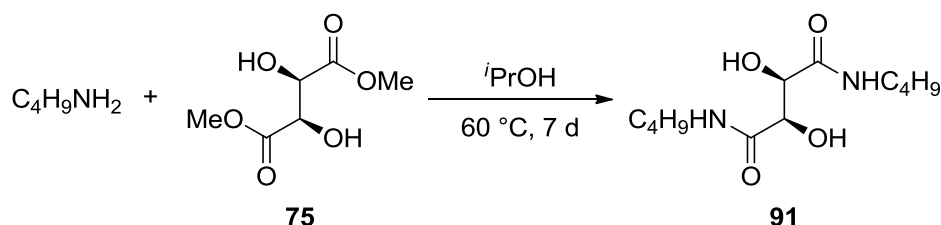
$$Q_i = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{3}$$

Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC): Die HPLC-Messungen wurden an einem HP 1100 Gerät von Hewlett-Packard durchgeführt. Die Messung und die Analyse der Ergebnisse wurde die HP Chemstation Software vorgenommen. Als chirale Säule für die Bestimmung der Enantiomerenüberschüsse für die folgende Säule von Daicel verwendet: OJ-H (250 x 4.6 mm, 5 µm) mit einer OJ-H (10 x 4 mm, 5 µm) Vorsäule.

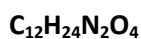
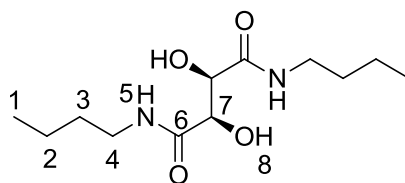
Alle Angaben von Zahlenwerten werden in dieser Arbeit bewusst durch Punkte anstelle der ansonsten in der deutschen Sprache üblichen Kommata getrennt.

9.2 Synthesen

9.2.1 Synthese von (2*R*,3*R*)-*N,N'*-Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid



In einen 250 mL Schlenkkolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 4.00 g (22.5 mmol) Dimethyl-L-tartrat und 16.4 g (225 mmol) *n*-Butylamin vorgelegt und in 150 mL Isopropanol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde sieben Tage auf 60 °C erhitzt und die erhaltene klare, gelbe Lösung im Vakuum eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Isopropanol umkristallisiert und mit wenig Pentan gewaschen. Es wurden 5.36 g (20.6 mmol, 92 %) eines farblosen, amorphen Feststoffs erhalten.



260.33 g/mol

¹H-NMR: (*d*₆-DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.60$ (t, $^3J_{H,H} = 5.9$ Hz, 2 H, H - 5), **5.45** (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2 H, H - 8), **4.19** (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2 H, H - 7), **3.09** (dt, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.6$ Hz, 4 H, H - 4), **1.40** (tt, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.9$ Hz, 4 H, H - 3), **1.26** (tq, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 4 H, H - 2), **0.86** (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 6 H, H - 1) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (*d*₆-DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) $\delta = 171.7$ (C - 6), **72.4** (C - 7), **37.9** (C - 4), **31.2** (C - 3), **19.4** (C - 2), **13.7** (C - 1) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3553 (m), 3326 (s, br), 2960 (s), 2934 (s), 2874 (m), 1652 (s), 1545 (s), 1463 (m), 1433 (m), 1377 (m), 1313 (m), 1279 (m), 1252 (m), 1153 (m), 1130 (s), 1089 (m), 1059 (s), 736 (w), 674 (w), 597 (m).

Schmelzpunkt: 198 °C.

MS (FAB+) m/z (%): 283.23 (4) [M+Na]⁺, 261.24 (100) [M+H]⁺, 259.22 (6) [M-H]⁺, 242.14 (1) [M-H₂O]⁺, 188.13 (6) [M-NHC₄H₉]⁺.

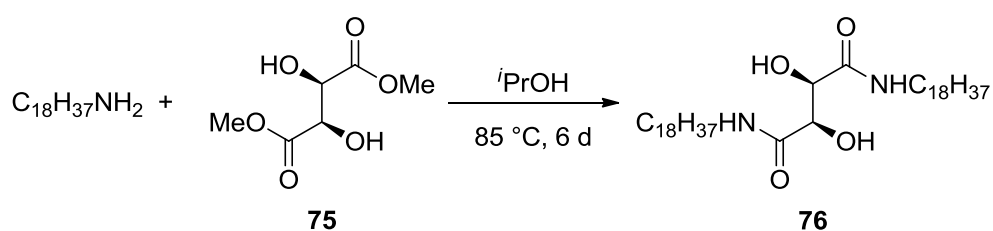
EA: **C₁₂H₂₄O₄N₂** **Analysennummer: 26375**

Berechnet: C 55.36, H 9.29, N 10.76

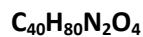
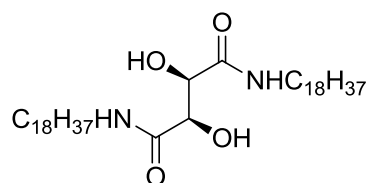
Gemessen: C 55.32, H 9.22, N 10.64

Spezifischer Drehwinkel (MeOH): $[\alpha] = 112.1^\circ$

9.2.2 **Synthese von (2R,3R)-N,N'-Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid**



Es wurden 2.50 g (14.0 mmol) Dimethyl-L-tartrat und 37.7 g (140 mmol) Octadecylamin vorgelegt, in 200 mL Isopropanol gelöst und unter Schutzgasatmosphäre für sechs Tage bei 85 °C erhitzt. Es bildete sich ein orangener voluminöser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit heißem Isopropanol gewaschen. Das Rohprodukt wurde für 1,5 h in Diethylether gerührt, abfiltriert und über Nacht auf Filterpapier an der Luft getrocknet. Es wurden 7.40 g (11.3 mmol, 81 %) eines farblosen, amorphen Feststoffs gewonnen.



653.07 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ und $^{13}\text{C}\{-\text{1H}\}\text{-NMR}$: können aufgrund zu geringer Löslichkeit nicht gemessen werden.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2996 (w), 2958 (m), 2930 (s), 2916 (s), 2874 (m), 2852 (s), 2773 (w), 2751 (w), 2724 (w), 2657 (w), 2597 (w), 2569 (w), 2541 (w), 2486 (w), 2357 (w), 2344 (w), 1648 (s), 1546 (s), 1468 (m), 1132 (m), 1066 (m), 724 (m).

Schmelzpunkt: 159 °C.

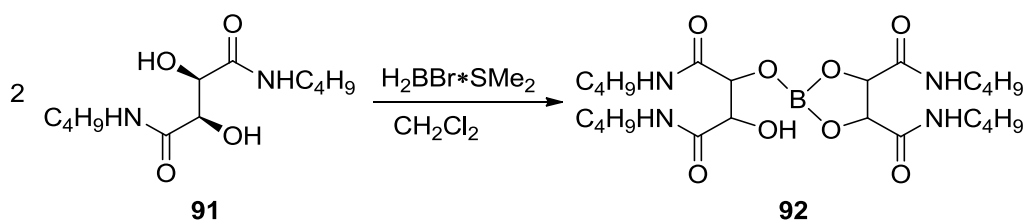
MS (FAB+) m/z (%): 653.77 (5) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 651.8 (3) $[\text{M}-\text{H}]^+$, 539.59 (1) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}]^+$, 270.4 (100) $[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{17}-\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{N}]^+$, 268.4 (23) $[\text{C}_{18}\text{H}_{38}\text{N}]$.

EA: $\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{O}_4\text{N}_2$ **Analysennummer: 26536**

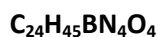
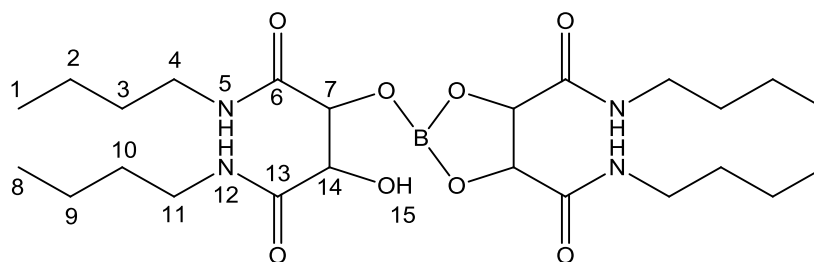
Berechnet: C 73.56, H 12.35, N 4.29

Gemessen: C 73.37, H 12.34, N 4.21

9.2.3 Synthese von *N,N'*-dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid



In einem Schlenk Kolben wurden unter Schutzgas 43.0 mg (0.17 mmol) (2*R*, 3*R*)-*N,N'*-Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid vorgelegt und mit 5 mL absolutem Dichlormethan versetzt. Zu dieser Suspension wurden 75.0 μ l (0.08 mmol) einer 1M Lösung von Monobromborandimethylsulfidkomplex in Dichlormethan zugetropft. Es ließ sich eine Gasentwicklung beobachten. Das Gemisch wurde über Nacht auf 40 °C erhitzt. Es bildete sich eine gelbe, klare Lösung. Im Vakuum wurde das Lösungsmittel entfernt und 84.0 mg (0.16 mmol, 96 %) Produkt als gelber Feststoff erhalten.



528.45 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) δ = 8.15 (bs, 1 H, H – 14), 7.60 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.3$ Hz, 3 H, H – 5), 5.13 (bs, 1 H, H – 12), 4.47 (s, 1 H, H – 14), 4.10 (s, 3 H, H – 7), 3.09 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 8 H, H – 4/H – 11), 1.40 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 8 H, H – 3/H – 10), 1.26 (tq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 8 H, H – 2/H – 9), 0.86 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 12 H, H – 1/H – 8) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) δ = 171.7 (C – 6), 169.4 (C – 13), 76.8 (C – 14), 72.4 (C – 7), 38.0 (C – 4/C – 11), 37.9 (C – 4/C – 11), 31.2 (C – 3), 30.9 (C – 10), 19.4 (C – 2, C – 9), 13.6 (C – 1), 13.6 (C – 8) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) $\delta = 20.26$ (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2960 (s), 2932 (m), 2873 (m), 1651 (s), 1546 (s), 1463 (m), 1433 (m), 1379 (m), 1313 (w), 1225 (w), 1195 (w), 1153 (w), 1130 (m), 1089 (w), 1059 (m), 827 (w), 735 (w), 676 (w), 597 (w), 548 (w).

Schmelzbereich: 115 – 126 °C.

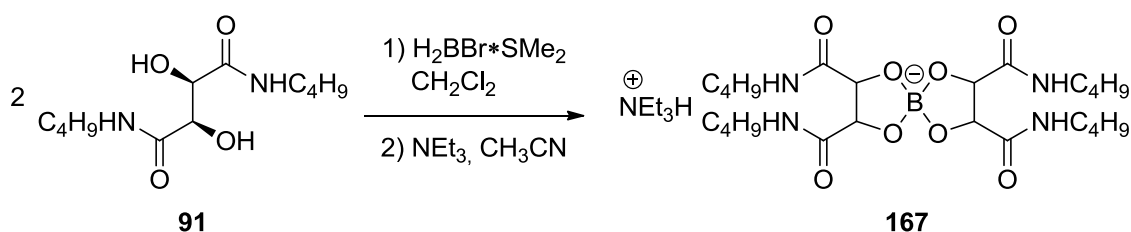
MS (FAB+) m/z (%): 529.4 (9) $[\text{M}+\text{H}]^+$, 528.4 (3) $[\text{M}]^+$, 261.2 (100) $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4+\text{H}]^+$.

MS (HR-FAB+):

Berechnet: m/z (%): 529.3403 $[\text{M}+\text{H}]^+$

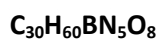
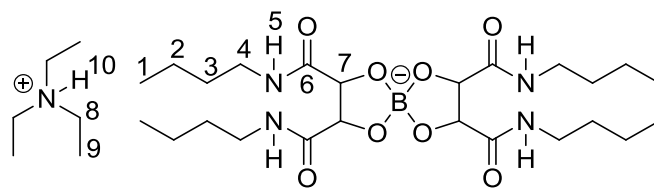
Gemessen: m/z (%): 529.3444 $[\text{M}+\text{H}]^+$

9.2.4 Synthese von Triethylammoniumbis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat



Es wurden 651 mg (2.50 mmol) (2*R*, 3*R*)- N,N' -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid in 50 mL absolutem Dichlormethan suspendiert. Dazu wurden 1.25 mL (1.25 mmol) einer 1M Lösung von Monobromborandimethylsulfidkomplex in Dichlormethan zugetropft und anschließend für 19 h auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in 15 mL absolutem Acetonitril gelöst. Dazu wurden 364 μL (2.63 mmol) Triethylamin gegeben, wobei eine sofortige Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten war. Nach 20 min Rühren wurde über

Kieselgur filtriert und die Lösung im Vakuum eingengt. Es konnten 577 mg (0.92 mmol, 73 %) des farblosen, hochviskosen Produkts gewonnen werden.



629.64 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.57$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 4 H, H - 5), **3.93** (s, 4 H, H - 7), **2.97 - 3.22** (m, 14 H, H - 4/H - 8), **1.24 - 1.42** (m, 16 H, H - 2/H - 3), **1.19** (t, 9 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, H - 9), **0.85** (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 12 H, H - 1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) $\delta = 174.1$ (C - 6), **77.9** (C - 7), **45.6** (C - 8), **37.8** (C - 4), **31.2** (C - 3), **19.4** (C - 2), **13.5** (C - 1), **8.5** (C - 9) ppm.

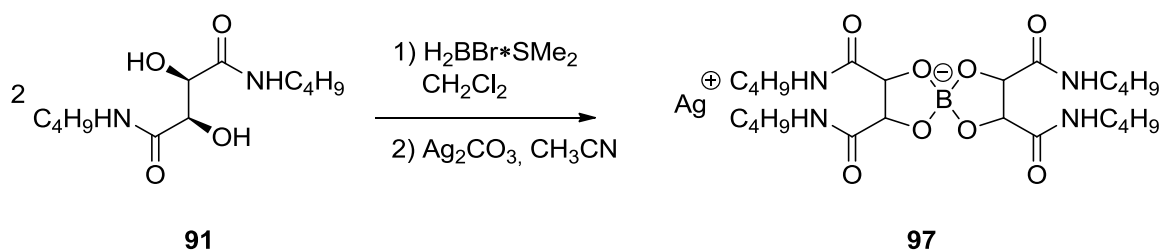
$^{11}\text{B-NMR}$: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) $\delta = 12.72$ (s) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3333 (m, br), 3305 (m), 2959 (s), 2935 (s), 2875 (m), 2755 (w), 2738 (m), 2677 (s), 2602 (w), 2491 (m), 1656 (s), 1541 (s), 1468 (m), 1435 (m), 1397 (m), 1382 (m), 1087 (s), 1036 (m), 953 (m).

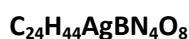
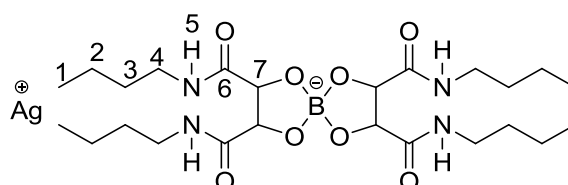
MS (ESI-) m/z (%): 599.33 (19) [$\text{Anion} + \text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}$] $^-$, 412.33 (100) [$\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{BBrN}_2\text{O}_6$] $^-$.

MS (ESI+) m/z (%): 102.93 (14) [$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}$] $^+$.

9.2.5 Synthese von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N, N'*-dibutylbutandiamidato]borat



In einen Schlenkcolben wurden 651 mg (2.50 mmol) (2*R*, 3*R*)-*N, N'*-Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid unter Schutzgasatmosphäre in 50 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Es wurden 1.25 mL (1.25 mmol) einer 1M Lösung von Monobromborandimethylsulfidkomplex in Dichlormethan zugetropft und anschließend für 19 h auf 40 °C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgetrennt und der erhaltene Feststoff in 15 mL absolutem Acetonitril gelöst. Diese Lösung wurde zu einer Suspension von 724 mg (2.63 mmol) Silbercarbonat in 10 mL Acetonitril getropft. Nach 20 min Rühren wurde die Suspension über Kieselgur gefiltert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es konnten 714 mg (1.12 mmol, 90 %) eines braunen Feststoffs isoliert werden.



635.31 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) δ = 7.65 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 5.7 Hz, 4 H, H - 5), 3.94 (s, 4 H, H - 7), 3.00-3.22 (m, 8 H, H - 4), 1.39 (tt, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.9 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.7 Hz, 8 H, H - 3), 1.28 (tq, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.1 Hz, $^3J_{\text{H,H}}$ = 4.7 Hz, 8 H, H - 2), 0.85 (t, $^3J_{\text{H,H}}$ = 7.2 Hz, 12 H, H - 1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) δ = 174.1 (C - 6), 77.6 (C - 7), 37.9 (C - 4), 31.2 (C - 3), 19.4 (C - 2), 13.5 (C - 1) ppm.

^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) $\delta = 12.75$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3385 (m, br), 3081 (w), 2959 (s), 2932 (m), 2873 (m), 2363 (w), 1659 (s), 1544 (s), 1466 (m), 1379 (w), 1335 (w), 1301 (w), 1275 (w), 1231 (w), 1089 (s), 952 (m), 736 (w), 708 (w), 643 (w), 525 (w).

Zersetzungspunkt: 132 °C.

MS (ESI-) m/z (%): 527.39 (100) $[\text{M-Ag}]^-$, 259.13 (19) $[\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4]^-$.

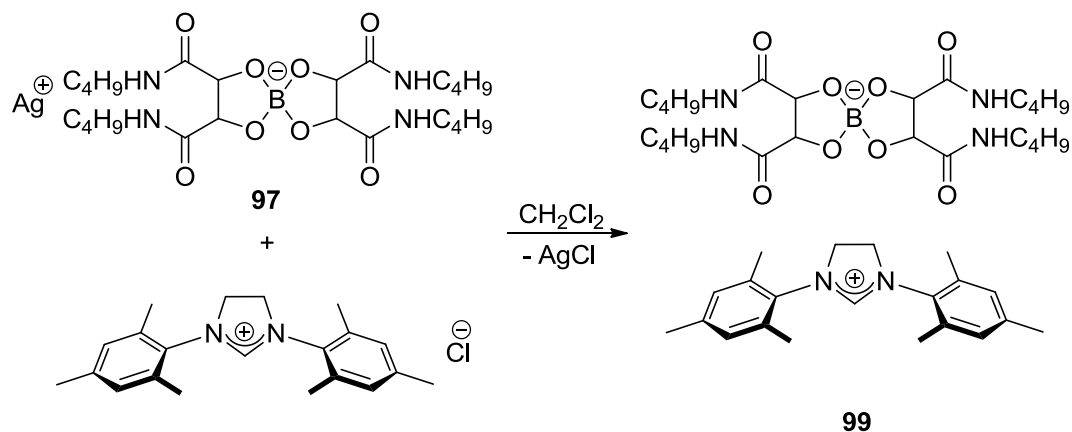
MS (ESI+) m/z (%): 247.16 (18) $[2\text{Ag}+\text{CH}_3\text{O}]^+$.

EA: **$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{AgBN}_4\text{O}_8$** **Analysennummer: 26675**

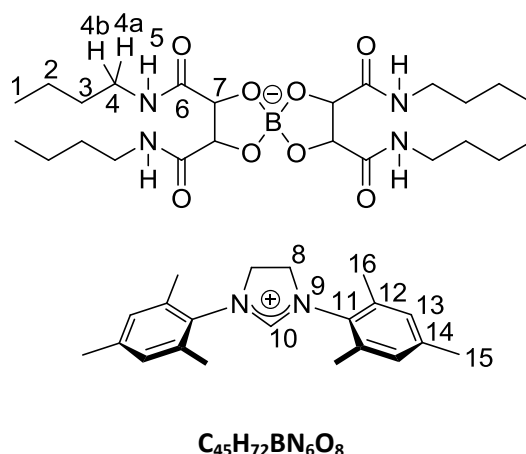
Berechnet: C 45.37, H 6.98, N 8.82

Gemessen: C 45.07, H 7.11, N 8.61

9.2.6 Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat



In einem Schlenkcolben wurden 250 mg (0.39 mmol) Silber(I)-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat in 5 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Es wurde eine Lösung von 135 mg (0.39 mmol) 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid in 2.5 mL absolutem Dichlormethan zugegeben. Der beim Zusammengeben der beiden Lösungen entstandene braune Niederschlag wurde mit Kieselgur abgetrennt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. 262 mg (0.31 mmol, 80 %) eines farblosen, hygroskopischen, plastischen Schaums konnten als Produkt erhalten werden.



835.90 g/mol

¹H-NMR: (CDCl₃, 300.13 MHz, 25 °C) δ = 9.05 (s, 1 H, H - 10), 7.35 (t, ³J_{H,H} = 5.4 Hz, 4 H, H - 5), 6.95 (s, 4 H, H - 13), 4.49 (s, 4 H, H - 8), 4.02 (s, 4 H, H - 7), 3.11 (ddt, ²J_{H,H} = 73.9 Hz, ³J_{H,H} = 6.8 Hz,

$^3J_{\text{H,H}} = 6.4$ Hz, 8 H, H - 4a/H - 4b), **2.37** (s, 12 H, H - 16), **2.29** (s, 6 H, H - 15), **1.42** (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 8 H, H - 3), **1.29** (tq, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 8 H, H - 2), **0.87** (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 12 H, H - 1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) $\delta = 175.1$ (C - 6), **161.0** (C - 10), **140.7** (C - 11), **135.0** (C - 12), **130.2** (C - 14), **130.0** (C - 13), **78.4** (C - 7), **51.5** (C - 8), **38.8** (C - 4), **31.5** (C - 3), **21.0** (C - 15), **20.1** (C - 2), **17.6** (C - 16), **13.7** (C - 1) ppm.

^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) $\delta = 12.31$ ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3461 (s), 3438 (s), 3421 (s), 3357 (s), 3325 (s), 2961 (m), 2932 (m), 2873 (m), 1654 (s), 1629 (s), 1541 (m), 1485 (m), 1466 (m), 1380 (w), 1267 (m), 1222 (w), 1150 (w), 1085 (s), 950 (m), 571 (m).

MS (ESI-) m/z (%): 527.40 (88) [$\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{BN}_4\text{O}_8$] $^-$, 259.15 (100) [$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_4$] $^-$.

MS (ESI+) m/z (%): 307.17 (100) [$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$.

MS (HR-ESI+):

Berechnet: m/z (%): 307.21688 [$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$.

Gemessen: m/z (%): 307.21674 [$\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{N}_2$] $^+$.

EA: **$\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{BN}_6\text{O}_8$** Analysennummer: **26731**

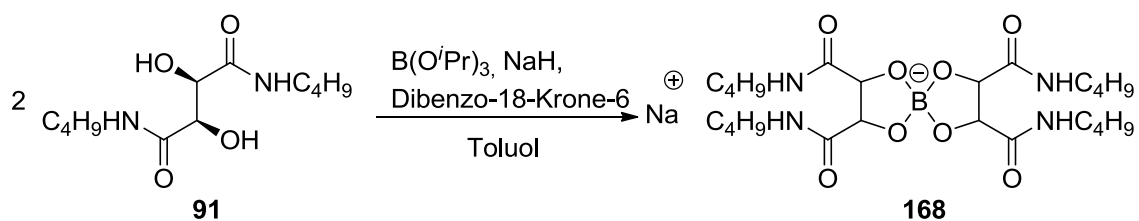
Berechnet: C 64.74, H 8.57, B 1.29, N 10.07

$\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{BN}_6\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

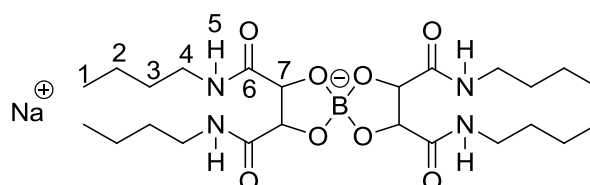
Berechnet: C 59.59, H 8.78, B 1.19, N 9.27

Gemessen: C 59.68, H 8.61, N 9.39

9.2.7 Synthese von Natriumbis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat



In einen ausgeheizten Schlenk Kolben wurden unter Schutzgas 5 mg (0.2 mmol) Natriumhydrid mit 101 mg (0.39 mmol) (2*R*,3*R*)-*N,N'*-dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid, 44.6 μL (36 mg, 0.19 mmol) Borsäuretriisopropylester, eine geringe Menge Dibenzo-18-Krone-6 und 25 mL absolutem Toluol vereinigt. Das Gemisch wurde für 72 h auf 70 °C erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und somit 71 mg (0.13 mmol, 67 %) des farblos-gelblichen Pulvers erhalten.



550,43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) δ = 8.52 (s, 4H, H - 5), 3.91 (s, 4 H, H - 7), 3.06 (m, 8 H, H - 4), 1.38 (m, 8 H, H - 3), 1.24 (m, 8 H, H - 2), 0.86 (t, 12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, H - 1) ppm.

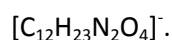
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) δ = 174.3 (C - 6), 77.7 (C - 7), 37.4 (C - 4), 31.5 (C - 3), 19.5 (C - 2), 13.6 (C - 1) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) δ = 12.24 ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3488 (s), 3473 (s), 3443 (s), 3415 (s), 3391 (s), 3378 (s), 3296 (m), 3277 (m), 3177 (w), 2959 (s), 2926 (s), 2871 (m), 2856 (m), 1645 (s), 1543 (m), 1465 (m), 1414 (w), 1335 (m), 1084 (m), 781 (w).

Zersetzung: 236 °C.

MS (ESI-): m/z (%): 527.44 (100) [C₂₄H₄₄BN₄O₈]⁻, 331.11 (32) [C₁₂H₂₂BN₂O₄+2CH₃OH]⁻, 259.18 (13)



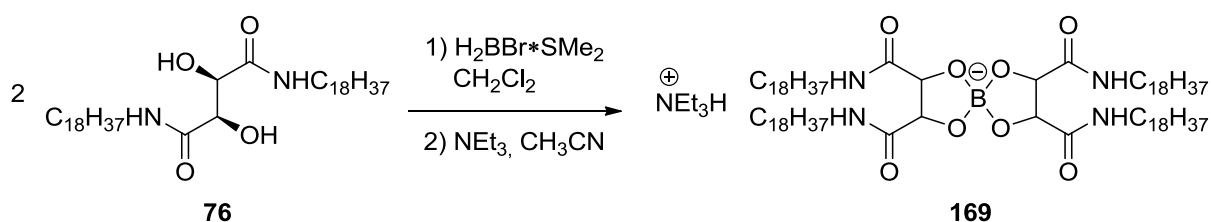
MS (ESI+): m/z (%): 87.18 (25) [Na+2CH₃OH]⁺, 55.21 (100) [Na+CH₃OH]⁺, 23.13 (19) [Na]⁺.

MS (HR-ESI-):

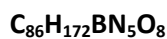
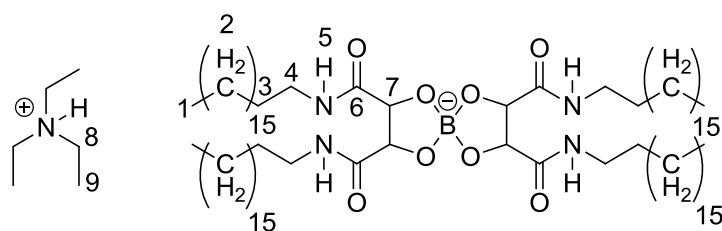
Berechnet: m/z (%): 527.33221 [C₂₄H₄₄BN₄O₈]⁻, 269.16726 [C₁₂H₂₂BN₂O₄]⁻.

Gemessen: m/z (%): 527.32511 (26) [C₂₄H₄₄BN₄O₈]⁻, 269.16721 (63) [C₁₂H₂₂BN₂O₄]⁻.

9.2.8 Synthese von Triethylammoniumbis[2,3-di(hydroxy-κO)-N,N'-dioctadecylbutand-iamidato]borat



431 mg (0.66 mmol) (2*R*,3*R*)-*N,N'*-Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid wurden in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgas mit 20 mL absolutem Dichlormethan versetzt und 300 μ L (0.3 mmol) einer 1M Lösung von Monobromborandimethylsulfid in Dichlormethan zugetropft. Die gelbe Suspension wurde über einen Zeitraum von zehn Tagen auf 40 °C erwärmt, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das entstandene orangene Pulver in 15 mL absolutem Acetonitril gelöst. Nach Zugabe von 100 μ L (0.72 mmol) Triethylamin wurde die Suspension für 3 h bei 90 °C refluxiert und über 4 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt. Zu dem zurückgebliebenen Feststoff wurde *n*-Pentan gegeben und über Nacht gerührt. Das farblose Pulver wurde abgetrennt und es konnten 418 mg (0.30 mmol, 91 %) Produkt isoliert werden.



1414.13 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) δ = 7.68 (t, 4 H, H - 5), 4.21 (s, 4 H, H - 7), 3.27 (m, 14 H, H - 4/H - 8), 1.54 (tt, 8 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, H - 3), 1.22 – 1.38 (m, 120 H, H_{Alkyl}), 0.89 (t, 12 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, H - 1), ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) δ = 174.9 (C - 6), 70.2 (C - 7), 46.1 (C - 8), 39.3 (C - 4), 22.7 - 32.0 (C_{Alkyl}), 14.0 (C - 1) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) δ = 11.29 (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3200 (m), 3161 (w), 3141 (w), 3123 (w), 3108 (w), 3073 (w), 3050 (w), 3040 (w), 2955 (m), 2919 (s), 2850 (s), 1647 (m), 1546 (m), 1468 (m), 1378 (w), 1314 (w), 1158 (w), 1088 (m), 721 (w), 668 (w).

Schmelzbereich: 109-133 °C.

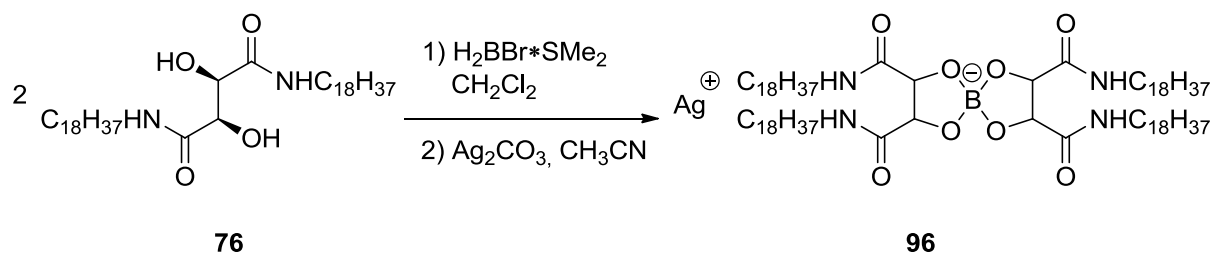
MS (FAB-) m/z (%): 1312.2 (100) $[\text{C}_{80}\text{H}_{156}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$, 1085.9 (7) $[\text{C}_{64}\text{H}_{122}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$, 1014.9 (9) $[\text{C}_{59}\text{H}_{111}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$, 677.7 (20) $[\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$.

EA: $\text{C}_{86}\text{H}_{172}\text{BN}_5\text{O}_8$ **Analysennummer: 26730**

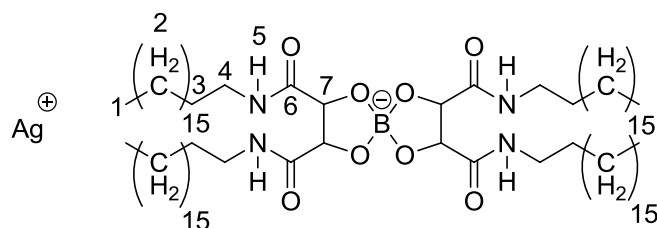
Berechnet: C 72.99, H 12.25, B 0.76, N 4.95

Gemessen: C 72.67, H 12.18, N 3.56

9.2.9 Synthese von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat



Zu 1.93 g (2.95 mmol) (2R,3R)- N,N' -Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid wurden in einem ausgeheizten und unter Schutzgas gesetzten Schlenkkolben 200 mL absolutes Dichlormethan hinzugefügt und 1.48 mL (1.48 mmol) einer 1M Lösung von Monobromborandimethylsulfid in Dichlormethan zugetropft. Nach 3 Tagen refluxieren bei 40 °C wurde die Suspension im Vakuum eingengt. Der erhaltene orangene Feststoff wurde in 100 mL absolutem Acetonitril und 50 mL absolutem Chloroform unter Erwärmen gelöst. Die Suspension wurde unter starkem Rühren mit einer Suspension von 434 mg (1.57 mmol) Silbercarbonat in 25 mL absolutem Acetonitril vereinigt. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Tag bei 65 °C gerührt, wobei ein Farbumschlag von hellgelb nach grau zu beobachten war. Die Suspension wurde heiß abfiltriert und mit wenig Chloroform gewaschen. Durch Einengen der farblosen, klaren Lösung im Vakuum wurden 1.33 g (0.94 mmol, 63 %) eines gräulichen Pulvers gewonnen.





1420.80 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) δ = 4.27 (s, 4 H, H - 7), 3.01 - 3.31 (m, 8 H, H - 4), 1.56 (m, 8 H, H - 3), 0.96 - 1.39 (m, 120 H, H - 2), 0.87 (t, 12 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.6 Hz, H - 1) ppm.

$^{13}\text{C}\{1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) δ = 173.7 (C - 6), 39.5 (C - 4), 29.7 (C_{Alkyl}), 29.7 (C_{Alkyl}), 29.6 (C_{Alkyl}), 29.4 (C_{Alkyl}), 29.3 (C_{Alkyl}), 27.0 (C_{Alkyl}), 14.1 (C - 1) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) δ = 10.08 (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3194 (m), 3160 (m), 3126 (m), 3090 (m), 3056 (m), 3022 (m), 2958 (s), 2920 (s), 2851 (s), 1659 (s), 1634 (s), 1549 (m), 1468 (m), 1377 (m), 1281 (w), 1233 (w), 1104 (s), 986 (m), 934 (m), 721 (m).

Schmelzpunkt: 80 °C.

Zersetzung: 133 °C.

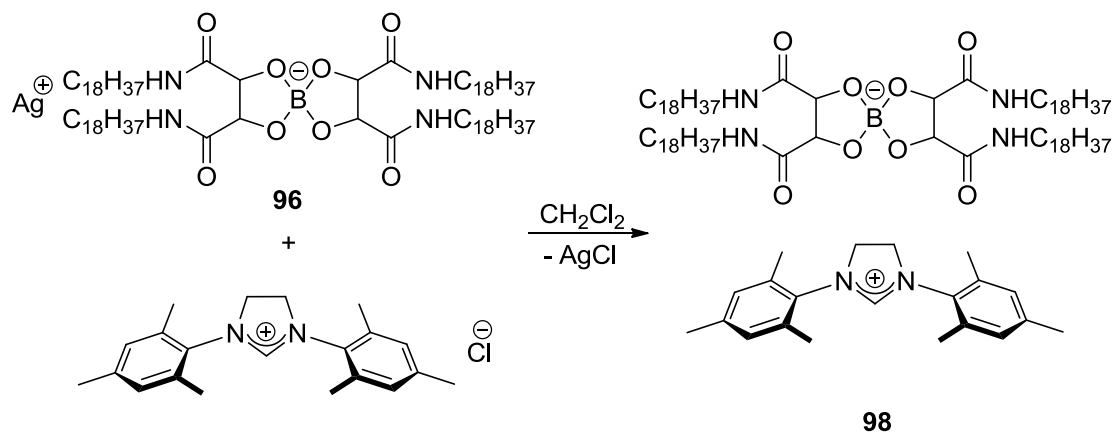
MS (FAB-): m/z (%) = 1312.1 (3) $[\text{M-Ag}]^-$, 805.7 (3) $[\text{C}_{44}\text{H}_{82}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$, 677.6 (1) $[\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{BN}_4\text{O}_8]^-$, 621.6 (7) $[\text{C}_{40}\text{H}_{79}\text{N}_2\text{O}_4]^-$.

EA: $\text{C}_{80}\text{H}_{156}\text{BN}_4\text{O}_8$ **Analysennummer: 26729**

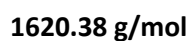
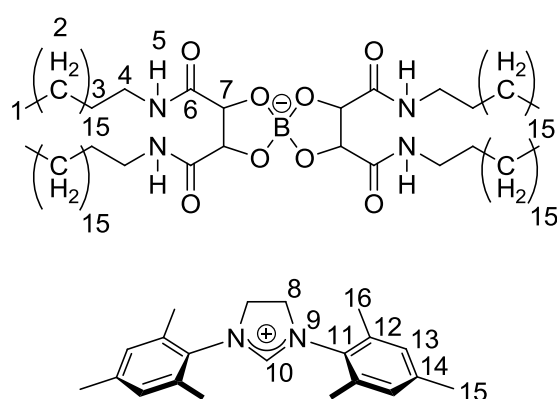
Berechnet: C 67.63, H 11.07, N 3.94

Gemessen: C 66.89, H 10.99, N 3.75

9.2.10 Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat



In einem ausgeheizten Schlenkcolben wurden unter Schutzgasatmosphäre 500 mg (0.35 mmol) Silber(I)-Bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat in 10 mL absolutem Dichlormethan und 121 mg (0.35 mmol) 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-iumchlorid in 2.5 mL absolutem Dichlormethan gelöst. Die beiden Lösungen wurden zusammengegeben. Der dabei entstandene farblose Niederschlag wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Hierdurch konnten 490 mg (0.30 mmol, 86 %) eines farblosen, plastischen Schaumes isoliert werden. Die Substanz ist hygroskopisch.



$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) δ = 9.06 (s, 1 H, H - 10), 7.36 (t, 4 H, $^3J_{\text{H,H}}$ - 5.6 Hz, H - 5), 6.97 (s, 4 H, H - 13), 4.50 (s, 4 H, H - 8), 4.03 (s, 4 H, H - 7), 2.92 – 3.30 (m, 8 H, H - 4), 2.39 (s, 12 H, H - 16), 2.30 (s, 6 H, H - 15), 1.43 (m, 8 H, H - 3), 0.99 – 1.35 (m, 120 H, H - 2), 0.88 (t, 12 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.7 Hz, H - 1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) δ = 175.1 (C - 6), 160.9 (C - 10), 140.8 (C - 11), 135.0 (C - 12), 130.1 (C - 14), 130.1 (C - 13), 78.5 (C - 7), 51.5 (C - 8), 39.2 (C - 4), 31.9 (C_{Alkyl}), 29.7 (C_{Alkyl}), 29.7 (C_{Alkyl}), 29.6 (C_{Alkyl}), 29.4 (C_{Alkyl}), 29.4 (C_{Alkyl}), 27.1 (C_{Alkyl}), 21.1 (C - 15), 17.7 (C - 16), 14.0 (C - 1) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) δ = 11.75 (s) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3197 (m), 3181 (w), 3166 (w), 3131 (w), 3104 (w), 3076 (w), 3056 (w), 3003 (w), 2956 (m), 2920 (s), 2851 (s), 1659 (m), 1631 (m), 1540 (m), 1468 (m), 1267 (w), 1084 (m), 959 (w), 721 (w), 571(w).

Schmelzpunkt: 59 °C.

Zersetzung: 135 °C.

MS (FAB-): m/z (%) = 1312.2 (100) [$\text{C}_{80}\text{H}_{155}\text{BN}_4\text{O}_8$] $^-$, 677.7 (23) [$\text{C}_{35}\text{H}_{62}\text{BN}_4\text{O}_8$] $^-$.

MS (FAB+): m/z (%) = 307.2 (100) [$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2$] $^+$.

EA: $\text{C}_{101}\text{H}_{183}\text{BN}_6\text{O}_8$ **Analysennummer: 26728**

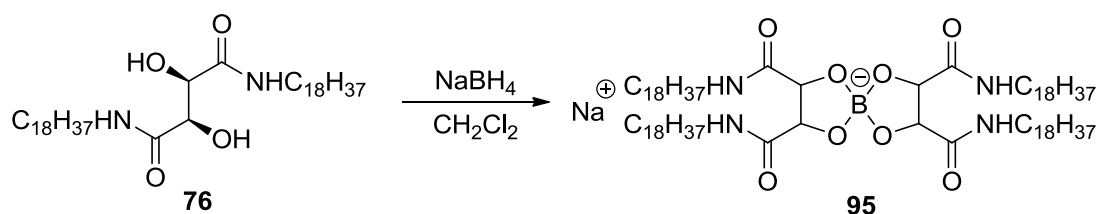
Berechnet: C 74.86, H 11.38, N 5.19

Berechnet ($\text{C}_{101}\text{H}_{183}\text{BN}_6\text{O}_8 + 0.5 \text{ DCM}$): C 73.31, H 11.15, N 5.05

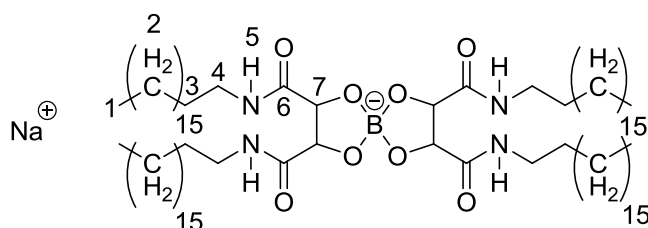
Gemessen: C 73.06, H 11.28, N 4.74

(Ein Molekül Dichlormethan pro zwei Produktmoleküle ließ sich nicht abtrennen)

9.2.11 Synthese von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)-N,N'-dioctadecylbutandiamidato]borat



Es wurden in einem ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgasatmosphäre 1.00 g (1.53 mmol) (2*R*,3*R*)-*N,N'*-Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid vorgelegt und 29 mg (0.77 mmol) Natriumborhydrid, sowie 150 mL absolutes Dichlormethan hinzugefügt. Die Suspension wurde über einen Zeitraum von 3 Tagen auf 40 °C erwärmt. Der voluminöse, farblose Niederschlag wurde abgetrennt. Die klare Lösung wurde im Vakuum eingengt, wodurch 189 mg (0.14 mmol, 19 %) eines farblosen Feststoffes gewonnen werden konnten.



1335.92 g/mol

¹H-NMR: (CDCl₃, 300.13 MHz, 25 °C) δ = 7.46 (bs, 4 H, H - 5), 4.18 (s, 4 H, H - 7), 3.11-3.63 (m, 8 H, H - 4), 1.46-1.48 (m, 8 H, H - 3), 1.14-1.36 (m, 120 H, H - 2), 0.86 (t, 12 H, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, H - 1) ppm.

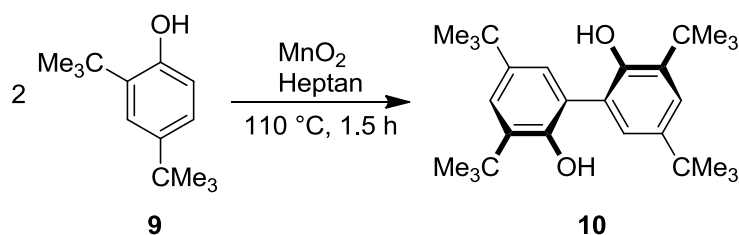
¹³C{¹H}-NMR: (CDCl₃, 75.47 MHz, 25 °C) δ = 174.8 (C - 6), 39.3 (C - 3), 22.7-31.9 (C_{Alkyl}), 14.1 (C - 1) ppm.

¹¹B-NMR: (CDCl₃, 96.29 MHz, 25 °C) δ = 11.23 (s) ppm.

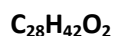
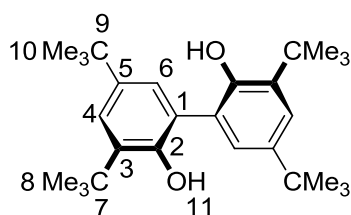
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 2998 (w), 2958 (m), 2919 (s), 2851 (s), 2776 (w), 2721 (w), 2705 (w), 2693 (w), 2662 (w), 2651 (w), 2628 (w), 2616 (w), 2605 (w), 1650 (m), 1542 (m), 1468 (m), 1376 (w), 1112 (m), 962 (w), 721 (w).

MS (FAB-): m/z (%) = 1312.2 (11) [C₈₀H₁₅₅BN₄O₈]⁻, 677.7 (4) [C₃₅H₆₂BN₄O₈]⁻.

9.2.12 Synthese von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol^[90]



In einem Einliter-Rundkolben wurden 31.0 g (88 %ig; 0.31 mol) chemisch aktives Mangandioxid (CMD) und 50.0 g (0.24 mol) 2,4-Di-*tert*-butylphenol vorgelegt und in 0.4 L *n*-Heptan suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde 1.5 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Reaktionskontrolle mittels Gaschromatographie ergaben sich 95 % Umsatz. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgur abfiltriert, mit Dichlormethan nachgespült und im Vakuum eingeeengt. Bei dem erhaltenen Rohprodukt handelt es sich um ein braunes Pulver. Dieses wurde zweimal in Essigsäure umkristallisiert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 42.1 g (0.10 mol, 85 %) des farblosen, kristallinen Produkts isoliert. Das Produkt lässt sich bei 2 mbar und 120 °C sublimieren. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Chloroform erhalten werden.



410.63 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 7.41 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2 H, H - 6), 7.31 (d, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, 2 H, H - 4), 5.23 (s, 2 H, H - 11), 1.47 (s, 18 H, H - 8/9), 1.34 (s, 18 H, H - 8/10) ppm.

¹H-NMR: (250.13 MHz, d₈-THF, 25 °C) δ = 7.33-7.38 (m, 2 H, H - 6), 7.08-7.13 (m, 2 H, H - 4), 1.42 (s, 18 H, H - 8/10), 1.27 (s, 18 H, H - 8/10) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75.48 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 149.8 (C-6), 143.0 (C-3), 136.2 (C-5), 125.3 (C-2), 124.8 (C - 1), 122.3 (C - 4), 35.2 (C - 7/9), 34.5 (C - 7/9), 31.6 (C - 8/10), 29.7 (C - 8/10) ppm.

Schmelzpunkt: 204 °C.

MS (ESI-) m/z (%): 409.3 (100) [M-H]⁻.

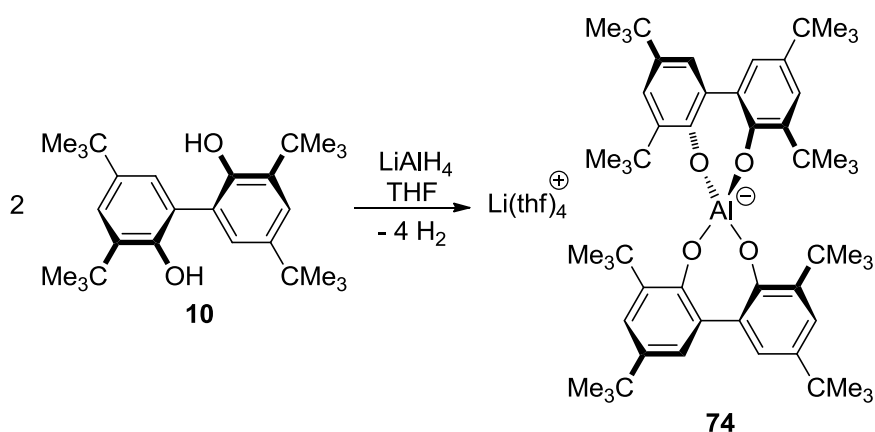
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3527 (s), 2961 (s), 2907 (m), 2869 (m), 1476 (s), 1436 (s), 1402 (m), 1390 (s), 1363 (m), 1333 (m), 1282 (m), 1267 (m), 1236 (m), 1200 (m), 1170 (m), 1094 (m), 883 (w), 814 (w), 770 (w), 650 (w).

EA: **C₂₈H₄₂O₂** **Analysennummer: 26063**

Berechnet: C 81.90, H 10.31

Gemessen: C 82.13, H 10.50

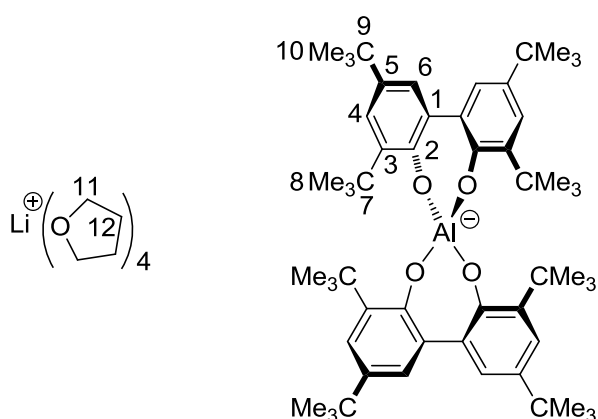
9.2.13 Synthese von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**

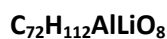


Unter Schutzgas wurden in einem 250 mL Schlenk Kolben 110 mg (2.90 mmol) LiAlH_4 in 5 mL THF (abs.) vorgelegt. Anschließend wurde eine Lösung von 2.38 g (5.80 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butyl-2,2'-biphenol in 5 mL THF zugetropft. Eine Gasentwicklung wurde beobachtet. Die Reaktionsmischung wurde solange gerührt, bis keine Gasentwicklung mehr festgestellt werden konnte. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten 3.28 g (2.89 mmol, 99 %) eines farblosen Pulvers isoliert werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan erhalten werden.

Die erste erfolgreiche Synthese des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** wurde von K. Schmid durchgeführt.^[81] Jedoch wurde keine vollständige Analytik durchgeführt.

Das $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** lässt sich auch aus **79** durch Austausch der Diethyletherliganden am Lithium durch THF darstellen.





1139.58 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: ($\text{d}_8\text{-THF}$, 300.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.06$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, 4 H, H - 6), **6.88** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, H - 4), **1.25** (s, 36 H, H - 8/10), **1.24** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 250.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.29$ (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, H - 6), **7.06** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.5$ Hz, H - 4), **3.52** (4 THF), **1.77** (4 THF), **1.33** (s, 36 H, H - 8/10), **1.28** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: ($\text{d}_8\text{-THF}$, 75.476 MHz, 25 °C) $\delta = 158.3$ (C - 2), **140.0** (C - 1/3/5), **139.0** (C - 1/3/5), **134.8** (C - 1/3/5), **129.7** (C - 4), **123.0** (C - 6), **68.3** (THF) **37.2** (C - 7/9), **35.9** (C - 7/9), **33.7** (C - 8/10), **32.6** (C - 8/10), **26.4** (THF) ppm.

Schmelzpunkt: 197 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3419 (br), 2960 (s), 2906 (s), 2863 (w), 1640 (m), 1464 (s), 1431 (s), 1405 (m), 1387 (s), 1360 (s), 1284 (m), 1242 (m), 1200 (w), 1100 (w), 1049 (w), 917 (w), 874 (s), 802 (w), 783 (m), 769 (w), 683 (w), 606 (w).

MS (ESI-) m/z (%): 843.6 (100) [$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{AlO}_4$] $^-$.

Die Messung der Hydrolyse des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebats **74** wurde mit Hilfe von NMR-Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden ca. 50 mg $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in 0.4 mL $\text{d}_8\text{-THF}$ und 0.1 mL D_2O gelöst. Die erste Messung wurde nach der Zugabe des D_2O vorgenommen und die angegebenen Zeiten beziehen sich auf die Zugabe des deuterierten Wassers. Es wurde die Hydrolysestabilität im sauren, basischen und neutralen wässrigen Medium untersucht. Das basische Milieu wurde durch einen Überschuss von Natriumhydroxid erzeugt. Das saure Medium wurde durch die Zugabe von 1 Äquivalent Trifluoressigsäure erhalten. Die in Tabelle 21 bis Tabelle 23 dargestellten Zersetzungsgrade wurden NMR-spektroskopisch ermittelt.

Tabelle 21: Hydrolyse von Li(thf)₄-Altebat **74** in einer THF/D₂O-1:1-Lösung mit einem 100-fachen Überschuss NaOH

Zeit [min]	Zersetzung [%]
80	33
2460	73
4140	79
5400	84
8520	92

Tabelle 22: Hydrolyse von Li(thf)₄-Altebat **74** in einer THF/D₂O-1:1-Lösung

Zeit [min]	Zersetzung [%]
0	3
4	3
46	4
83	5
104	6
122	6
1078	21
2689	38
4019	52

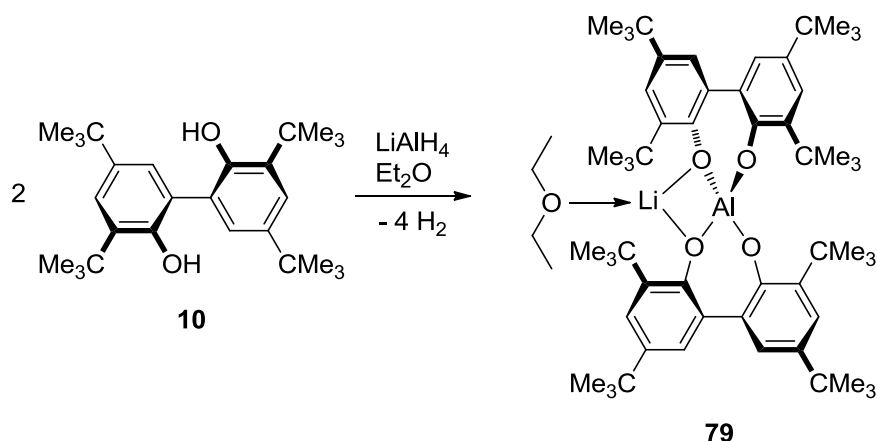
Tabelle 23: Hydrolyse von Li(thf)₄-Altebat **74** in einer THF/D₂O-1:1-Lösung mit einem 1 Äquivalent Trifluoressigsäure (Blindprobe ohne TFA)

Zeit [min]	1 Äquivalent TFA [%]	Blindprobe [%]
0	3	3
24	53	3
27	55	3
30	57	3
32	58	3
35	59	3
37	61	3
40	61	3
42	62	3
45	63	4
47	64	4
50	62	4
52	62	4
55	62	4
57	62	4
60	62	4
62	62	4
65	62	4
67	62	4
70	62	5

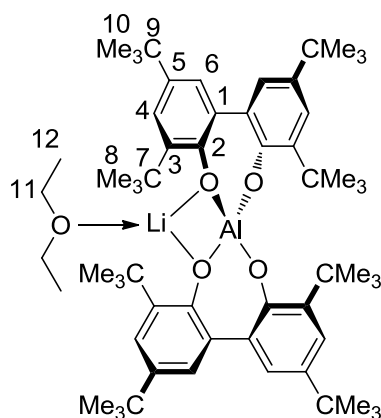
Tabelle 24: Hydrolyse von Li(thf)₄-Altebat **74** in einer THF/D₂O-1:1-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Trifluoressigsäure pro altebathaltigem Molekül

TFA [mol%]	Zersetzung [%]
0	3
25	12
50	28
75	43
100	57
200	100

9.2.14 Synthese von $\text{Li}(\text{et}_2\text{O})_1$ -Altebat 79



Unter Schutzgas wurden in einem 100 mL Schlenkcolben 139 mg (3.65 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 25 mL Diethylether (abs.) suspendiert. Hierzu wurde langsam eine Lösung von 3.00 g (7.32 mmol) Biphenol **10** in 30 mL Diethylether (abs.) zugetropft. Während der Zugabe klarte die Lösung auf. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Reaktion für weitere 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Währenddessen bildete sich ein voluminöser farbloser Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Es konnten auf diese Weise 3.10 g (3.35 mmol, 92 %) des farblosen Produktes erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Diethylether erhalten werden.



925.28 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (d_6 -Aceton, 300.19 MHz, 25 °C) δ = 7.16 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H - 6), 6.95 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H - 4), 3.40 (q, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, H - 11), 1.33 (s, 36 H, H - 8/10), 1.28 (s, 36 H, H - 8/10), 1.11 (t, 6 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, H - 12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 75.48 MHz, 25 °C) $\delta = 156.9$ (C - 2), 138.8 (C - 1/3/5), 138.4 (C - 1/3/5), 133.5 (C - 1/3/5), 128.5 (C - 4), 122.1 (C - 6), 66.2 (Et₂O), 35.9 (C - 7/9), 34.6 (C - 7/9), 32.3 (C - 8/10), 31.2 (C - 8/10), 15.7 (Et₂O) ppm.

Zersetzungspunkt: 243 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3529 (br), 2960 (s), 2906 (s), 2870 (w), 1640 (w), 1465 (s), 1432 (s), 1405 (m), 1389 (s), 1361 (s), 1282 (m), 1243 (m), 1201 (w), 1099 (w), 876 (s), 802 (w), 782 (m), 769 (w), 683 (w), 606 (w), 508 (w).

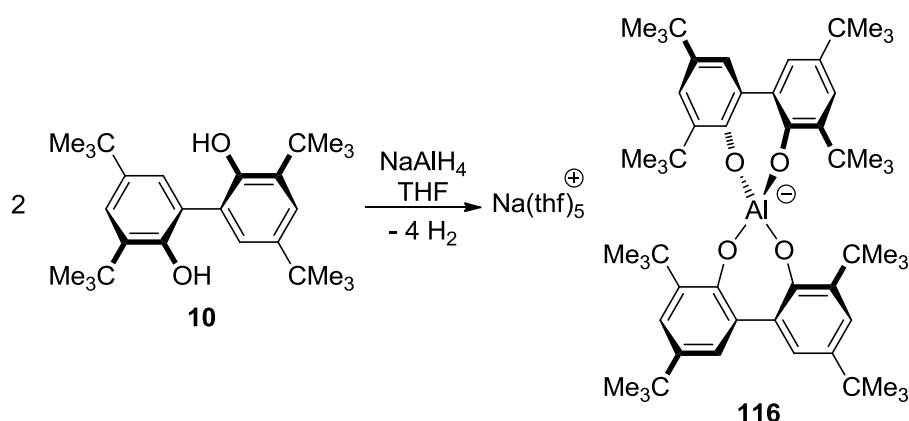
EA: $\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{AlLiO}_4 \cdot 2\text{Et}_2\text{O}$ Analysennummer: 26589

Berechnet: C 76.91, H 10.09

Gefunden: C 76.88, H 9.95

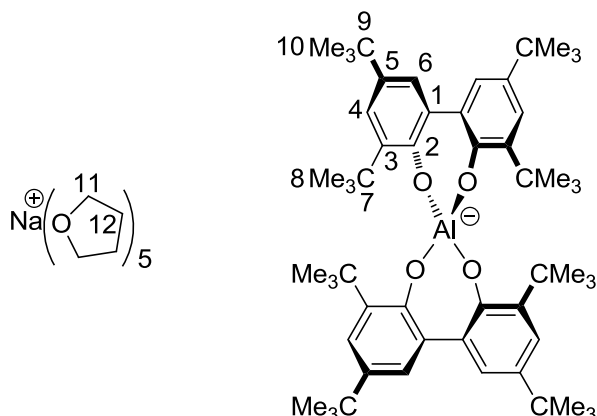
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{AlO}_4$]⁻, gefunden: 843.58662 [$\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{AlO}_4$]⁻.

9.2.15 Synthese von Na(thf)₅-Altebat 116



Unter Schutzgas wurden in einem 100 mL Schlenk Kolben 0.344 g (5.92 mmol) Natriumaluminiumhydrid (93 %ig) in 5 mL THF (abs.) gelöst. Zu dieser Lösung wurde langsam eine Lösung von 4.86 g (11.9 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol in 10 mL THF (abs.) zugetropft. Während des Zutropfens ließ sich eine starke Gasentwicklung beobachten. Im Anschluss wurde die Reaktionsmischung noch 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde filtriert um

Verunreinigungen abzutrennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnten 7.13 g (5.81 mmol, 98 %) eines farblosen Schaums erhalten werden.



1227.73 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (C_6D_6 , 250.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.54$ (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.4$ Hz, H - 6), **7.33** (d, 4 H, $^5J_{\text{H,H}} = 2.2$ Hz, H - 4), **1.56** (s, 36 H, H - 8/10), **1.36** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 250.13 MHz, 25 °C) $\delta = 7.26$ (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, H - 6), **7.05** (d, 4 H, $^5J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, H - 4), **3.52** (5 THF), **1.77** (5 THF), **1.31** (s, 36 H, H - 8/10), **1.26** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3/d_6 -DMSO, 75.46 MHz, 25 °C) $\delta = 149.9$ (C - 2), **143.3** (C - 5), **138.4** (C - 3), **132.6** (C - 6), **126.2** (C - 1), **124.4** (C - 4), **35.5** (C - 7/9), **34.7** und **34.4** (C - 7/9), **32.3** (C - 8/10), **32.0** (C - 8/10) ppm.

Schmelzpunkt: >305 °C

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3452 (m), 2960 (s), 2906 (s), 2870 (m), 1465 (m), 1433 (s), 1405 (m), 1389 (m), 1361 (w), 1282 (s), 1243 (s), 1201 (w), 1100 (w), 877 (m), 849 (w), 802 (w), 783 (w), 768 (w), 682 (w), 682 (w), 607 (w).

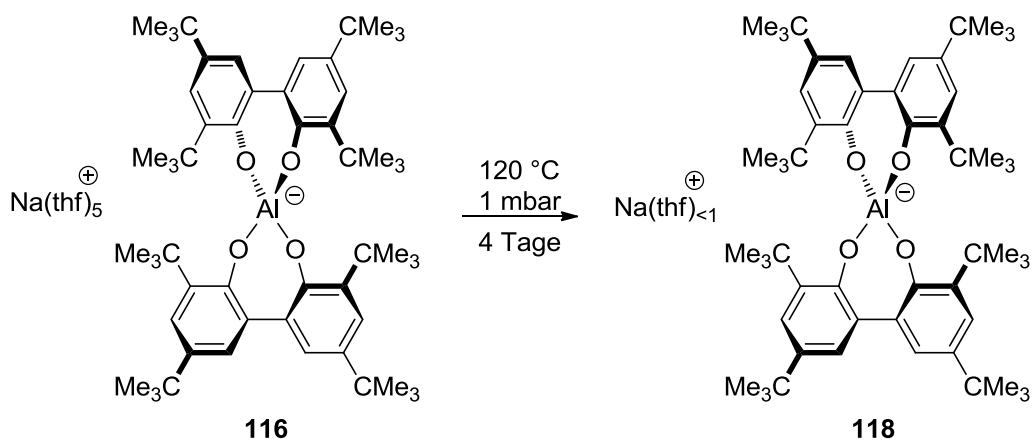
MS (ESI-) m/z (%): 843.71 (100), $[\text{C}_{56}\text{H}_{80}\text{AlO}_4]^-$.

EA: $\text{C}_{76}\text{H}_{120}\text{AlNaO}_9$ Analysennummer: 26860

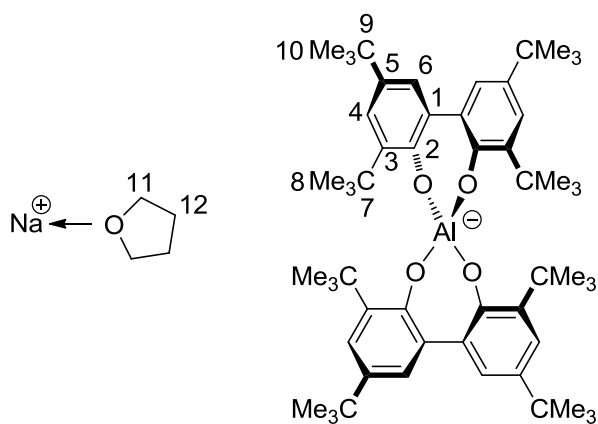
Berechnet: C 74.35 H 9.85

Gefunden: C 74.18, H 9.52

9.2.16 Synthese von $\text{Na}(\text{thf})_{0,4}$ -Altebat **117**



6.25 g (5.1 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat **116** ließen sich durch THF-Eliminierung bei 120 °C und 1 mbar über 4 Tage in das $\text{Na}(\text{thf})_{0,4}$ -Altebat **117** überführen. Hierdurch wird die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan herabgesetzt. Es ließen sich 4.60 g (4.90 mmol, 96 %) eines farblosen Pulvers erhalten.



$\text{C}_{60}\text{H}_{88}\text{AlNaO}_5$

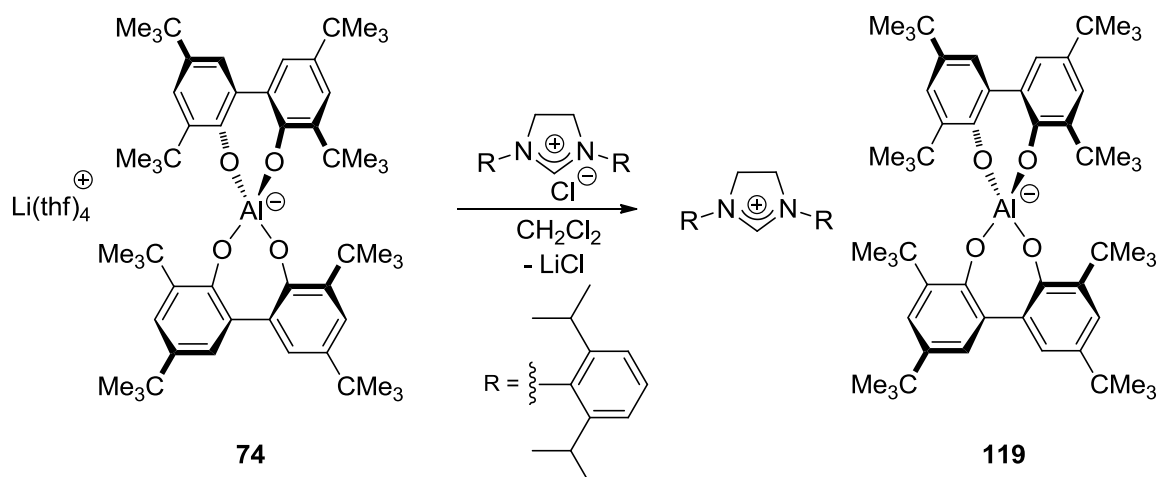
939.31 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$, 25 °C) $\delta = 7.18$ (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, H - 6), **6.97 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 3.7$ Hz, H - 4), **3.64** (m, < 4 H, thf), **1.80** (m, < 4 H, thf), **1.31** (s, 36 H, H - 8/10), **1.31** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.**

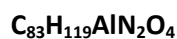
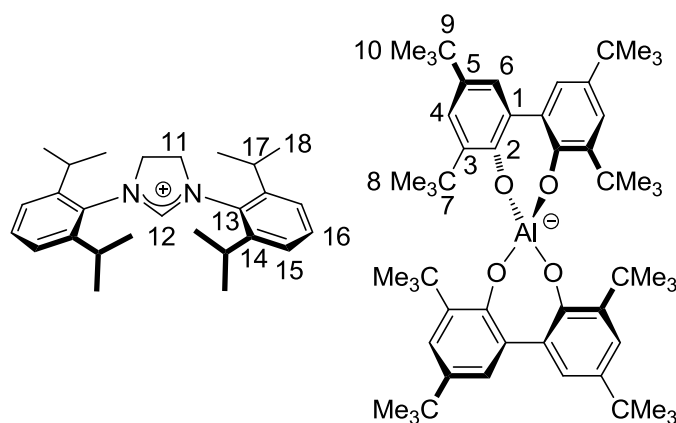
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75.47 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$, 25 °C) $\delta = 156.8$ (C - 2), **138.7 (C - 1/3/5), **138.4** (C - 1/3/5), **133.5** (C - 1/3/5), **128.4** (C - 4), **122.0** (C - 6), **68.1** (THF), **35.8** (C - 7/9), **34.6** (C - 7/9), **33.2** (C - 8/10), **31.2** (C - 8/10) ppm.**

Zersetzungspunkt: 261 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3528 (m), 3415 (br), 2961 (s), 2907 (s), 2870 (s), 1644 (w), 1464(s), 1431 (s), 1405 (m), 1389 (m), 1361 (w), 1282 (s), 1242 (s), 1201 (w), 1099 (w), 875 (s), 802 (m), 782 (m), 769 (m), 683 (w), 606 (w).

9.2.17 Synthese von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat **119**

In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 300 mg (0.701 mmol) 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid unter Schutzgas in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) gelöst. Hierzu wurde unter Rühren eine Lösung von 825 mg (0.724 mmol) $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) getropft. Es bildete sich ein farbloser Niederschlag aus LiCl . Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert und mit 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Einengen im Vakuum konnten 860 mg (0.695 mmol, 96 %) eines farblosen Pulvers erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Diethylether erhalten werden.



1235.83 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 7.53$ (t, 2 H $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, H - 16), **7.38** (s, 1 H, H - 12), **7.28** (s, 4 H, H - 15), **7.13** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 6), **7.00** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 4), **3.77** (s, 4 H, H - 11), **3.49** (q, Et_2O), **3.73** (sept, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, H - 17), **1.10-1.50** (m, 96 H, H - 8/10/18/ Et_2O) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 157.5 (C - 12), 156.2 (C - 2), 146.2 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 138.2 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}), 66.2 (Et_2O), 54.1, (C - 11) 35.5 (C - 9), 34.4 (C - 7), 32.2 (C - 8), 30.8 (C - 10), 29.5 (C_{Alkyl}), 25.9 (C_{Alkyl}), 24.1 (C_{Alkyl}), 15.7 (Et_2O) ppm.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3435 (br), 2960 (s), 2870 (s), 1634 (s), 1464 (s), 1431 (m), 1405 (s), 1387 (w), 1359 (m), 1325 (w), 1281 (s), 1243 (w), 1200 (w), 1100 (w), 874 (s), 803 (m), 783 (m), 769 (w), 683 (w), 607 (w).

EA: $\text{C}_{83}\text{H}_{119}\text{AlN}_2\text{O}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$

Analysennummer: 26695

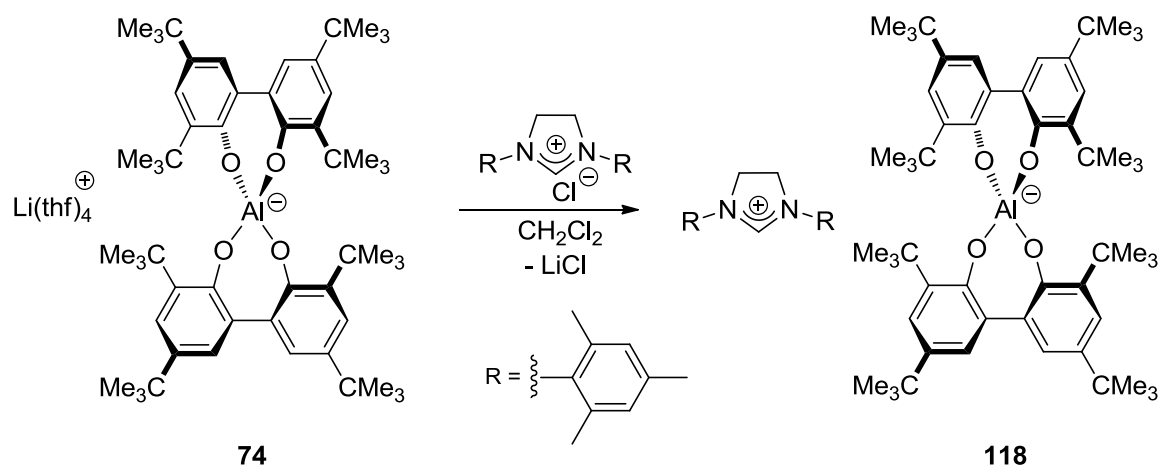
Berechnet: C 79.77, H 9.93; N 2.14

Gefunden: C 79.55, H 9.86, N 2.01

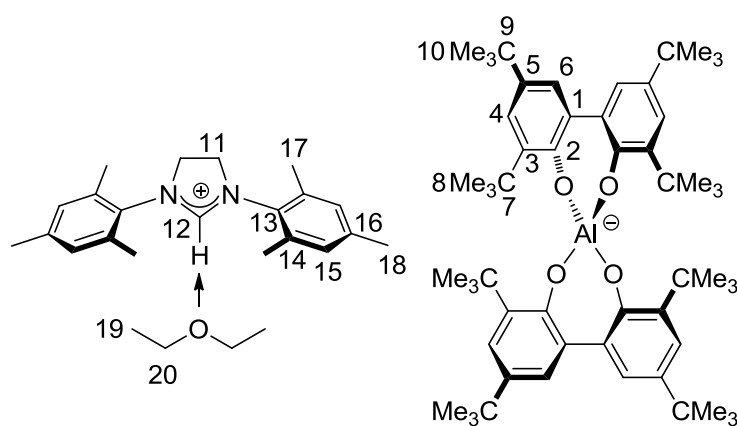
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat^-], gefunden: 843.58400 [Altebat^-].

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 391.31132 [M-Altebat^+], gefunden: 391.31072 [M-Altebat^+].

9.2.18 Synthese von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumaltebat **118**



In einem 100 mL Schlenkcolben wurden 300 mg (0.872 mmol) 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumchlorid unter Schutzgas in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) gelöst. Hierzu wurde unter Rühren eine Lösung von 1.03 g (0.904 mmol) $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74** in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) getropft. Es bildete sich ein farbloser LiCl -Niederschlag. Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert und mit 100 mL CH_2Cl_2 gewaschen. Nach Einengen im Vakuum konnten 1.01 g (0.877 mmol, 97%) eines farblosen Pulvers erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Diethylether erhalten werden.



1226.79 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 7.44 (s, 1H, H - 12), 7.13 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 6), 6.99 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 4), 6.96 (s, 4 H, H - 15), 3.76 (s, 4 H, H - 11), 3.49 (q, Et_2O), 2.31 (s, 6 H, H - 18), 2.16 (s, 12 H, H - 17), 1.10-1.50 (m, 72 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 157.5 (C - 12), 156.2 (C - 2), 146.2 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 138.2 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 132.3 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 122.1 (C_{Ar}), 66.2 (Et_2O), 54.1 (C - 11), 35.5 (C - 9), 34.4 (C - 7), 32.2 (C - 8), 30.8 (C - 10), 29.5(C_{Alkyl}), 25.9(C_{Alkyl}), 24.1(C_{Alkyl}), 15.7 (Et_2O) ppm.

Smp.: > 300 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (br), 2952 (s), 2905 (m), 2868 (s), 1632 (s), 1463 (m), 1431 (s), 1404 (s), 1387 (w), 1359 (m), 1281 (s), 1242 (w), 1200 (w), 1100 (w), 873 (s), 803 (m), 783 (m), 769 (w), 683 (w), 607 (w).

EA: $\text{C}_{77}\text{H}_{108}\text{AlN}_2\text{O}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ **Analysennummer: 26591**

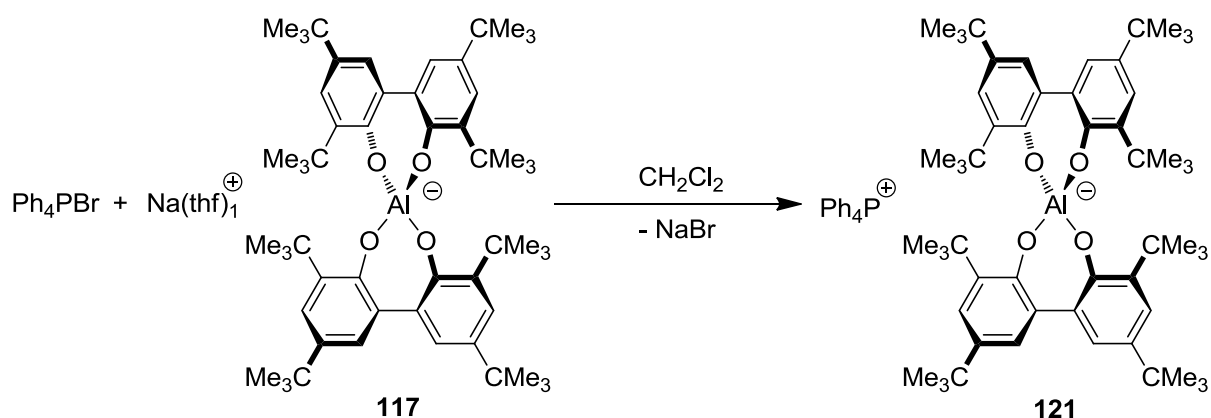
Berechnet: C 79.37; H 9.62; N 2.29

Gefunden: C 79.20, H 9.67, N 2.18

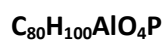
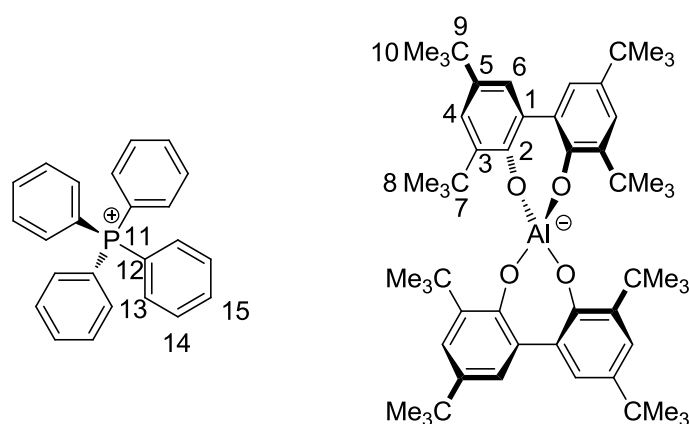
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat^-], gefunden: 843.58778 [Altebat^-].

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 307.21688 [M-Altebat^+], gefunden: 307.21708 [M-Altebat^+].

9.2.19 Synthese von Tetraphenylphosphoniumaltebat **121**



In einem 100 mL Schlenkkolben wurden 1.30 g (1.40 mmol) Na(thf)₁-Altebat **117** in 20 mL CH₂Cl₂ (abs.) suspendiert. Hierzu wurde unter Rühren eine Lösung 0.500 g (1.20 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid unter Schutzgas in 20 mL CH₂Cl₂ (abs.) getropft. Es bildete sich ein farbloser NaCl-Niederschlag. Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert. Nach Einengen im Vakuum und erneutem Waschen mit *n*-Pentan konnten 1.21 g (1.00 mmol, 86%) eines farblosen Pulvers erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Chloroform erhalten werden.



1183.60 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C) $\delta = 7.69$ (t, 4 H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, H - 15), **7.37-7.53** (m, 16 H, H - 13/14), **7.16** (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 6), **7.01** (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 4), **1.24** (s, 36 H, H - 8/10), **1.19** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 156.0$ (C - 2), 138.0 (C_{Ar}), 137.6 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 134.1 (C_{Ar}), 133.9 (C_{Ar}), 132.6 (C_{Ar}), 130.9 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 121.6 (C_{Ar}), 117.7 (C_{Ar}), 116.5 (C_{Ar}), 35.1 (C - 7/9), 34.1 (C - 7/9), 31.9 (C - 8/10), 30.6 (C - 8/10) ppm.

^{31}P NMR (101.26 MHz, CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 24.2$ (s, P - 11) ppm.

Schmelzpunkt: > 300 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2951 (s), 2904 (m), 2867 (m), 1463 (m), 1437 (s), 1405 (m), 1386 (w), 1359 (s), 1281 (s), 1242 (m), 1109 (w), 871 (m), 803 (w), 783 (w), 769 (w), 724 (w), 690 (w), 621 (w), 607 (w), 528 (m).

EA: $\text{C}_{80}\text{H}_{100}\text{AlO}_4\text{P}$ **Analysennummer: 28000**

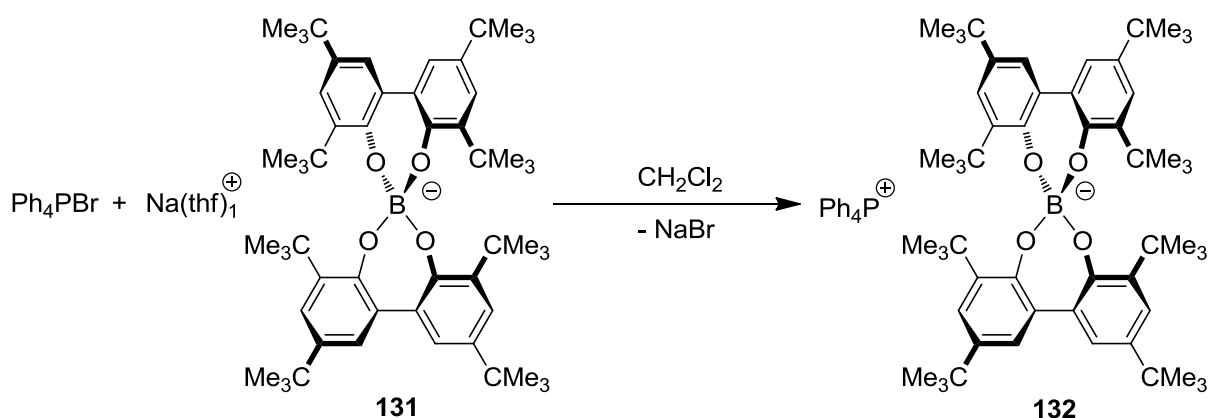
Berechnet: C 81.18; H 8.52

Gefunden: C 81.18, H 8.49

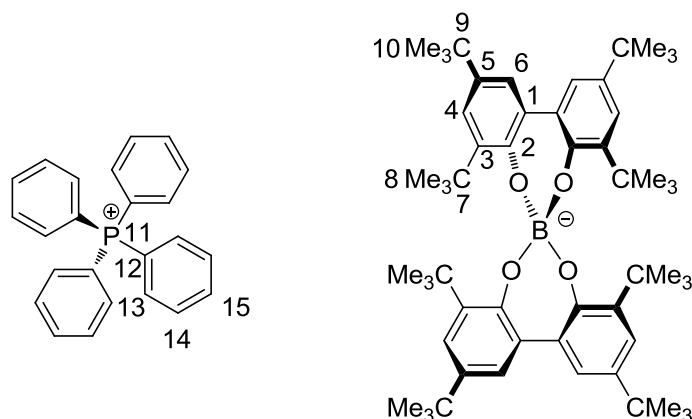
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat^-], gefunden: 843.58690 [Altebat^-].

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 339.12971 [PPh_4^+], gefunden: 339.12982 [PPh_4^+].

9.2.20 Synthese von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**



In einem 100 mL Schlenk Kolben wurden 1.30 g (1.40 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_{<1}$ -Altebat **117** in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) suspendiert. Hierzu wurde unter Rühren eine Lösung aus 0.530 g (1.30 mmol) Tetraphenylphosphoniumbromid in 20 mL CH_2Cl_2 (abs.) unter Schutzgas getropft. Es bildete sich ein neuer farbloser Niederschlag aus NaCl . Die Suspension wurde über Kieselgur filtriert. Nach Einengen im Vakuum und erneutem Waschen mit *n*-Pentan konnten 1.11 g (0.950 mmol, 75%) eines farblosen Pulvers erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Aceton erhalten werden.



1167.43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta = 7.77$ (t, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, H - 15), **7.62** (m, 8 H, H - 13/14), **7.47** (m, 8 H, H - 13/14), **7.10** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, H - 6), **7.01** (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, H - 4), **1.25** (s, 36 H, H - 8/10), **1.13** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta = 154.9$ (C - 2), 139.2 (C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 136.0 (C_{Ar}), 135.9 (C_{Ar}), 134.5 (C_{Ar}), 134.4 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 130.8 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 121.7 (C_{Ar}), 117.9 (C_{Ar}), 117.2 (C_{Ar}), 35.0 (C - 7/9), 34.2 (C - 7/9), 31.7 (C - 8/10), 30.8 (C - 8/10) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta = 6.31$ (s) ppm.

^{31}P -NMR: (202.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) $\delta = 22.9$ (s, P - 11) ppm.

Smp.: > 300 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2951 (s), 2903 (m), 2867 (m), 1583 (w), 1476 (m), 1463 (s), 1437 (w), 1411 (m), 1388 (s), 1359 (m), 1282 (m), 1243 (w), 1109 (m), 996 (s), 967 (s), 934 (m), 911 (m), 875 (w), 724 (m), 690 (m), 528 (s).

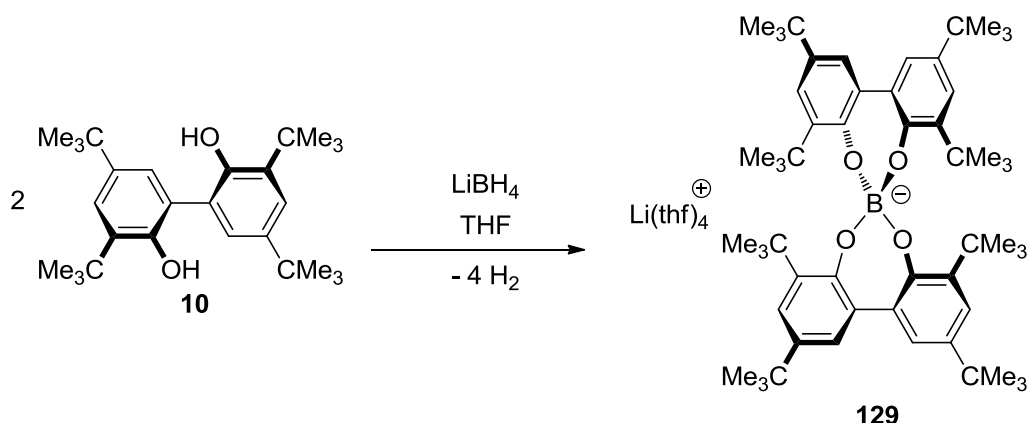
EA: $\text{C}_{80}\text{H}_{100}\text{BO}_4\text{P}$ **Analysennummer: 27999**

Berechnet: C 82.31; H 8.63

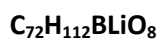
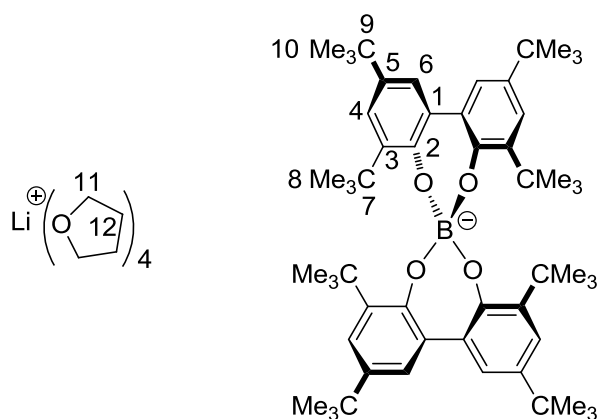
Gefunden: C 82.44; H 8.72

HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 827.61497 [Bortebat^-], gefunden: : 827.61432 [Bortebat^-].

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 339.12971 [PPh_4^+], gefunden: 339.12978 [PPh_4^+].

9.2.21 Synthese von Li(thf)₄-Bortebat 129

In einem ausgeheizten und mit Argon belüfteten Schlenkcolben wurden 9.1 mL einer 2 M LiBH₄-Lösung in THF (18.2 mmol) vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man langsam eine Lösung von 15.0 g (36.5 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol in 20 mL THF (abs.). Während des Zutropfens wurde eine schwache Wasserstoffentwicklung beobachtet. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 8 Tage bei 70 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 17.1 g (15.2 mmol, 83 %) des Produkts als farblosen Schaum. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Tetrahydrofuran erhalten werden.



1123.41 g/mol

¹H-NMR: (500.13 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) δ = 7.13 (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 6), 7.02 (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 4), 3.63 (s, 16 H, H - 11), 1.79 (s, 16 H, H - 12), 1.31 (s, 36 H, H - 8/10), 1.24 (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 155.9 (C - 2), 139.4 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 68.1 (C - 11), 35.7 (C - 7/9), 34.6 (C - 7/9), 32.3 (C - 8/10), 31.7 (C - 8/10), 26.2 (C - 12) ppm.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 64.14 MHz, 25 °C) δ = 6.45 (s) ppm.

Schmelzpunkt: 241 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2955 (s), 2904 (m), 2869 (m), 1636 (m), 1476 (m), 1463 (m), 1436 (s), 1411 (m), 1389 (w), 1360 (m), 1283 (m), 1243 (s), 1102 (w), 1145 (m), 973 (s), 934 (m), 911 (w), 878 (w), 837 (w).

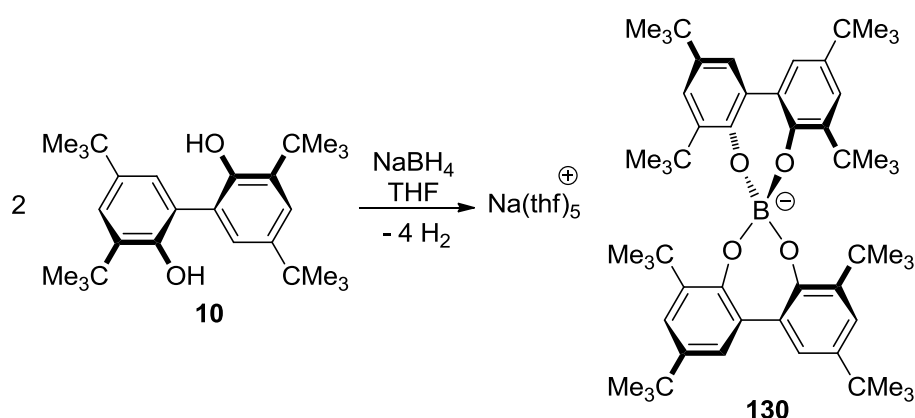
EA: $\text{C}_{72}\text{H}_{112}\text{BLiO}_8$ Analysennummer: 28208

Berechnet: C 76.98; H 10.05

Gefunden: C 77.23; H 9.84

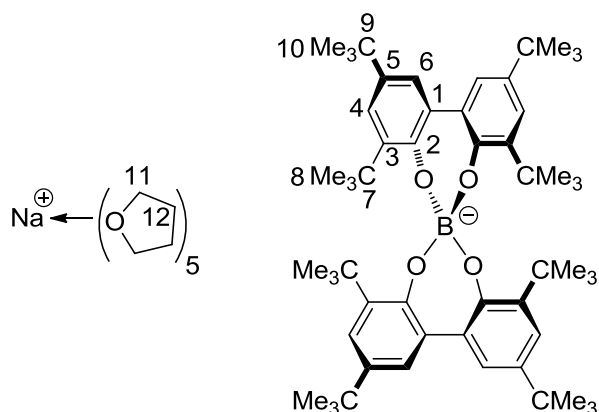
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 827.61497 [Bortebat] $^-$, gefunden: 827.61412 [Bortebat] $^-$.

9.2.22 Synthese von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Bortebat 130



Unter Schutzgasbedingungen wurden 0.69 g (18 mmol) NaBH_4 in 15 mL THF (abs.) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 15 g (37 mmol) Biphenol **10** in 15 mL THF (abs.) getropft. Die Reaktionslösung wurde für acht Tage unter Rückfluss erhitzt und anschließend über Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 20 g (17 mmol, 92 %) eines farblosen Schaums erhalten. Einkristalle für

die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Tetrahydrofuran erhalten werden.



1211.56 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (199.92 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 7.13 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 6), 7.01 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 4), 3.62 (m, 20 H, H - 11), 1.79 (m, 20 H, H - 12), 1.31 (s, 36 H, H - 8/10), 1.24 (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (50.27 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 155.9 (C - 2), 139.3 (C_{Ar}), 139.2 (C_{Ar}), 133.6 (C_{Ar}), 126.0 (C_{Ar}), 121.8 (C_{Ar}), 68.1 (C - 11), 35.7 (C - 7/9), 34.6 (C - 7/9), 32.3 (C - 8/10), 31.7 (C - 8/10), 26.2 (C - 12) ppm.

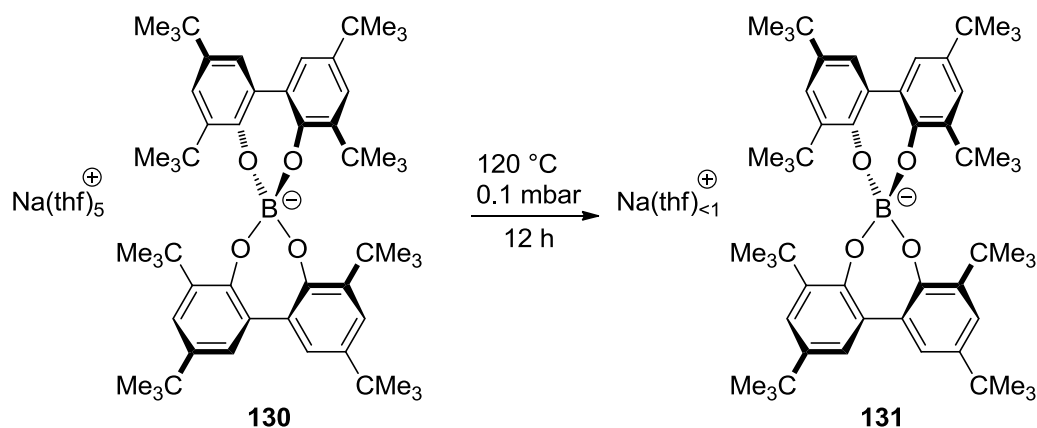
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 6.44 (s) ppm.

Zersetzungspunkt: 89 °C.

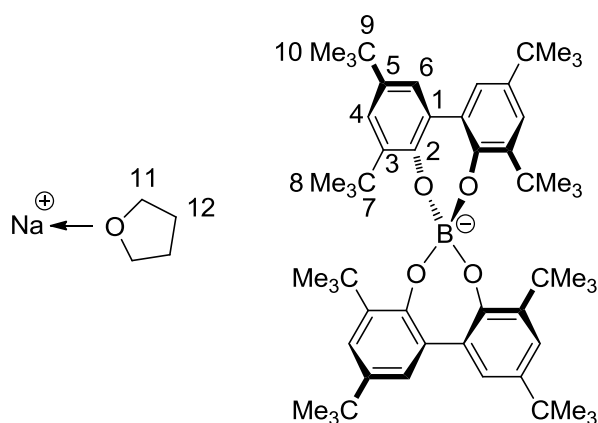
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2959 (s), 2907 (s), 2869 (s), 1623 (m), 1476 (m), 1464 (m), 1435 (s), 1410 (m), 1390 (m), 1361 (m), 1332 (w), 1282 (m), 1240 (m), 1201 (w), 1132 (w), 1101 (w), 975 (s), 934 (m), 909 (m), 879 (m).

HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 827.61497 [Bortebat] $^-$, gefunden: 827.61412 [Bortebat] $^-$.

9.2.23 Synthese von Na(thf)_{<1}-Bortebat **131**



20 g (17 mmol) Na(thf)₅-Bortebat **130** ließen sich durch THF-Eliminierung bei 120 °C und 0.1 mbar über 12 Stunden in das Na(thf)_{<1}-Bortebat **131** überführen. Hierdurch wird die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln wie Dichlormethan herabgesetzt. Es ließen sich 14 g (15 mmol, 92 %) eines farblosen Pulvers erhalten.



923.14 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) $\delta = 7.13$ (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 6), **7.02** (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, H - 4), **3.62** (s, 4, H - 11), **1.78** (s, 4H, H - 12), **1.30** (s, 36 H, H - 8/10), **1.24** (s, 36 H, H - 8/10) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75.47 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) $\delta = 156.7$ (C - 2), **140.2** (C_{Ar}), **139.9** (C_{Ar}), **134.4** (C_{Ar}), **126.8** (C_{Ar}), **122.6** (C_{Ar}), **68.9** (C - 11), **36.5** (C - 7/9), **35.5** (C - 7/9), **33.2** (C - 8/10), **32.5** (C - 8/10), **27.0** (C - 12) ppm.

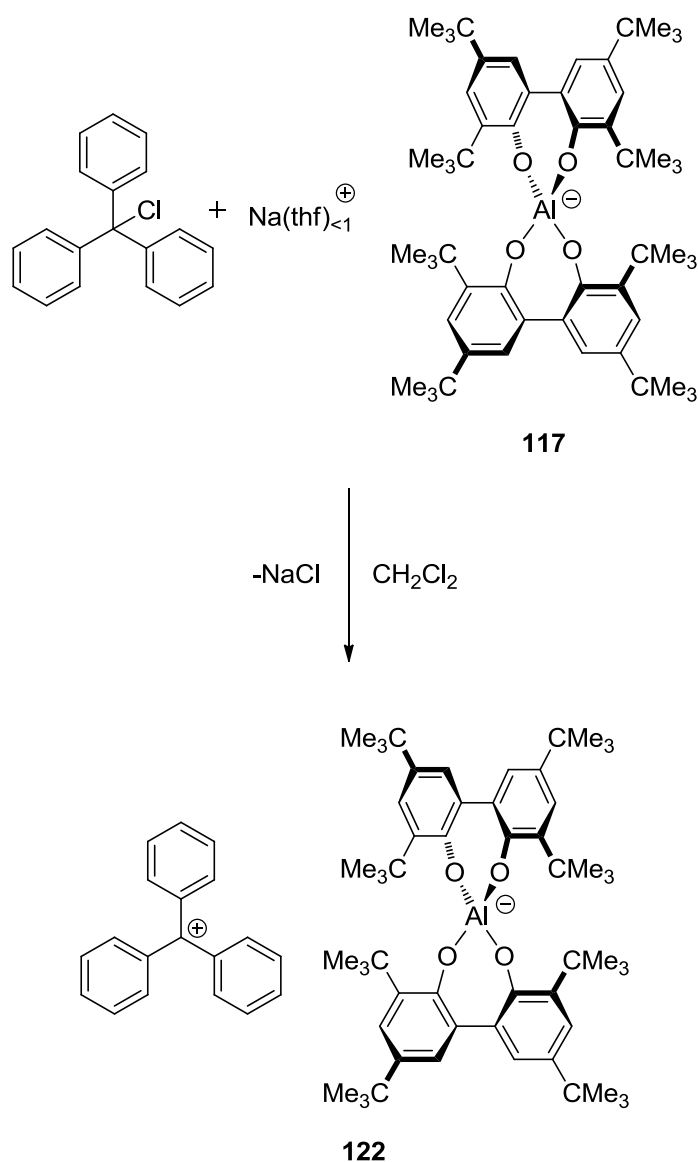
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) $\delta = 5.74$ (s) ppm.

Zersetzungspunkt: 218 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3424 (br), 2959 (s), 2907 (s), 2869 (m), 1623 (w), 1476 (m), 1464 (m), 1435 (s), 1410 (m), 1390 (m), 1361 (s), 1282 (m), 1240 (m), 1201 (m), 1132 (w), 1101 (m), 975 (s), 934 (w), 909 (w), 879 (w).

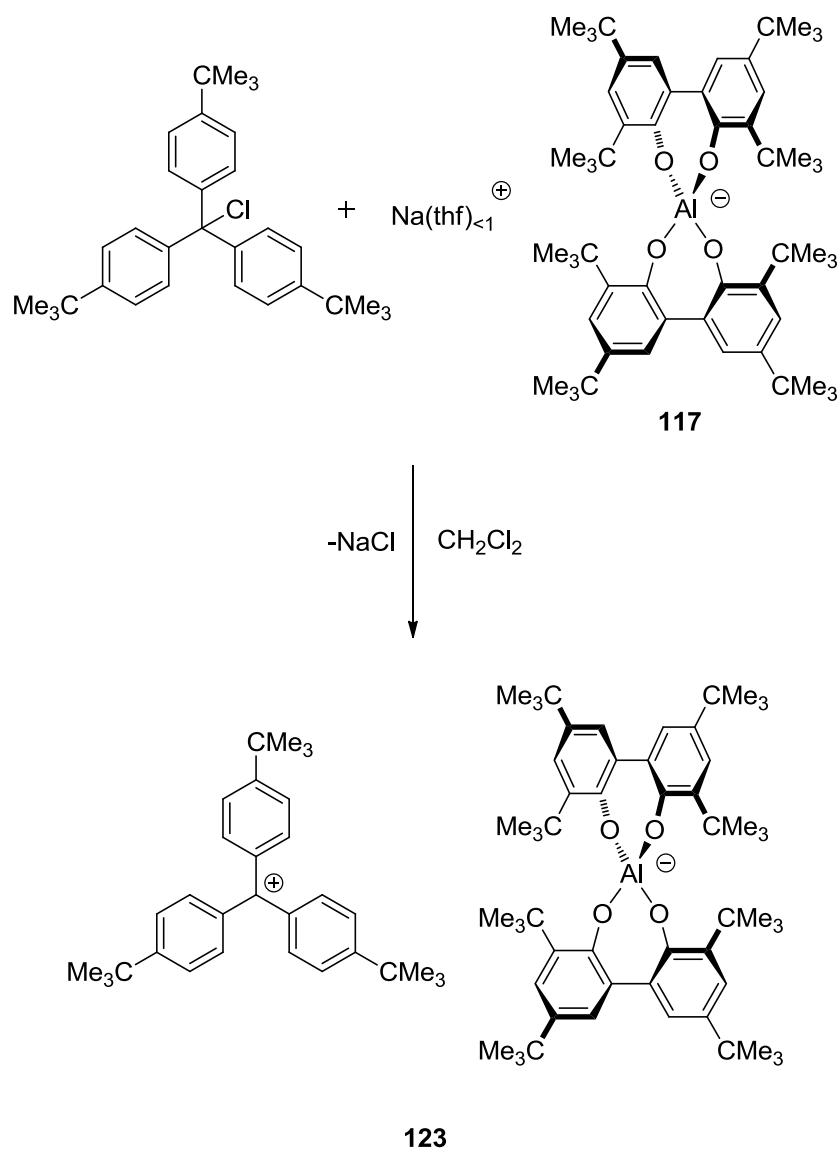
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 827.61497 [Bortebat] $^-$, gefunden: 827.61320 [Bortebat] $^-$.

9.2.24 Herstellen einer Tritylaltebat-Lösung



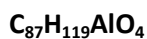
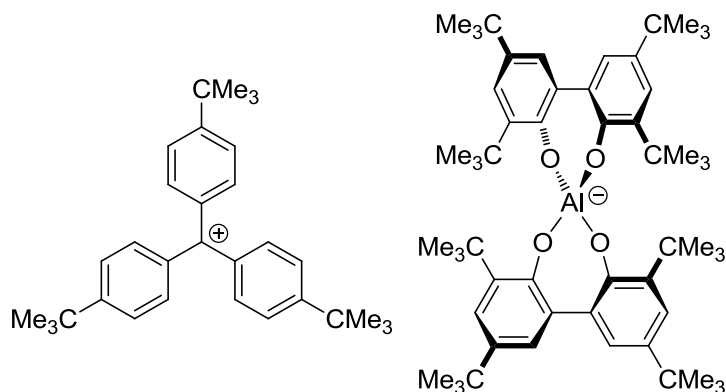
Unter Schutzgas wurden 50 mg (0.20 mmol) Tritylchlorid in 5 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 200 mg (0.20 mmol) Na(thf)_{<1}-Altebat **117** in 5 mL Dichlormethan (abs.) gegeben. Es ließ sich ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach Rot/Orange beobachten. Die Reaktionslösung wurde unter Schutzgas über Kieselgur filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rot/oranges Pulver erhalten. Die Isolation des Reinprodukts ist bisher fehlgeschlagen, aber die ¹H-NMR-Spektren des Rohprodukts zeigen die typischen Signale eines Tritylkations.

9.2.25 Synthese von 4,4',4''-Tris(4-*tert*-butylphenyl)methylumaltebat **123**



Unter Schutzgas wurden 50 mg (0.10 mmol) 4,4',4''-Tris-(4-*tert*-butylphenyl)chlormethan in 5 mL Dichlormethan (abs.) gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 110 mg (0.10 mmol) Na(thf)_{<1}-Altebat **117** in 5 mL Dichlormethan (abs.) gegeben. Es ließ sich ein sofortiger Farbumschlag von farblos nach

rot/orange beobachten. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde ein rot/oranges, kristallines Produkt erhalten.

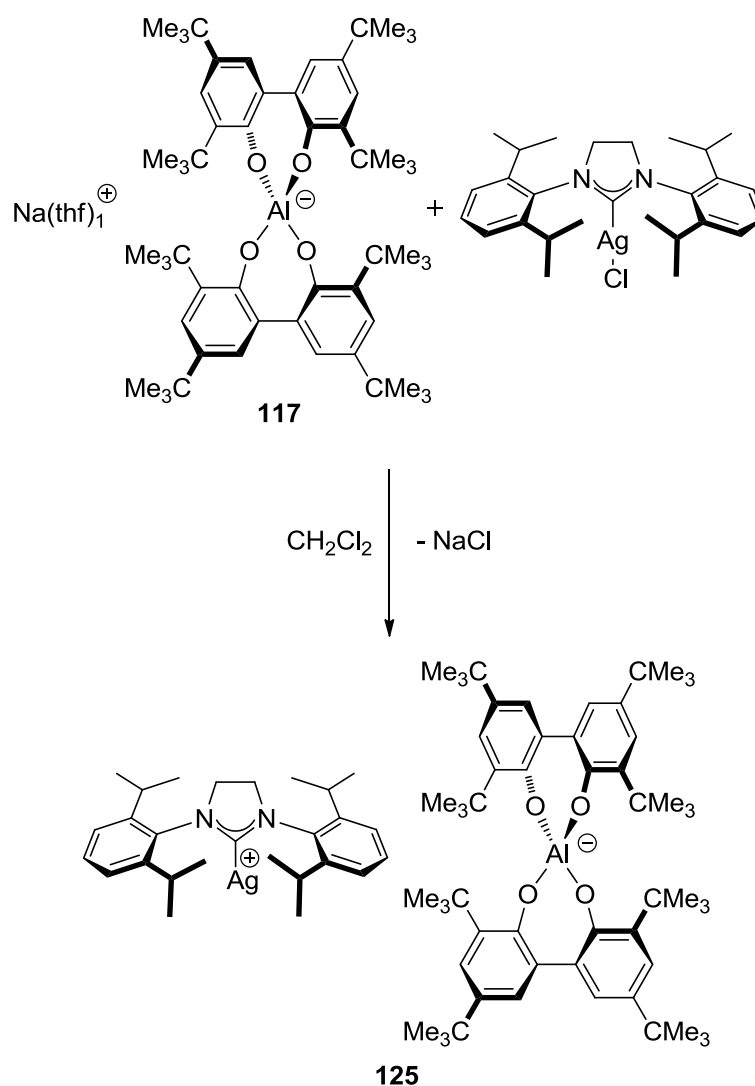


1255.85 g/mol

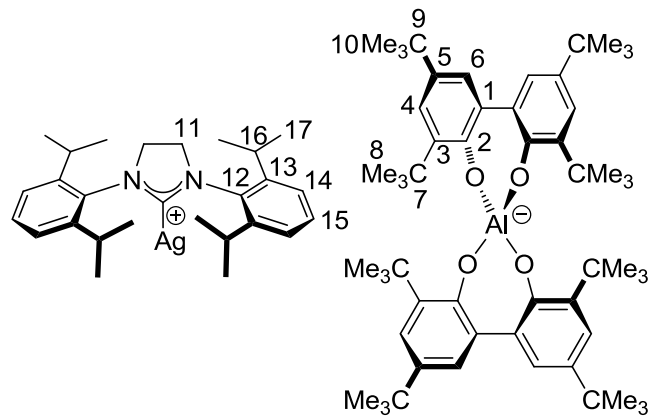
$^1\text{H-NMR}$: (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz, 25 °C) δ = 7.91 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.63 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.46 (s, Ar-H), 7.37 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.15 (d, $J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, Ar-H), 7.13 (s, Ar-H), 1.58 (s), 1.53 (s, $\text{CMe}_3\text{-H}$), 1.51 (s, $\text{CMe}_3\text{-H}$), 1.39 (s, $\text{CMe}_3\text{-H}$), 1.36 (s, $\text{CMe}_3\text{-H}$), 1.32 (s, $\text{CMe}_3\text{-H}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (125.76 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 204.2 (CPh_3^+), 169.6 (C_{Ar}), 153.3 (C_{Ar}), 150.2 (C_{Ar}), 149.4 (C_{Ar}), 143.5 (C_{Ar}), 142.2 (C_{Ar}), 141.8 (C_{Ar}), 141.4 (C_{Ar}), 140.4 (C_{Ar}), 138.9 (C_{Ar}), 137.7 (C_{Ar}), 136.8 (C_{Ar}), 132.2 (C_{Ar}), 131.4 (C_{Ar}), 131.2 (C_{Ar}), 130.0 (C_{Ar}), 129.8 (C_{Ar}), 129.7 (C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar}), 129.0 (C_{Ar}), 128.9 (C_{Ar}), 128.6 (C_{Ar}), 128.3 (C_{Ar}), 127.8 (C_{Ar}), 126.9 (C_{Ar}), 125.8 (C_{Ar}), 125.5 (C_{Ar}), 125.2 (C_{Ar}), 125.0 (C_{Ar}), 124.8 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar}), 123.4 (C_{Ar}), 123.2 (C_{Ar}), 123.0 (C_{Ar}), 56.0 (C_{Alkyl}), 37.2 (C_{Alkyl}), 35.8 (C_{Alkyl}), 35.5 (C_{Alkyl}), 34.7 (C_{Alkyl}), 34.7 (C_{Alkyl}), 34.6 (C_{Alkyl}), 34.5 (C_{Alkyl}), 31.9 (C_{Alkyl}), 31.8 (C_{Alkyl}), 31.6 (C_{Alkyl}), 31.5 (C_{Alkyl}), 31.3 (C_{Alkyl}), 30.9 (C_{Alkyl}), 30.6 (C_{Alkyl}), 30.3 (C_{Alkyl}), 30.1 (C_{Alkyl}), 29.9 (C_{Alkyl}) ppm.

9.2.26 Synthese von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat **125**



320 mg (0,6 mmol) 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)chlorid und 626 mg (0,60 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117** wurden jeweils in ausgeheizten Schlenkcolben unter Schutzgas in Dichlormethan (abs.) gelöst. Anschließend wurde das Silbersalz zum $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117** getropft und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde über Kieselgur filtriert und das Rohprodukt mit *n*-Pentan ausgefällt. Als Produkt wurde ein weißer Feststoff erhalten. Einkristalle für die Röntgenkristallstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan, *n*-Pentan und Dimethylsulfid erhalten werden.



1342.69 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (250.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 7.43 - 6.97 (m, 14 H, H_{Ar}), 3.99 (s, 4 H, H - 11), 2.95 (bs, 4 H, H - 16), 0.86 - 1.45 (m, Methylprotonen) ppm.

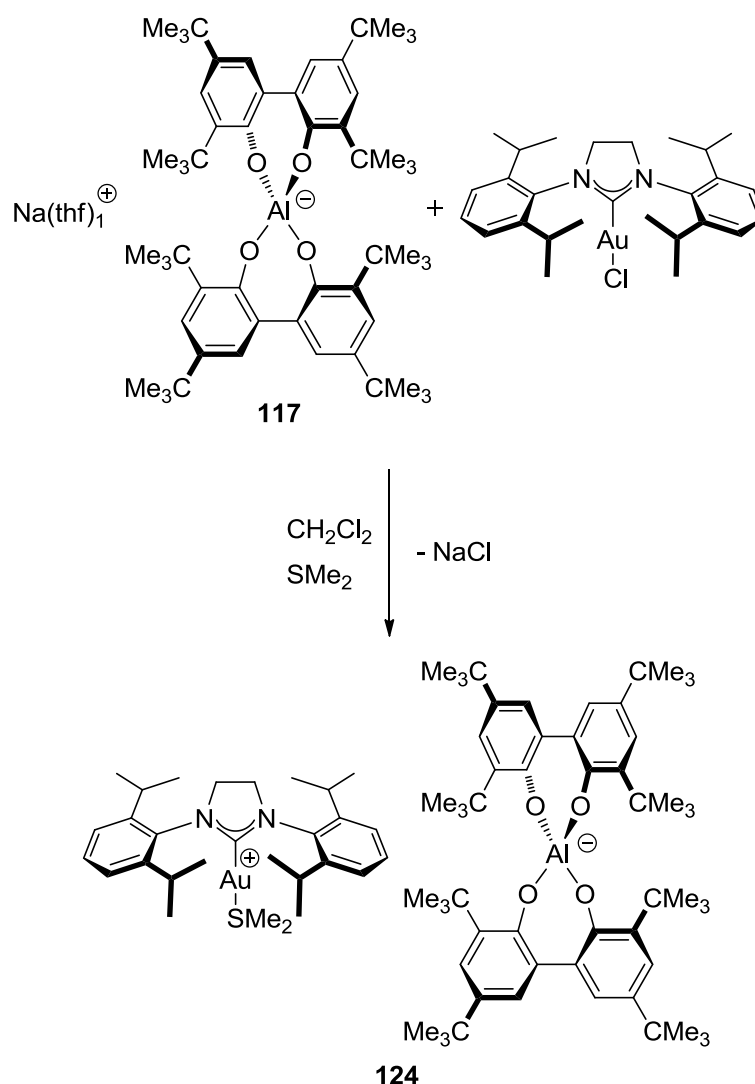
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.48 MHz, 25 °C) δ = 150.2 (C_{Ar}), 148.1 (C_{Ar}), 146.6 (C_{Ar}), 146.5 (C_{Ar}), 143.4 (C_{Ar}), 134.8 (C_{Ar}), 130.7 (C_{Ar}), 125.7 (C_{Ar}), 125.6 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 54.5 (C_{Alkyl}), 35.7 (C_{Alkyl}), 34.5 (C_{Alkyl}), 32.3 (C_{Alkyl}), 31.0 (C_{Alkyl}), 30.1 (C_{Alkyl}), 29.1 (C_{Alkyl}), 29.0 (C_{Alkyl}), 25.9 (C_{Alkyl}), 25.8 (C_{Alkyl}), 24.7 (C_{Alkyl}), 24.4 (C_{Alkyl}), 22.8 (C_{Alkyl}), 14.5 (C_{Alkyl}) ppm.

Zersetzung: bei 170-200 °C

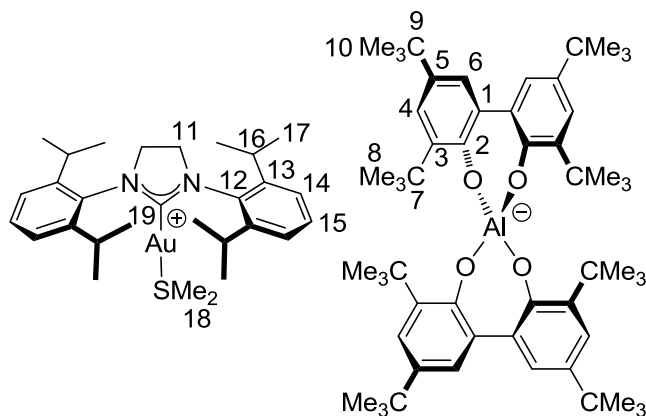
MS-(ESI+) m/z (%): 497.17 (98), 498.17 (29), 499.27 (100) $[\text{NHC-Ag}]^+$.

MS-(ESI-) m/z (%): 843.70 (100) $[\text{Altebat}]^-$.

9.2.27 Synthese von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat **124**



Unter Schutzgas wurden 50 mg (0.08 mmol) 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)chlorid in 10 mL Dichlormethan (abs.) gelöst und 0.1 mL Dimethylsulfid (20 Äquivalente) versetzt. Zu dieser Lösung wurden 84 mg (0.09 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_{<1}$ -Altebat **117** in 10 mL Dichlormethan (abs.) getropft. Es wurde eine Farbänderung von farblos über rosa, violett hin zu orange beobachtet. Die Reaktionslösung wurde für 16 Stunden gerührt und anschließend unter Schutzgas über Kieselgur filtriert. Aus der erhaltenen rosafarbenen Lösung wird das Produkt mit *n*-Pentan ausgefällt. Auf die Weise konnten 60 mg (0.04 mmol, 47 %) eines farblosen Produktes erhalten werden. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Kristallisation aus Dichlormethan/*n*-Pentan erhalten werden.



1494.88

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 7.53 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, H - 15), 7.35 (d, 4 H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, H - 14), 7.20 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 6), 7.01 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 4), 4.21 (s, 4 H, H - 11), 3.06 (septett, 4 H, H - 16), 2.11 (s, 6 H, H - 18), 0.90 - 1.55 (m, 96 H, Methylprotonen).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 198.0 (C - 19), 156.0 (C - 2), 147.1 (C_{Ar}), 138.8 (C_{Ar}), 138.7 (C_{Ar}), 132.5 (C_{Ar}), 131.1 (C_{Ar}), 128.0 (C_{Ar}), 125.3 (C_{Ar}), 122.2 (C_{Ar}), 35.4 (C - 7/9), 34.4 (C - 7/9), 32.0 (C - 8/10), 30.5 (C - 8/10), 29.4 (C_{Alkyl}), 25.6 (C_{Alkyl}), 24.2 (C_{Alkyl}), 22.7 (C_{Alkyl}), 14.2 (C_{Alkyl}) ppm.

Zersetzungsbereich: 220-250 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3400 (m), 2960 (s), 2906 (m), 2868 (m), 1630 (w), 1495 (m), 1462 (s), 1433 (s), 1405 (m), 1387 (w), 1360 (w), 1325 (w), 1278 (s), 1243 (m), 1201 (w), 1132 (w), 1101 (w), 874 (m), 804 (w), 783 (w), 763 (w).

EA: $C_{81}H_{115}AlAuN_2O_4S$ Analysennummer: 26592

Berechnet: C 68.34, H 8.37, N 1.88

Gefunden: C 66.79, H 8.24, N 1.81

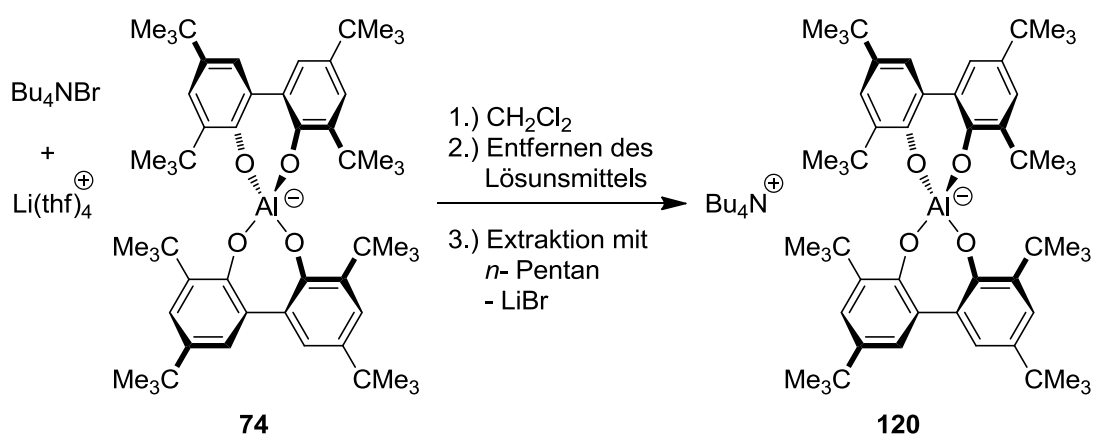
$C_{81}H_{115}AlAuN_2O_4S \cdot 1/2 CH_2Cl_2$ Berechnet: C 66.84, H 8.20, N 1.82

(Aus dieser Probe ließen sich Reste von Dichlormethan nicht entfernen, siehe auch Analysenbericht 26861, 26169)

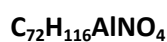
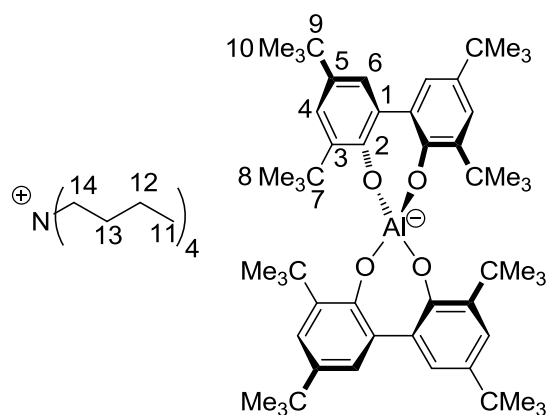
MS-(ESI+) m/z (%): 649.51 (100) [M-Altebat]⁺.

MS-(ESI-) m/z (%): 843.59 (100) [Altebat]⁻.

9.2.28 Synthese von Tetrabutylammoniumaltebat 120



In einem 100 mL Rundkolben wurden 2.00 g (1.80 mmol) Li(thf)₄-Altebat **74** in 10 mL Dichlormethan gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 1.00 g (3.10 mmol) Tetrabutylammoniumbromid in 10 mL Dichlormethan getropft. Der entstandene Niederschlag wurde über Kieselgur abfiltriert und mit Dichlormethan gewaschen. Die Lösung wurde vom Lösungsmittel befreit und mit *n*-Pentan extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurden 1.05 g (0.97 mmol, 54 %) des farblosen Produkts als Pulver erhalten.



1086.68 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 7.17 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H - 6), 6.96 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H - 4), 3.46 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 8 H, H - 14), 1.45 - 1.84 (m, 16 H, CH_2), 1.22 - 1.49 (m, 72 H, H - 8/10), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.4$ Hz, 12 H, H - 11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 157.2 (C - 2), 139.2 (C_{Ar}), 138.8 (C_{Ar}), 133.9 (C_{Ar}), 128.8 (C_{Ar}), 122.5 (C_{Ar}), 59.8 (C - 14), 36.2 (C - 7/9), 35.0 (C - 7/9), 32.7 (C - 8/10), 32.4 (C - 8/10), 31.6 (C_{Alkyl}), 24.8 (C_{Alkyl}), 20.8 (C_{Alkyl}), 14.3 (C - 11) ppm.

Schmelzpunkt: 150 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3424 (br), 2957 (s), 2905 (m), 2874 (m), 1464 (m), 1432 (s), 1405 (m), 1387 (w), 1359 (w), 1283 (s), 1241 (s), 1200 (w), 875 (s), 847 (w), 783 (w), 767 (w), 702 (w), 682 (w), 620 (w), 607 (w).

EA: $C_{72}H_{116}AlNO_4$ Analysennummer: 27114

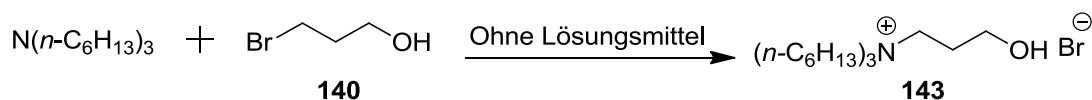
Berechnet: C 79.58, H 10.76, N 1.29

Gefunden: C 79.34, H 10.90, N 1.19

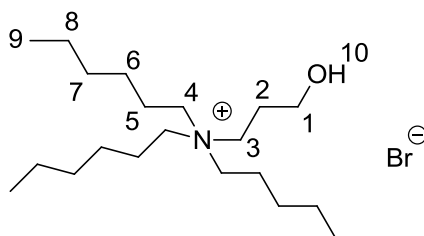
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58775 [Altebat]⁻, gefunden: 843.58236 [Altebat]⁻.

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 242.28423 [N(*n*-Bu)₄]⁺, gefunden: 242.28395 [N(*n*-Bu)₄]⁺.

9.2.29 Synthese von *N*-(3-Hydroxypropyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid



Unter Schutzgas wurden 1.00 g (7.19 mmol) 3-Brompropan-1-ol mit 0.47 g (1.74 mmol) Trihexylamin gegeben und bei 60 °C für zwei Tage erhitzt. Das Produkt wurde aus der Reaktionslösung mit Diethylether ausgefällt und abfiltriert. Lösungsmittelreste wurde im Vakuum entfernt und es wurden 0.61 g (1.49 mmol, 87 %) eines farblosen Produktes erhalten.



$C_{21}H_{46}BrNO$

408.50 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ =3.98 (s, 1 H, H – 10), 3.73 (t, 2 H, ³J_{H,H} = 4.5 Hz, H – 1), 3.58 (t, 2 H, ³J_{H,H} = 6.0 HZ, H – 3), 3.21 (t, 6 H, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, H – 5), 1.90 – 2.02 (m, 2 H, H – 2), 1.60 – 1.70 (m, 6 H, H – 4), 1.25 - 1.40 (m, 18 H, H – 6, H – 7, H – 8), 0.87 (t, 9 H, ³J_{H,H} = 6.0 Hz, H – 9) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) $\delta = 59.3$ (C - 4), 57.9 (C - 1/3), 31.3 (C - 7), 26.2 (C - 6), 25.7 (C - 2), 22.5 (C - 5), 22.2 (C - 8) 13.8 (C - 9) ppm.

Schmelzpunkt: 90.6 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3422 (s), 3203 (s), 2955 (s), 2925 (s), 2871 (m), 2855 (m), 1635 (w), 1467 (w), 1414 (w), 1385 (m), 1162 (w), 1145 (w), 1095 (w), 1071 (m), 947 (w), 864 (w), 797 (w), 725 (w), 662 (w), 575 (w).

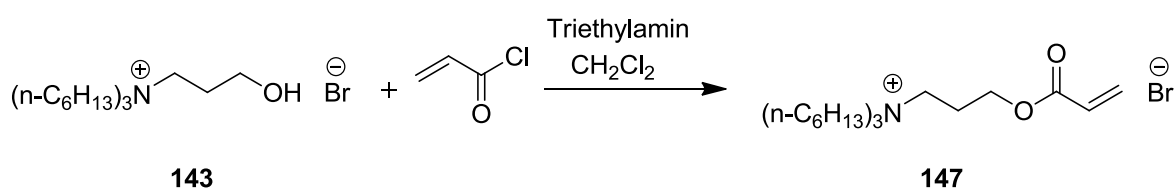
EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{BrNO}$ Analysennummer: 27953

Berechnet: C 61.74, H 11.35, N 3.43

Gefunden: C 61.66, H 11.54, N 3.37

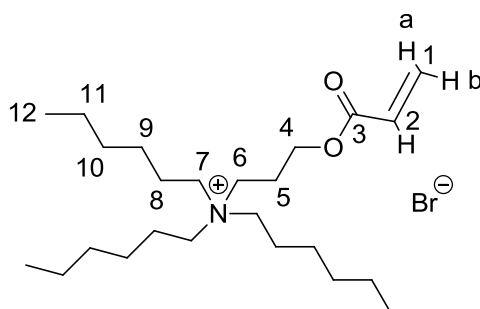
HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 328.35794 $[\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NO}]^+$, gefunden: 328.35696 $[\text{C}_{21}\text{H}_{46}\text{NO}]^+$.

9.2.30 Synthese von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid



Unter Schutzgas wurden 3.94 g (9.64 mmol) *N*-(3-Hydroxypropyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Unter Kühlung (Eisbad) wurden 5.44 mL (39.2 mmol) Triethylamin zugegeben und anschließend wurde die Lösung mit 1.57 mL (19.4 mmol) Acrylchlorid versetzt. Die erhaltene Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung mit 10 mL Eiswasser gequenchet und mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten

organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet und unter Vakuum vom Lösungsmittel befreit. Auf diese Weise konnten 3.90 g (10.2 mmol, 87 %) eines braunen Öls als Produkt erhalten werden.



461.54 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 6.42 – 5.92 (m, 3 H, H - 1, H - 2), 4.33 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 5.7 Hz, H - 4), 3.54 (t, 2 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, H - 6), 3.38 (t, 6 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 8.4 Hz, H - 7), 2.13-2.30 (m, 2 H, H - 5), 1.52-1.82 (m, 6 H, H - 8), 1.24-1.43 (m, 18 H, H - 9, H - 10, H - 11), 0.87 (t, 9 H, $^3J_{\text{H,H}}$ = 6.6 Hz, H - 12) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) δ = 165.9 (C - 3), 131.9 (C - 1/2), 127.8 (C - 1/2), 61.1 (C - 4), 59.4 (C - 7), 56.5 (C - 6), 31.3 (C - 10), 26.1 (C - 9), 22.5 (C - 11), 22.3 (C - 5, C - 8), 13.8 (C - 12) ppm.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 2958 (s), 2930 (s), 2860 (s), 1724 (s), 1636 (m), 1618 (m), 1489 (s), 1467 (s), 1408 (m), 1380 (w), 1339 (w), 1295 (m), 1271 (m), 1192 (s), 1063 (m), 984 (m), 864 (w), 811 (m), 729 (w), 695 (w).

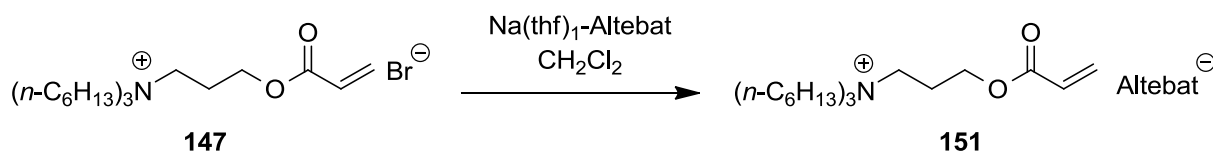
EA: $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{BrNO}_2$ Analysennummer: 28079

Berechnet: C 62.32, H 10.46, N 3.03

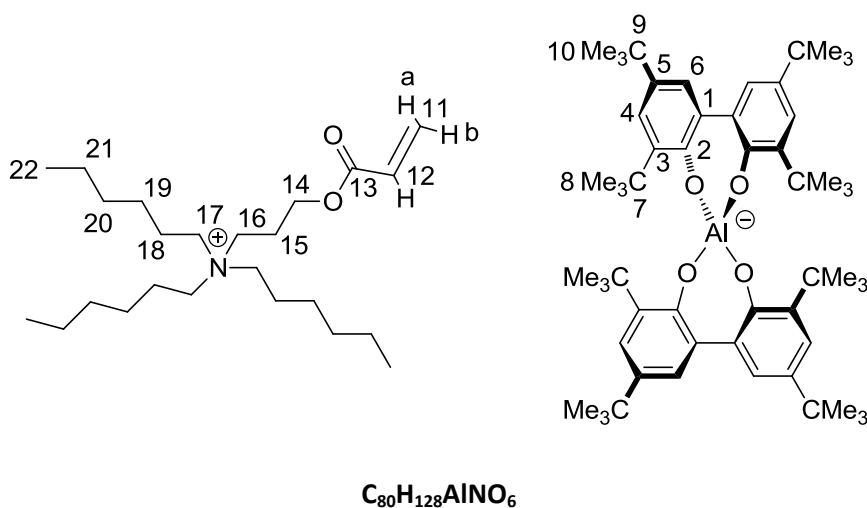
Gefunden: C 63.31, H 10.09, N 2.94

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 382.36796 $[\text{M}-\text{Br}]^+$, gefunden: 382.36799 $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

9.2.31 Synthese von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumaltebat **151**



Unter Argonathmosphäre wurden zu 2.0 g (2.1 mmol) Na(thf)₁-Altebat **117** und 1.0 g (2.1 mmol) von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid in 30 mL CH₂Cl₂ gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Lösung über Kieselgur filtriert und vom Lösungsmittel unter Vakuum befreit. Auf diese Weise konnte Quantitativ ein gelber Schaum erhalten werden. Nach der Elementaranalyse wurde deutlich, dass es nicht gelungen ist das Natriumbromid abzutrennen.



1226.88 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) δ = 7.16 (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.7 Hz, H - 6), 6.95 (d, 4 H, ⁴J_{H,H} = 2.4 Hz, H - 4), 6.38 – 5.92 (m, 3 H, H - 11, H - 12), 4.28 (t, 2 H, ³J_{H,H} = 5.7 Hz, H - 14), 3.65 (t, 2 H, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, H - 16), 3.52 (t, 6 H, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, H - 17), 2.30 (m, 2 H, H - 15), 1.89 (m, 6 H, H - 18), 1.37 (m, 18 H, H - 19/20/21), 1.30 (s, 72 H, H - 8/10), 0.88 (t, 9 H, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, H - 22) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) δ = 166.3 (C - 13), 157.1 (C - 2), 139.0 (C - 5), 138.6 (C - 3), 133.7 (C - 1), 132.0 (C - 11/12), 129.2 (C - 11/12), 128.7 (C - 4), 122.3 (C - 6), 61.9 (C - 14), 59.9 (C - 17), 56.8 (C - 16), 36.1 (C - 7/9), 34.8 (C - 7/9), 31.4 (C - 8/10), 30.9 (C - 8/10), 22.7 (C - 21), 26.9 (C - 19), 32.2 (C - 20), 29.0 – 31.0 (C - 15, C - 18), 14.4 (C - 22) ppm.

Schmelzpunkt: 160 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (s), 2958 (s), 2871 (m), 1734 (w), 1635 (w), 1465 (m), 1432 (s), 1405 (m), 1387 (w), 1360 (w), 1282 (s), 1241 (s), 1200 (w), 1172 (w), 1131 (w), 1099 (w), 874 (s), 783 (m), 769 (w), 607 (w).

EA: **$\text{C}_{80}\text{H}_{128}\text{AlNO}_6$** **Analysennummer: 28136**

Berechnet: C 78.32, H 10.52, N 1.14

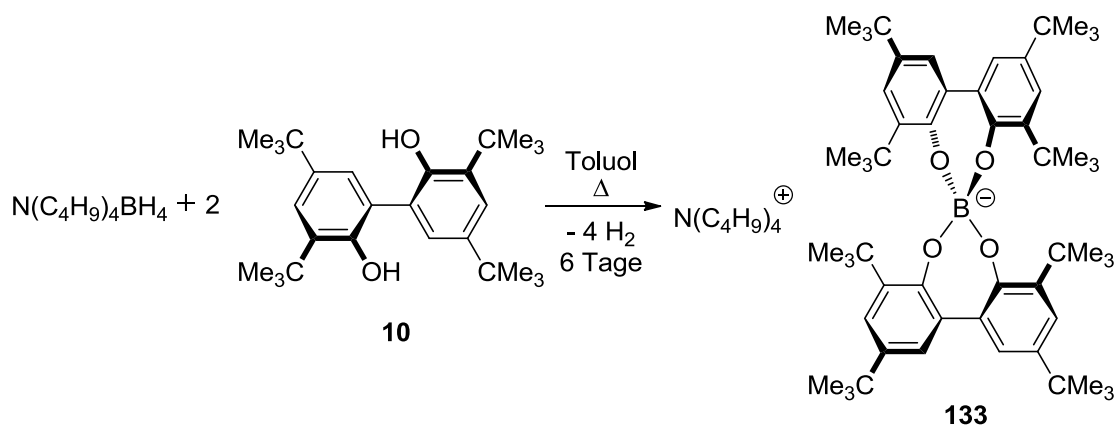
Berechnet (+NaBr): C 73.20, H 10.19, N 0.97

Gefunden: C 73.14, H 9.76, N 0.86

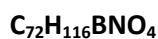
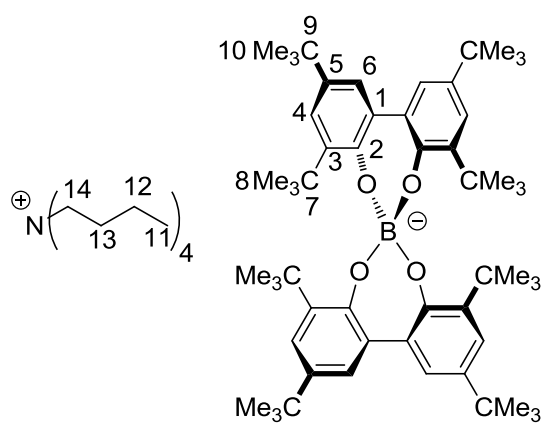
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58775 [Altebat^-], gefunden: 843.58566 [Altebat^-].

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 382.36796 [M-Altebat^+], gefunden: 382.36791 [M-Altebat^+].

9.2.32 Synthese von Tetrabutylammoniumbortebat 133



Unter Argonathmosphäre wurden 313 mg (1.14 mmol) Tetrabutylammoniumborhydrid in 20 mL Toluol (abs.) vorgelegt. Zu dieser Lösung tropfte man langsam eine Lösung von 1.00 g (2.44 mmol) 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol in 20 mL Toluol (abs.). Während des Zutropfens wurde eine schwache Gasentwicklung (H_2) beobachtet. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung für 6 Tage bei 111 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 1.13 g (1.07 mmol, 94 %) des Produkts als farblosen Schaum.



1070.51 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.19 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) $\delta = 7.13$ (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, H - 6), 7.02 (d, 4 H, $^4J_{\text{H,H}} = 2.7$ Hz, H - 4), 3.45 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 8 H, H - 14), $1.37 - 1.88$ (m, 16 H, H - 12, H - 13), $1.23-1.31$ (m, 72 H, H - 8/10), 0.98 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 12 H, H - 11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) $\delta = 155.9$ (C - 2), 139.3 (C - 1/3/5), 139.2 (C - 1/3/5), 133.6 (C - 1/3/5), 126.0 (C - 4), 121.8 (C - 6), 59.4 (C - 14), 35.7 (C - 7/9), 34.6 (C - 7/9), 32.3 (C - 8/10), 31.7 (C - 8/10), 24.4 (C - 12/13), 20.4 (C - 12/13), 13.8 (C - 11) ppm.

Schmelzpunkt: 260°C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (br), 2960 (s), 2873 (m), 1477 (m), 1435 (s), 1410 (m), 1387 (w), 1359 (w), 1332 (w), 1283 (s), 1243 (s), 1201 (w), 1133 (w), 1101 (w), 971 (s), 934 (s), 875 (s), 842 (w), 733 (w).

EA: $\text{C}_{72}\text{H}_{116}\text{BNO}_4$ Analysennummer: 30030

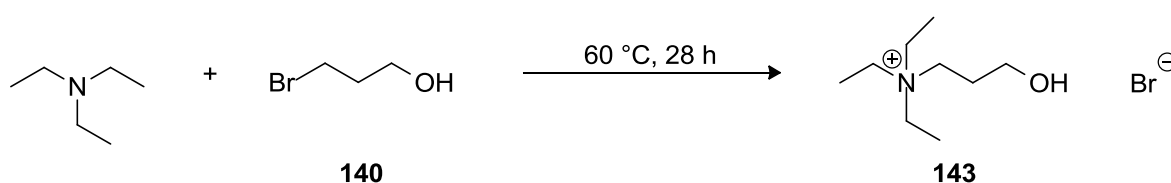
Berechnet: C 80.78, H 10.92, N 1.31

Gefunden: C 80.28, H 10.90, N 1.21

HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 827.61497 [Bortebat^-], gefunden: 827.61494 [Bortebat^-].

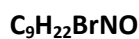
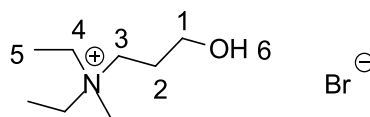
HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 242.28423 [$\text{N}(n\text{-Bu})_4^+$], gefunden: 242.28419 [$\text{N}(n\text{-Bu})_4^+$].

9.2.33 Synthese von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromid^[103]



Unter Argonathmosphäre wurden 3.20 mL (5.00 g, 36.0 mmol) 3-Brompropan-1-ol zusammen mit 1.30 mL (911 mg, 9.00 mmol) Triethylamin 28 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein gelblicher Feststoff aus. Durch Zugabe von Diethylether wurde das Produkt vollständig ausgefällt, abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde es im

Vakuum getrocknet. 1.59 g (6.62 mmol, 74 %) eines farblosen Produktes konnte erhalten werden.



240.18 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 3.69$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2 H, H - 1), **3.34 - 3.24** (m, 8 H, H - 3/4), **1.96 - 1.87** (m, 2 H, H - 2), **1.27** (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 9 H, H - 5) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, D_2O , 25 °C): $\delta = 58.2$ (C - 1), **54.0** (C - 3), **52.6** (C - 4), **24.0** (C - 2), **6.6** (C - 5) ppm.

Smp.: 170 – 173 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3300 (br), 2984 (m), 2959 (m), 2858 (m), 1477 (m), 1462 (m), 1402 (m), 1377 (m), 1189 (m), 1177 (m), 1161 (m), 1120 (m), 1111 (m), 1068 (m), 1055 (m), 1030 (m), 931 (w), 809 (w), 798 (w), 618 (w).

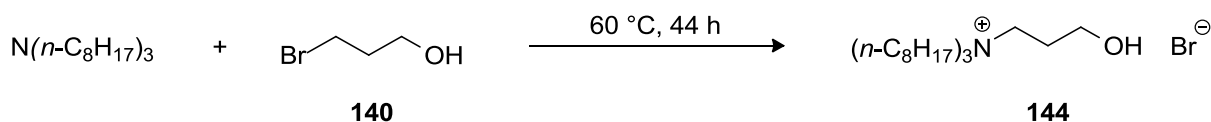
EA: $\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BrNO}$ Analysennummer: 29042

Berechnet: C 45.01, H 9.23, N 5.83

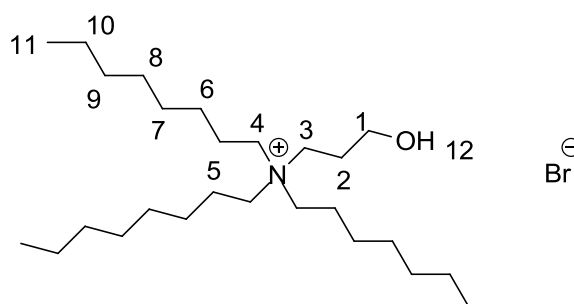
Gefunden: C 44.82, H 9.07, N 5.79

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 399.25807 [(2 M)-Br] $^+$, gefunden: 399.25819 [(2 M)-Br] $^+$.

9.2.34 Synthese von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid



Unter Argonathmosphäre wurden 3.20 mL (5.00 g, 36.0 mmol) 3-Brompropan-1-ol zusammen mit 3.95 mL (3.18 g, 9.00 mmol) Tri(*n*-octyl)amin 44 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit Diethylether ausgefällt, vom Lösungsmittel abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde es im Vakuum getrocknet. 3.86 g (7.80 mmol, 87 %) des gewünschten Produkts konnten als farbloses Pulver erhalten werden.



492.66 g/mol

¹H-NMR: (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 3.78 (s, 1 H, H - 12), 3.74-3.71 (m, 2 H, H - 1/3), 3.59-3.54 (m, 2 H, H - 1/3), 3.23-3.18 (m, 6 H, H - 4), 1.98-1.91 (m, 2 H, H - 2), 1.70-1.62 (m, 6 H, H - 5), 1.32-1.23 (m, 30 H, H - 6/7/8/9/10), 0.84 (t, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 9 H, H - 11) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 59.2 (C - 4), 57.9 (C - 1/3), 31.7 (C - 6/7/8/9/10), 29.1 (C - 6/7/8/9/10), 29.1 (C - 6/7/8/9/10), 26.5 (C - 6/7/8/9/10), 25.6 (C - 2), 22.6 (C - 6/7/8/9/10), 22.2 (C - 5), 14.1 (C - 11) ppm.

Schmelzpunkt: 120 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3426 (br), 3203 (m), 2957 (s), 2924 (s), 2870 (m), 2852 (m), 1671 (w), 1629 (w), 1560 (w), 1469 (m), 1417 (w), 1385 (w), 1365 (w), 1330 (w), 1292 (w), 1096 (w), 1072 (w), 804 (w), 758 (w), 723 (w).

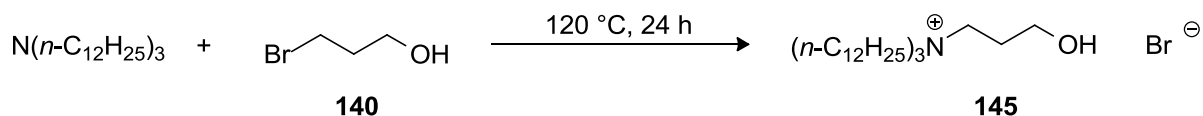
EA: **C₂₇H₅₈BrNO** **Analysennummer: 29015**

Berechnet: C 65.82, H 11.87, N 2.84, Br 16.22

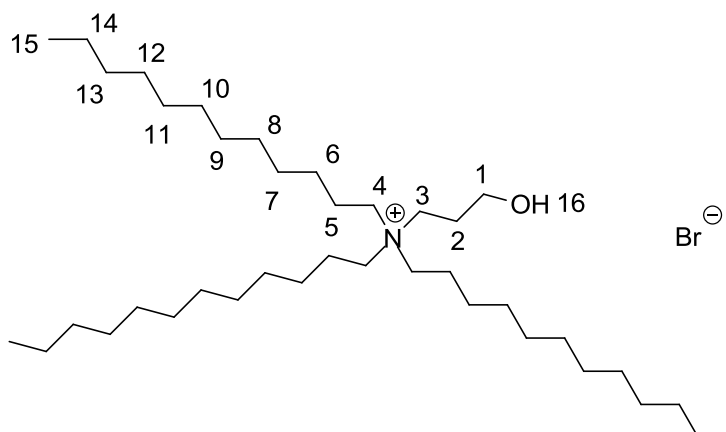
Gefunden: C 65.84, H 12.04, N 2.80, Br 16.08

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 412.47947 [M-Br]⁺, gefunden: 412.45133 [M-Br]⁺.

9.2.35 Synthese von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid



Unter Argonathmosphäre wurden 3.20 mL (5.00 g, 36.0 mmol) 3-Brompropan-1-ol zusammen mit 6.71 mL (85 Gew.%, 5.53 g, 9.00 mmol) Tri(*n*-dodecyl)amin 24 Stunden auf 120 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung mit *n*-Pentan versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der bräunliche Feststoff in siedendem Diethylether umkristallisiert. 1.85 g (2.80 mmol, 31 %) eines farblosen Produktes konnte in Pulverform erhalten werden.



**660.98 g/mol**

¹H-NMR (300.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = **3.75** (m, 2 H, H - 1/3), **3.63-3.58** (m, 2 H, H - 1/3), **3.23-3.18** (m, 6 H, H - 4), **2.01-1.93** (m, 2 H, H - 2), **1.74-1.61** (m, 6 H, H - 5), **1.39-1.20** (m, 54 H, H_(Alkyl)), **0.86** (t, ³J_{H-H} = 6.7 Hz, 9 H, H - 15) ppm.

¹³C{¹H}-NMR: (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = **59.3** (C - 4), **58.1** (C - 1/3), **58.0** (C - 1/3), **32.0** (C_(Alkyl)), **29.7** (C_(Alkyl)), **29.6** (C_(Alkyl)), **29.5** (C_(Alkyl)), **29.4** (C_(Alkyl)), **29.2** (C_(Alkyl)), **26.5** (C_(Alkyl)), **25.7** (C - 2), **22.8** (C_(Alkyl)), **22.2** (C - 5), **14.2** (C - 15) ppm.

Schmelzbereich: 103 – 105 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3515 (m), 3447 (m), 3424 (br), 2654 (s), 2922 (s), 2852 (s), 1718 (w), 1631 (w), 1469 (m), 1415 (m), 1381 (w), 1270 (w), 1141 (w), 1098 (w), 1072 (w), 872 (w), 767 (w), 723 (w), 658 (w).

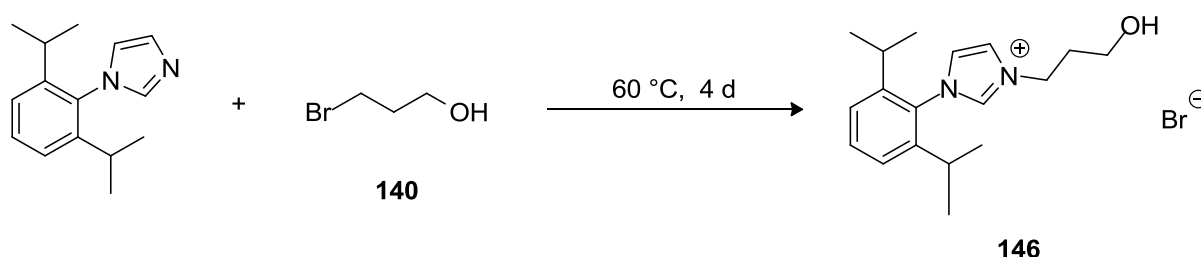
EA: **C₃₉H₈₂BrNO** **Analysennummer: 29114**

Berechnet: C 70.87; H 12.50; N 2.12

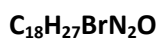
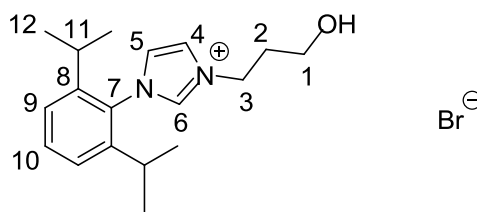
Gefunden: C 69.15; H 12.38; N 2.13

HR-MS (ESI+) *m/z* (%): Berechnet: 580.63909 [M-Br]⁺, gefunden: 580.63928 [M-Br]⁺.

9.2.36 Synthese von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazoliumbromid



Unter Argonathmosphäre wurden 3.10 mL (4.92 g, 35.4 mmol) 3-Brompropan-1-ol zusammen mit 2.02 g (8.85 mmol) des 2,6-Di(*iso*-propyl)phenylimidazol 4 Tage auf 60 °C erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Produkt mit Diethylether ausgefällt. Der angefallene Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. 2.58 g (7.02 mmol, 79 %) eines farblosen Produktes konnte in Pulverform erhalten werden.



367.32 g/mol

¹H-NMR: (300.19 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 10.19 (s, 1 H, H - 6), 8.41 (s, 1 H, H - 4), 7.59 (t, ³J_{H,H} = 7.7 Hz, 1 H, H - 10), 7.37-7.34 (m, 3 H, H - 5/9), 4.94-4.90 (m, 2 H, H - 3), 3.91 (s, 1 H, OH), 3.75-3.71 (m, 2 H, H - 1), 2.39-2.27 (m, 4 H, H - 2/11), 1.27 (d, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 6 H, H - 12), 1.21 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 6 H, H - 12) ppm.

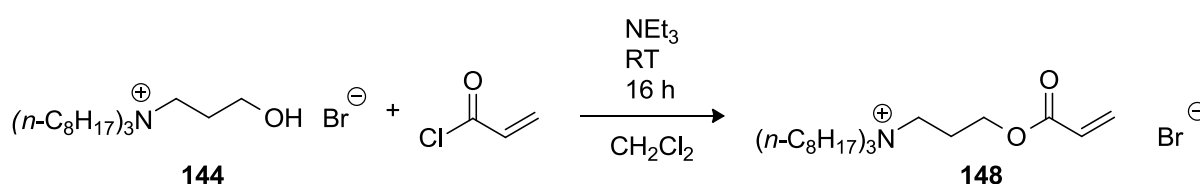
¹³C{¹H}-NMR: (75.48 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ = 145.4 (C - 7), 138.1 (C - 6), 131.9 (C - 10), 130.2 (C - 5), 124.7 (C - 9), 124.3 (C - 4/8), 124.2 (C - 4/8), 57.6 (C - 1), 47.7 (C - 3), 33.4 (C - 2), 28.7 (C - 11), 24.5 (C - 12), 24.1 (C - 12) ppm.

Schmelzpunkt: 167 °C.

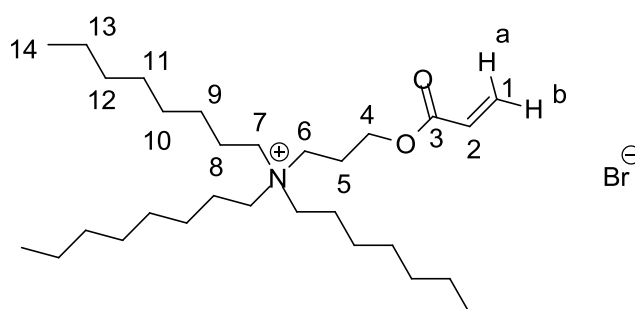
IR (Film): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 3454 (s), 3352 (s), 3127 (m), 3063 (m), 2966 (s), 2872 (m), 1564 (m), 1545 (m), 1462 (m), 1387 (w), 1367 (w), 1274 (w), 1191 (m), 1071 (m), 808 (m), 761 (m), 732 (s), 699 (s), 672 (m), 638 (m).

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 287.21179 [M-Br]⁺, gefunden: 287.21160 [M-Br]⁺.

9.2.37 Synthese von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid



Unter Argonatmosphäre wurden 3.00 g (6.09 mmol) *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)-ammoniumbromid in 30 mL CH₂Cl₂ gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 3.40 mL (2.47 g, 24.4 mmol) Triethylamin und 1.00 mL (1.12 g, 12.2 mmol) Acrylsäurechlorid zugegeben. Die anfänglich gelbliche Lösung wurde 16 Stunden im auftauenden Eisbad gerührt, wobei sie sich rot-braun färbte. Anschließend wurde mit gesättigter NaHCO₃-Lösung hydrolysiert. Da sich die organische Phase nicht von der wässrigen Phase trennen ließ, wurde das CH₂Cl₂ im Vakuum entfernt und die zurückbleibende wässrige Lösung mit Diethylether extrahiert (2 x 20 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel nach Filtration im Vakuum entfernt. Das Produkt fiel mit einer Ausbeute von 3.33 g (6.09 mmol, 100 %) als braunes Öl an.



546.71 g/mol

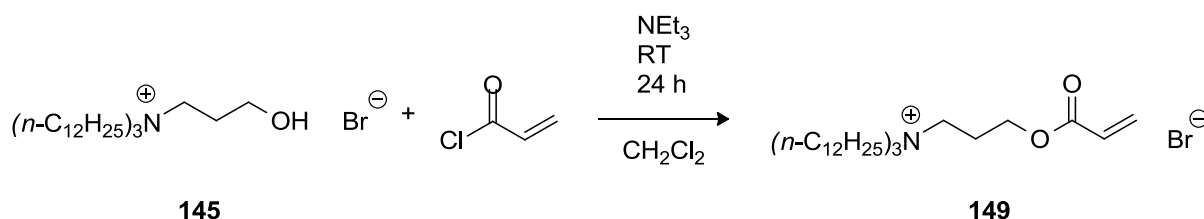
$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 6.32 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H - 1a), 6.00 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 2), 5.78 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H - 1b), 4.25 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.6$ Hz, 2 H, H - 4), 3.50-3.44 (m, 2 H, H - 6), 3.31-3.26 (m, 6 H, H - 7), 2.17-2.08 (m, 2 H, H - 5), 1.64-1.53 (m, 6 H, H - 8), 1.35-1.09 (m, 30 H, $\text{H}_{(\text{Alkyl})}$), 0.77 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.5$ Hz, 9 H, H - 14) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 165.7 (C - 3), 131.6 (C - 1), 127.7 (C - 2), 61.0 (C - 4), 59.1 (C - 7), 56.2 (C - 6), 31.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.0 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 28.9 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 26.3 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 22.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 22.2 (C - 5), 22.1 (C - 8), 14.0 (C - 14) ppm.

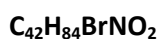
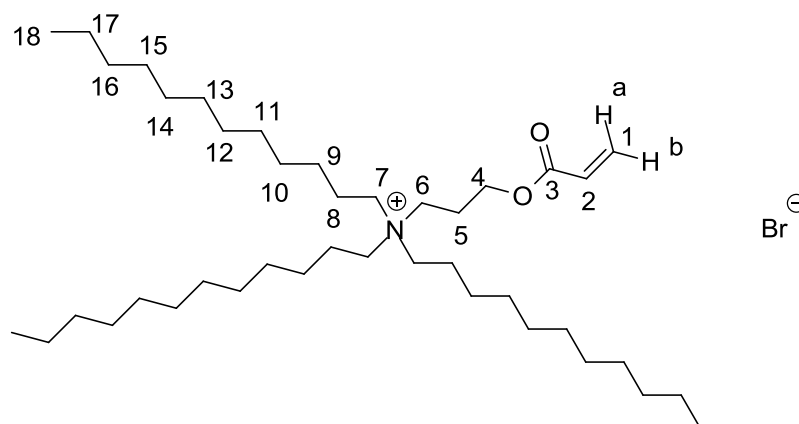
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3350 (br), 2957 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1724 (s), 1636 (w), 1619 (w), 1489 (m), 1467 (m), 1408 (m), 1379 (m), 1296 (w), 1274 (w), 1193 (m), 1062 (w), 984 (w), 890 (w), 856 (w), 811 (w), 725 (w).

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 466.46186 $[\text{M-Br}]^+$, gefunden: 466.46211 $[\text{M-Br}]^+$.

9.2.38 Synthese von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid



Unter Argonathmosphäre wurden 856 mg (1.30 mmol) *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)-ammoniumbromid in 15 mL CH_2Cl_2 gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 725 μL (526 mg, 5.20 mmol) Triethylamin und 210 μL (235 mg, 2.60 mmol) Acrylsäurechlorid zugegeben. Die anfänglich gelbliche Lösung wurde 24 Stunden im auftauenden Eisbad gerührt, wobei sie sich rot-braun färbte. Anschließend wurde mit gesättigter NaHCO_3 -Lösung überschüssiges Acrylsäurechlorid hydrolysiert. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase abgetrennt und letztere mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 964 mg (1.30 mmol, 100 %) eines braunen Öls konnte erhalten werden.



715.03 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 6.40 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H - 1a), 6.08 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 2), 5.85 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz, 1 H, H - 1b), 4.33 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.7$ Hz, 2 H, H - 4), 3.57-3.52 (m, 2 H, H - 6), 3.40-3.35 (m, 6 H, H - 7), 2.27-2.17 (m, 2 H, H - 5), 1.73-1.59 (m, 6 H, H - 8), 1.42-1.15 (m, 54 H, $\text{H}_{(\text{Alkyl})}$), 0.85 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 9 H, H - 18) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 165.9 (C - 3), 131.9 (C - 1), 127.8 (C - 2), 61.1 (C - 4), 59.5 (C - 7), 56.6 (C - 6), 32.0 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.7 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.6 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.4 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 29.3 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 26.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 22.8 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 22.6 (C - 5), 22.4 (C - 8), 14.2 (C - 18) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3436 (br), 2956 (s), 2923 (s), 2863 (m), 1728 (m), 1636 (m), 1469 (m), 1408 (m), 1381 (w), 1296 (w), 1272 (w), 1198 (m), 1061 (w), 1032 (w), 984 (w), 810 (w), 764 (w), 721 (w), 639 (w), 576 (w).

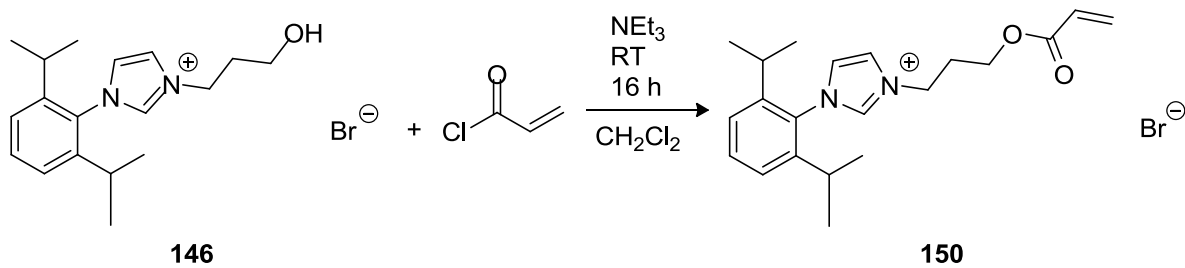
EA: $\text{C}_{42}\text{H}_{84}\text{BrNO}_2$ **Analysennummer: 29126**

Berechnet: C 70.55; H 11.84; N 1.96

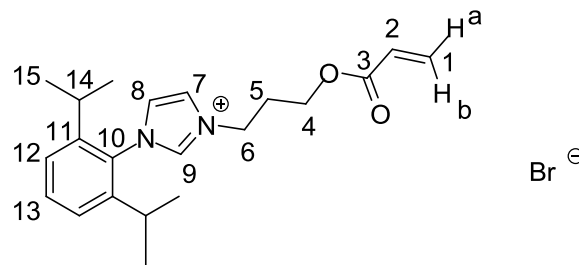
Gefunden: C 70.12; H 11.47; N 2.02

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 634.64966 $[\text{M-Br}]^+$, gefunden: 634.64952 $[\text{M-Br}]^+$.

9.2.39 Synthese von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)-imidazoliumbromid



Unter Argonathmosphäre wurden 2.40 g (6.53 mmol) 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazoliumbromid in 30 mL CH_2Cl_2 gelöst. Bei 0 °C wurden nacheinander 3.64 mL (2.64 g, 26.1 mmol) Triethylamin und 1.10 mL (1.19 g, 13.1 mmol) Acrylsäurechlorid zugegeben. Die anfänglich gelbliche Lösung wurde 16 Stunden im auftauenden Eisbad gerührt, wobei sie sich rot-braun färbte. Anschließend wurde überschüssiges Acrylsäurechlorid mit Wasser hydrolysiert. Die organische Phase wurde von der wässrigen Phase abgetrennt und letztere mit Diethylether (2 x 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 2.05 g (4.87 mmol, 75 %) eines braunen Feststoffs konnten erhalten werden.



421.37 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.08 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 10.39 (s, 1 H, H-9), 8.22 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H - 7), 7.51 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1 H, H - 13), 7.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 2 H, H - 12), 7.20 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H-8), 6.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 17.3$ Hz, 1 H, H-1b), 6.11 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 2), 5.83 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 1a), 4.89 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H - 6), 4.26 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.0$ Hz, 2 H, H - 4), 2.47 (m, 2 H, H - 5), 2.25 (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 2 H, H - 14), 1.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6 H, H - 15), 1.12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6 H, H - 15) ppm.

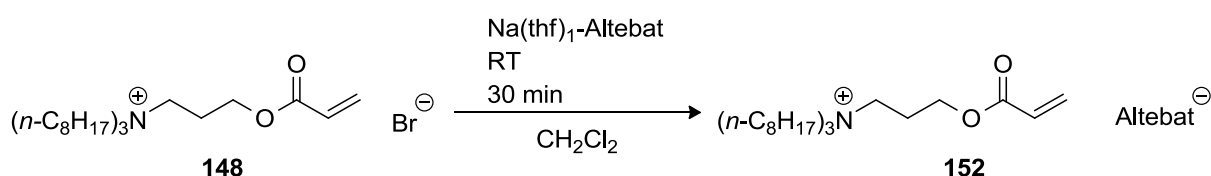
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.46 MHz, CDCl_3 , 25 °C): $\delta = 166.2$ (C - 3), 145.4 (C - 11), 138.6 (C - 9), 132.0 (C - 13), 131.9 (C - 1), 130.2 (C - 10), 128.0 (C - 2), 124.8 (C - 12), 124.3 (C - 8), 123.8 (C - 7), 60.6 (C - 4), 47.5 (C - 6), 30.1 (C - 5), 28.8 (C - 14), 24.4 (C - 15), 24.3 (C - 15) ppm.

Schmelzbereich: 57 – 60 °C.

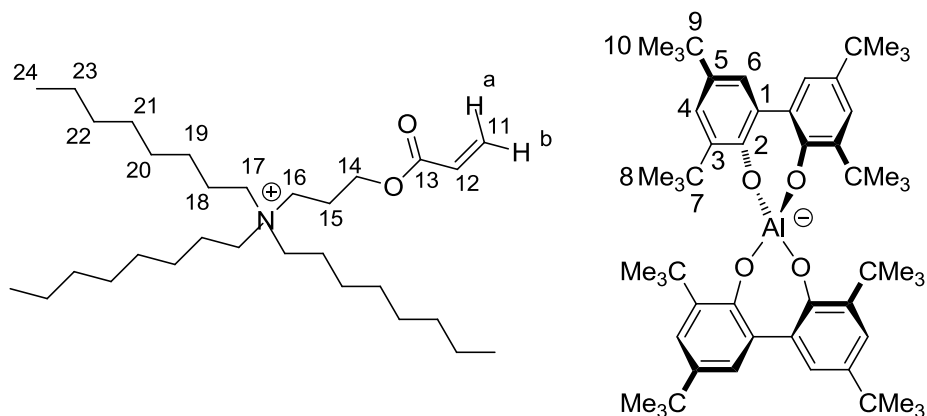
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3432 (br), 2965 (s), 2871 (m), 1721 (s), 1635 (m), 1564 (w), 1545 (w), 1460 (m), 1410 (m), 1388 (m), 1367 (m), 1296 (w), 1274 (m), 1189 (s), 1116 (w), 1061 (m), 986 (m), 810 (w), 761 (w), 674 (w).

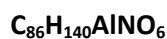
HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 341.22235 $[\text{M}-\text{Br}]^+$, gefunden: 341.22233 $[\text{M}-\text{Br}]^+$.

9.2.40 Synthese von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumaltebat 152



Unter Argonathmosphäre wurde eine Maßlösung von 1.03 g (1.88 mmol) *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid in 15 mL absolutem CH_2Cl_2 mit 1.63 g (1.88 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_1$ -Altebat **117** versetzt und 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die rötlich-braune Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 2.62 g (2.00 mmol, enthält noch NaBr) wurden als gelbliches Pulver erhalten.





1311.01

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$, 25 °C): $\delta = 7.16$ (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz, 4 H, H - 6), **6.95** (d, $^4J_{\text{H-H}} = 2.5$ Hz, 4 H, H - 4), **6.38** (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H - 11a), **6.16** (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 12), **5.94** (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H-H}} = 1.4$ Hz, 1 H, H - 11b), **4.28** (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.0$ Hz, 2 H, H - 14), **3.66-3.63** (m, 2 H, H - 16), **3.54-3.50** (m, 6 H, H - 17), **2.34-2.28** (m, 2 H, H - 15), **1.92-1.86** (m, 6 H, H - 18), **1.32-1.29** (m, 102 H, $\text{H}_{(\text{Alkyl})}$), **0.87** (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, 9 H, H - 24) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$: (75.47 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$, 25 °C): $\delta = 166.3$ (C - 13), **157.0** (C - 2), **138.9** (C - 1/3/5), **138.5** (C - 1/3/5), **135.7** (C - 1/3/5), **132.0** (C - 11), **128.6** (C - 4), **127.1** (C - 12), **122.2** (C - 6), **61.9** (C - 14), **59.9** (C - 17), **56.8** (C - 16), **36.0** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **34.7** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **32.6** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **32.5** (C - 8/10), **32.1** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **31.3** (C - 8/10), **27.2** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **23.4** ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), **22.6** (C - 15), **14.5** (C - 24) ppm.

Schmelzbereich: 106 – 108 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3438 (br), 2955 (s), 2929 (s), 2858 (m), 1731 (w), 1635 (w), 1466 (m), 1431 (m), 1406 (m), 1386 (m), 1359 (m), 1341 (m), 1282 (m), 1241 (m), 1200 (m), 1172 (m), 933 (w), 874 (w), 783 (m), 607 (w).

EA: $\text{C}_{86}\text{H}_{140}\text{AlNO}_6$ **Analysennummer: 29063**

Berechnet: C 78.79, H 10.76, N 1.07

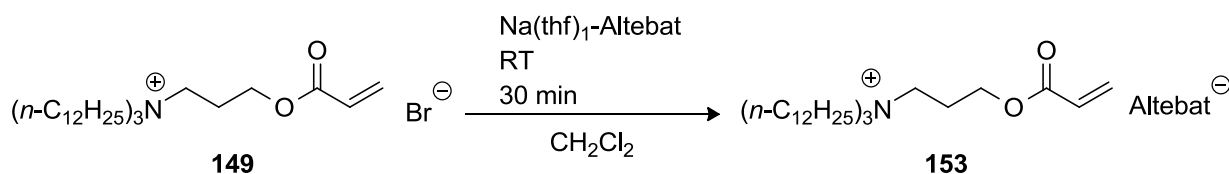
Gefunden: C 75.27, H 10.39, N 1.10, Br 5.20

(Das Natriumbromid ließ sich von dieser Substanz nicht abtrennen)

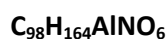
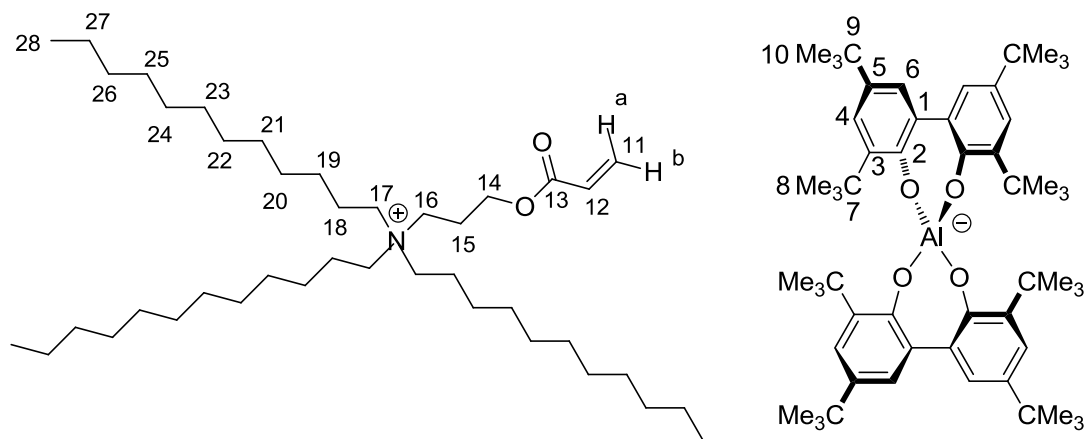
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat]⁻, gefunden: 843.58699 [Altebat]⁻.

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 466.46186 [M-Altebat]⁺, gefunden: 466.46222 [M-Altebat]⁺.

9.2.41 Synthese von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumaltebat **153**



Unter Argonathmosphäre wurden 883 mg (1.23 mmol) *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)-ammoniumbromid in 15 mL absolutem CH_2Cl_2 gelöst. Nach Zugabe von 1.07 g (1.23 mmol) Na(thf)_1 -Altebat **117** wurde 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die rötlich-braune Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 1.80 g (1.22 mmol, enthält noch NaBr) wurden als gelbliches Pulver erhalten.



1479.33 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): δ = **7.16** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 4 H, H - 6), **6.95** (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 4 H, H - 4), **6.38** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H - 11a), **6.15** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, 1 H, H - 12), **5.93** (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.4$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H - 11b), **4.28** (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 2 H, H - 14), **3.67-3.62** (m, 2 H, H - 16), **3.55-3.49** (m, 6 H, H - 17), **2.35-2.25** (m, 2 H, H - 15), **1.95-1.82** (m, 6 H, H - 18), **1.46-1.25** (m, 126 H, $\text{H}_{(\text{Alkyl})}$), **0.88** (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.8$ Hz, 9 H, H - 28) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): $\delta = 157.0$ (C - 13), 138.9 (C - 2), 138.5 (C - 1/3/5), 133.7 (C - 1/3/5), 132.0 (C - 11), 129.2 (C - 1/3/5), 128.6 (C - 4), 127.1 (C - 12), 122.2 (C - 6), 61.9 (C - 14), 59.8 (C - 17), 56.8 (C - 16), 36.0 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 34.8 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 32.8 (C - 8/10), 32.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 32.1 (C - 8/10), 31.3 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 27.2 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 23.5 ($\text{C}_{(\text{Alkyl})}$), 22.6 (C - 15), 14.5 (C - 28) ppm.

Schmelzbereich: 75 – 85 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3528 (m), 3441 (br), 2657 (s), 2926 (s), 2856 (s), 1735 (m), 1466 (s), 1431 (s), 1405 (m), 1386 (m), 1360 (m), 1283 (m), 1240 (m), 1200 (m), 1178 (m), 1100 (w), 874 (m), 846 (m), 782 (m), 606 (m).

EA: $\text{C}_{98}\text{H}_{164}\text{AlNO}_6$ **Analysennummer: 29145**

Berechnet: C 79.57; H 11.17; N 0.95

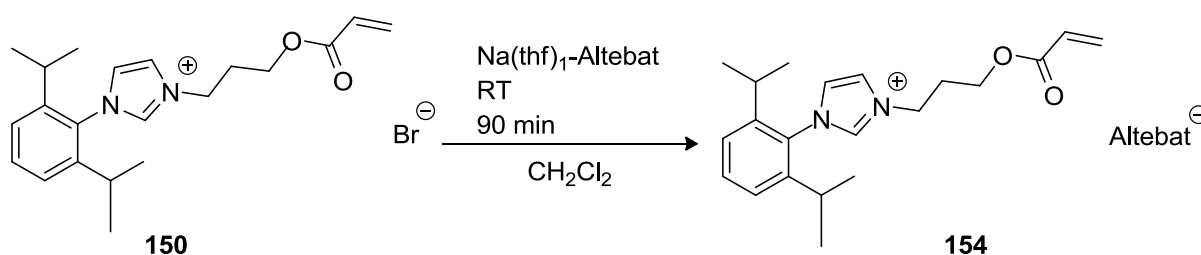
Gefunden: C 75.36; H 10.52; N 0.92; Br 5.06

(Das Natriumbromid ließ sich von dieser Substanz nicht abtrennen)

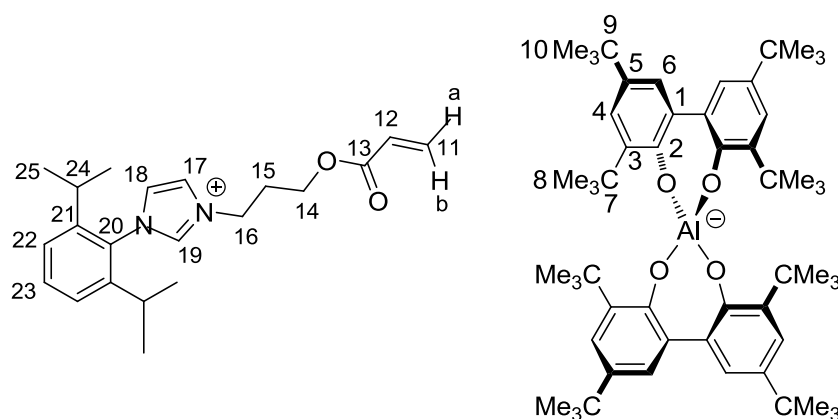
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat]⁻, gefunden: 843.58660 [Altebat]⁻,

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 634.64966 [M-Altebat]⁺, gefunden: 634.64893 [M-Altebat]⁺.

9.2.42 Synthese von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(iso-propyl)phenyl]-imidazoliumaltebat 154



Unter Argonathmosphäre wurden 1.11 g (2.63 mmol) 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(iso-propyl)phenyl)imidazoliumbromid in 20 mL absolutem CH_2Cl_2 gelöst, mit 2.28 g (2.63 mmol) $\text{Na}(\text{thf})_1\text{-Altebat}$ **117** versetzt und 90 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die rötlich-braune Lösung wurde über Kieselgur abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. 3.38 g (2.85 mmol, enthält noch NaBr) wurden als braunes Pulver erhalten.



1185.43 g/mol

$^1\text{H-NMR}$: (300.19 MHz, $d_6\text{-Aceton}$, 25 °C): δ = 9.58 (s, 1 H, H - 19), 8.16 (s, 1 H, H - 17/18), 8.05 (s, 1 H, H - 17/18), 7.64 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 1 H, H - 23), 7.47 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.9$ Hz, 2 H, H - 22), 7.16 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 4 H, H - 6), 6.95 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 2.6$ Hz, 4 H, H - 4), 6.39 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.3$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H - 11b), 6.16 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 17.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, 1 H, H - 12), 5.92 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 10.2$ Hz, $^2J_{\text{H,H}} = 1.7$ Hz, 1 H, H - 11a), 4.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 2 H, H - 16), 4.28 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz, 2 H, H - 14), 2.56-2.42 (m, 4 H, H - 15/24), 1.31-1.29 (m, 72 H, H - 8/10), 1.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 12 H, H - 25) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C): δ = 157.0 (C - 13), 151.0 (C - 2/21), 143.6 (C - 2/21), 138.9 (C - 1/3/5), 138.6 (C - 1/3/5), 138.1 (C - 19), 133.6 (C - 1/3/5), 132.9 (C - 23), 131.9 (C - 11), 131.7 (C - 20), 129.1 (C - 12), 128.6 (C - 4), 127.1 (C - 17/18), 125.7 (C - 22), 124.5 (C - 17/18), 122.2 (C - 6), 61.5 (C - 14), 48.5 (C - 16), 34.8 (C - 7/9), 32.5 (C - 8/10), 34.1 (C - 7/9), 31.3 (C - 8/10), 30.8-29.3 (C - 15/24), 24.5 (C - 25), 24.4 (C - 25) ppm.

Schmelzpunkt: 155 °C.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3527 (m), 3440 (br), 2962 (s), 2905 (s), 2869 (m), 1719 (m), 1463 (m), 1432 (s), 1406 (s), 1387 (m), 1360 (m), 1282 (s), 1242 (m), 1199 (s), 1100 (m), 873 (s), 803 (m), 783 (m), 769 (m), 606 (w).

EA: $\text{C}_{77}\text{H}_{109}\text{AlN}_2\text{O}_6$ **Analysennummer: 29301**

Berechnet: C 78.00; H 9.27; N 2.36

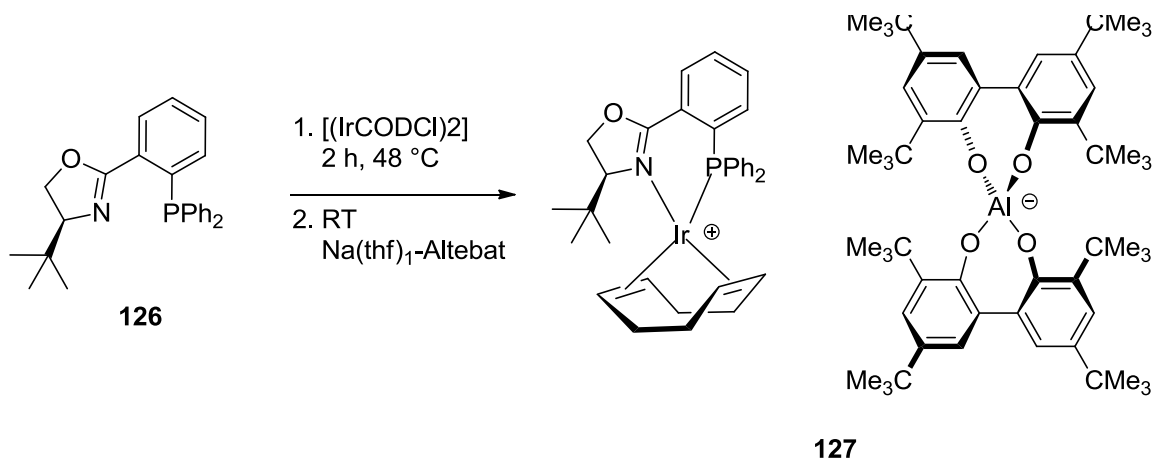
Gefunden: C 74.01; H 8.98; N 2.19

(Das Natriumbromid ließ sich von dieser Substanz nicht abtrennen)

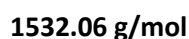
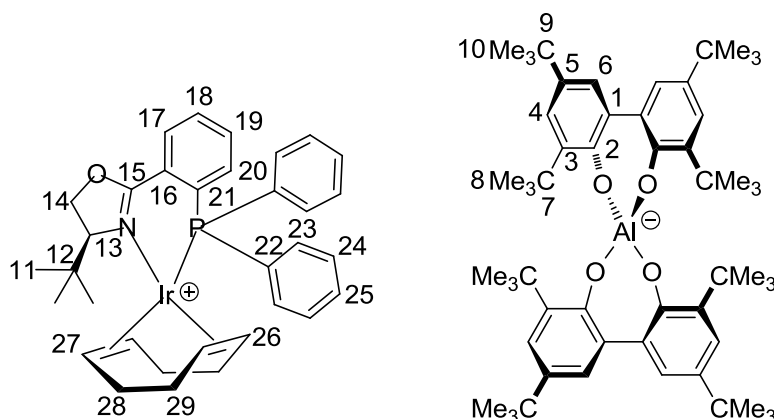
HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: 843.58720 [Altebat]⁻, gefunden: 843.58658 [Altebat]⁻,

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: 341.22235 [M-Altebat]⁺, gefunden: 341.22215 [M-Altebat]⁺.

9.2.43 Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenylphosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4-*tert*-butyl-oxazol]}iridium(I)]Altebat **127**



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 116 mg (0.301 mmol) des Phosphins **126** (Das Phosphin wurde vom Arbeitskreis Helmchen zur Verfügung gestellt) in 6 mL absolutem Dichlormethan gelöst und mit 100 mg (0.151 mmol) [(IrCODCl)₂] versetzt. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu dieser Lösung 366 mg (0.391 mmol) Na(thf)₁-Altebat **117** hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Produkt mit Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert. Das Produkt konnte als orangefarbener kristalliner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



$^1\text{H-NMR}$: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 8.28 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 7.12$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.57$ Hz, H-18), 7.78-7.31 (m, 12 H, H-Ar), 7.16 (s, 4 H, H-6), 7.12 (m, 2 H, Ar-H), 7.00 (s, 4 H, H-4), 4.98 (m, 2 H, COD), 4.65 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.88$ Hz, $^1J_{\text{H,H}} = 3.02$ Hz, 1 H, H-14 *syn/anti*), 4.40 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 9.47$ Hz, 1 H, H-13), 3.99 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 9.06$ Hz, $^1J_{\text{H,H}} = 3.02$ Hz, 1 H, H-14 *syn/anti*), 3.52 (m, 1 H, COD), 3.11-2.97 (m, 1 H, COD), 2.74-2.41 (m, 4 H, COD), 2.16-1.93 (m, 2 H, COD), 1.75-1.55 (m, 2 H, COD), 1.32 (s, 36 H, H-8/10), 1.27 (s, 36 H, H-8/10), 0.67 (s, 9 H, H-11) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 164.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.7$ Hz, C-15), 156.1 (C - 2), 138.8 (C-Ar), 138.7 (C-Ar), 135.4 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C-Ar), 134.8 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 6.0$ Hz, C-Ar), 134.7 (C-Ar), 134.4 (C-Ar), 134.3 (C-Ar), 133.7 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C-Ar), 133.0 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C-Ar), 132.9 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C-Ar), 132.8 (C-Ar), 132.3 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C-Ar), 129.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 68.4$ Hz, C-21/22), 129.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 68.4$ Hz, C-21/22), 128.0 (C-4), 122.2 (C-6), 98.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 10.7$ Hz, CH-COD *trans* zu P), 93.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5$ Hz, CH-COD *trans* zu P), 74.9 (C-14), 70.5 (C-13), 63.6 (CH-COD *trans* zu N), 63.1 (CH-COD *trans* zu N), 35.4 (C-7/9), 34.8 (C - 28/29), 34.4 (C-7/9), 33.2 (C - 28/29), 32.0 (C-8/10), 30.5 (C-8/10), 29.8 (C-12), 28.6 (C - 28/29), 25.9 (C - 28/29), 25.5 (C-11) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (121.46 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 16.7 ppm.

Schmelzpunkt: 267 °C

MS (ESI+) (%): m/z = 689 (25) [$\text{IrPHOX}+2\text{H}$]⁺, 688 (100) [$\text{IrPHOX}+\text{H}$]⁺, 687 (24) [IrPHOX]⁺.

MS (ESI-) (%): m/z = 843 (100) [Altebat]⁻.

HR-MS (ESI+) m/z (%): Berechnet: m/z = 688.23148; gefunden: m/z = 688.23139 für $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{IrNOP}$

HR-MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: m/z = 843.58775 [Altebat]⁻; gefunden: m/z = 843.58726 [Altebat]⁻.

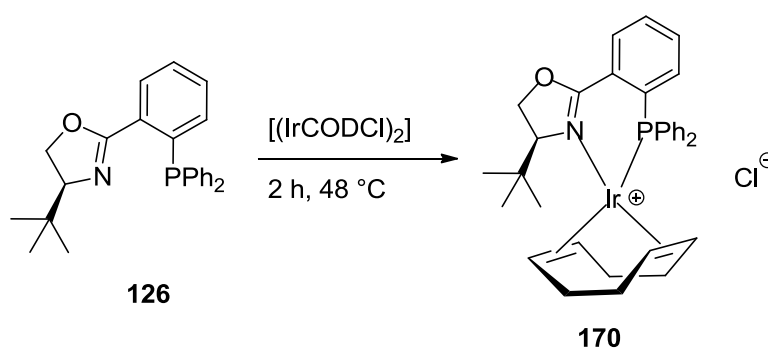
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 3433 (s), 2951 (s), 2904 (m), 2867 (w), 1624 (w), 1594 (w), 1464 (m), 1435 (s), 1386 (w), 1359(w), 1282 (m), 1242 (m), 1125 (w), 1099 (w), 873 (m), 783 (m), 698 (w), 547 (w).

EA: $C_{89}H_{118}IrAlNO_5P$ Analysennummer: 29369

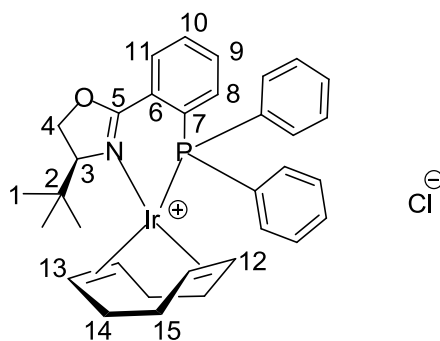
Berechnet: C 69.77, H 7.76; N 0.91

Gefunden: C 68.03, H 7.51; N 1.05

9.2.44 Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenylphosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4-*tert*-butyl-oxazol]}iridium(I)]chlorid^[10]



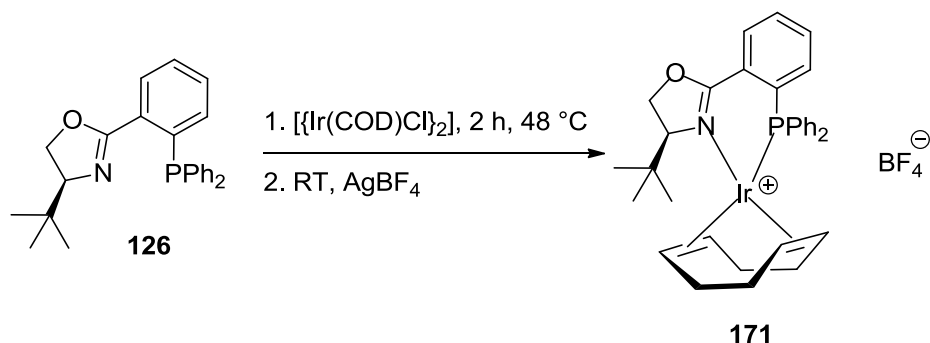
Unter Schutzgasatmosphäre wurden 58 mg (0.150 mmol) des Posphins **126** in 6 mL absolutem Dichlormethan gelöst und mit 50 mg (0.075 mmol) $[(IrCODCl)_2]$ versetzt. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Produkt mit Dichlormethan/*n*-Pentan umkristallisiert. Auf diese Weise konnten 58.3 mg (0.080 mmol, 53 %) des gewünschten Produktes erhalten werden.



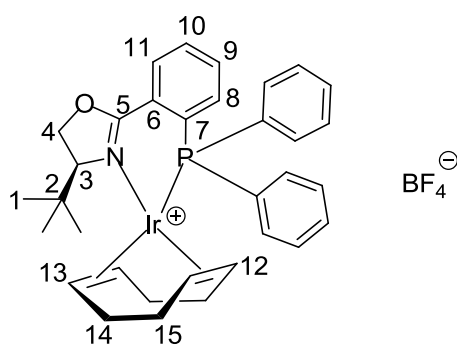
$C_{33}H_{38}ClIrNOP$

723.30 g/mol

9.2.45 Synthese von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenylphosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4-*tert*-butyl-oxazol]}iridium(I)]-tetrafluoroborat



Unter Schutzgasatmosphäre wurden 65 mg (0.170 mmol) des Posphins **126** in 6 mL absolutem Dichlormethan gelöst und mit 56 mg (0.085 mmol) $[\text{Ir}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ versetzt. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden zu dieser Lösung 43 mg (0.221 mmol) AgBF_4 hinzugegeben und für eine weitere Stunde gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde das Produkt mit Diethylether/*n*-Pentan umkristallisiert. Das Produkt konnte als roter kristalliner Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden.



774.66 g/mol

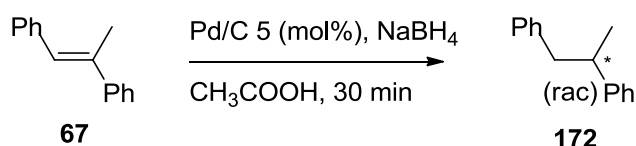
$^1\text{H-NMR}$: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 8.28 (m, 1 H, H - 8), 7.83-7.30 (m, 12 H, H-Ar), 7.23-7.09 (m, 2 H, H-Ar), 5.11 (m, 1 H, COD), 5.01 (m, 1 H, COD), 4.66 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.88$ Hz, $^1J_{\text{HH}} = 3.02$ Hz, 1 H, H-4 *syn/anti*), 4.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 9.42$ Hz, 1 H, H-3), 4.05 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 9.06$ Hz, $^1J_{\text{HH}} = 2.74$ Hz, 1 H, H-4 *syn/anti*), 3.50 (m, 1 H, COD), 3.01 (m, 1 H, COD), 2.58-2.40 (m, 4 H, COD), 2.10-1.93 (m, 2 H, COD), 1.68 (m, 2 H, COD), 0.66 (s, 9 H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) δ = 135.3 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.0$ Hz, C-Ar), 134.8 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, C-Ar), 134.6 (C-Ar), 134.5 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 1.2$ Hz, C-Ar), 134.3 (C-Ar), 133.8 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 10.1$ Hz, C-Ar), 132.9 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C-Ar), 132.8 (d, $^xJ_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C-Ar), 132.2 (C-Ar), 129.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 69.3$ Hz, C-7/12), 129.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 69.3$ Hz, C-7/12), 74.9 (C-3), 70.6 (C-4), 63.5 (CH-COD), 62.8 (CH-COD), 34.8 (CH₂-COD), 33.3 (CH₂-COD), 30.1 (C-2), 28.5 (CH₂-COD), 25.9 (CH₂-COD), 25.5 (C-1) ppm.

Zwei CH-COD Signale sowie das C-5 Signal ließen sich aufgrund geringer Konzentration sind im ^{13}C -NMR nicht aufzufinden.

MS (ESI+) (%): m/z = 689 (29) $[\text{IrPHOX}+2\text{H}]^+$, 688 (100) $[\text{IrPHOX}+\text{H}]^+$, 687 (22) $[\text{IrPHOX}]^+$.

9.2.46 Synthese von 1,2-Diphenylpropan (*rac*)^[104]

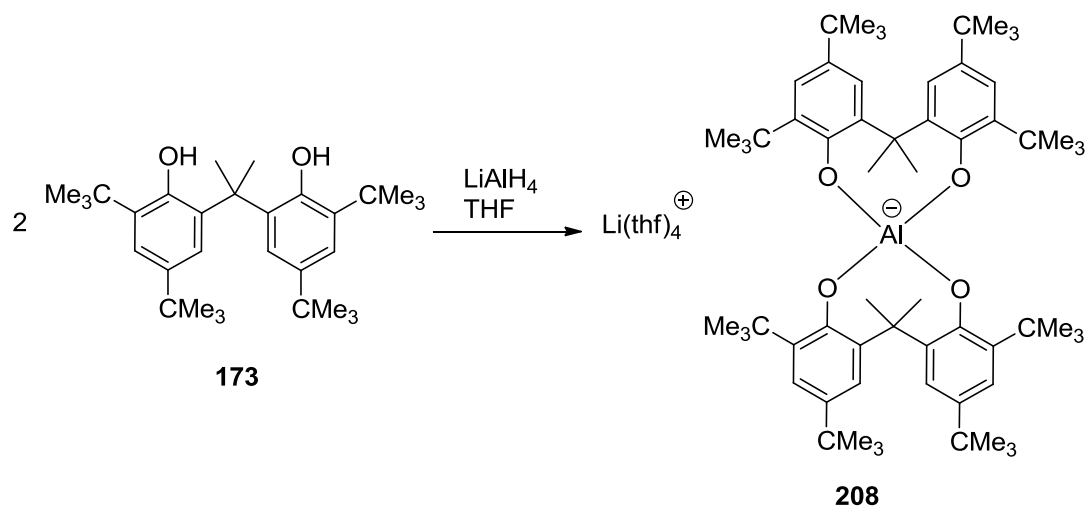


Es wurden 163 mg (0.153 mmol, 5 mol%) Pd/C (10 %), 590 mg (3.06 mmol, 1) *trans*- α -Methylstilben in 20 mL Isopropanol gelöst und mit 350 μL (6.12 mmol) Essigsäure versetzt. 465 mg (12.2 mmol) NaBH_4 wurden anschließend zugegeben und die Suspension für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktion mit einer 0.1 M HCl Lösung gequencht bis keine Wasserstoffbildung zu beobachten war. Die Suspension wurde mit einer NaOH-Lösung auf pH 10 gebracht und anschließend über Kieselgur filtriert. Das Produkt wurde mit *n*-Pentan extrahiert, mit Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit.

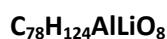
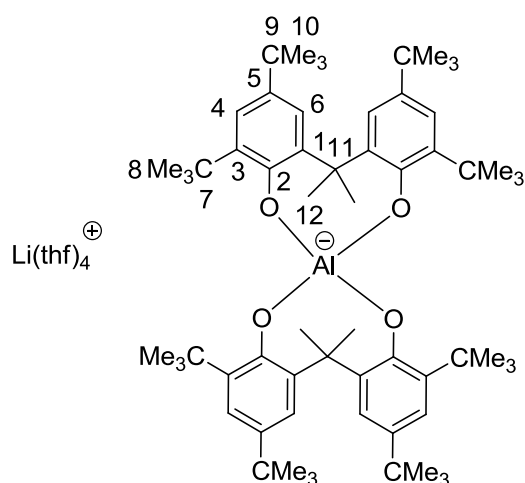
GC: Vollständiger Umsatz (Retentionszeit des hydrierten Produktes: 15.2 min)

HPLC: Racemat (Retentionszeit: 15.856 min und 25.552 min)

9.2.47 Synthese von Li(thf)₄-bis-6,6'-(propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-tert-butylphenolat)aluminat(III) 208



In einem ausgeheiztem Schlenkcolben wurden 0.46 mL (1.10 mmol) einer 2.4 M LiAlH₄-Lösung in THF vorgelegt und mit weiteren 5 mL THF (abs.) verdünnt. Hierzu wurde eine Lösung von 1 g (2.21 mmol) Bisphenol **10** in 5 mL THF (abs.) zugetropft. Es wurde bis zur Zugabe der halben Menge der Bisphenol **10**-Lösung eine starke Gasentwicklung beobachtet. Anschließend wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur und 30 min auf 70 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und die Reaktionslösung vom Lösungsmittel befreit. Es konnte ein Umsatz von 75 % festgestellt werden. Eine vollständige Aufreinigung des Produkts ist bisher nicht gelungen und ist Gegenstand weiterführender Arbeiten.



1223.74 g/mol

¹H-NMR: (300.51 MHz, d₆-Aceton, 25 °C): δ = 7.28 (d, ⁴J_{H,H} = 2.5 Hz, 4 H, H - 6), 6.88 (breites s, 4 H, H - 4), 3.63 (THF), 1.79 (THF), 1.37 (s, H - 12), 1.28 (s, H - 8/10), 1.26 (breites s, H - 8/10) ppm.

MS (ESI-) m/z (%): Berechnet: m/z = 927.7; gefunden.: m/z = 927.7 für C₆₂H₉₂AlO₄

9.3 Katalysen

9.3.1 Allgemeine Vorschrift

Alle Katalysen wurden, sofern nicht anders beschrieben, in ausgeheizten Schlenkrohren durchgeführt. Als Substrat wurde *trans-α*-Methylstilben eingesetzt. Das Substrat und der jeweilige Katalysator wurden im Schlenkrohr vorgelegt und unter Wasserstoffatmosphäre gesetzt (dreimal evakuieren und mit Wasserstoff fluten). Die Katalysen wurden bei 1 atm Wasserstoff durchgeführt, welcher durch einen mit Wasserstoff gefülltem Ballon erzeugt wurde. Als Lösungsmittel wurde absolutes DCM eingesetzt. Tetradecan wurde als interner Standard verwendet. Des Weiteren wurden die Katalysen bei Raumtemperatur und unter Rühren mit einer Umdrehungszahl von 1200 min⁻¹.

In den angegebenen Abständen wurden Proben entnommen, die durch Kieselgelfiltration aufgereinigt und anschließend per GC analysiert wurden. Der Umsatz wurde durch das Verhältnis der Peakflächen vom Edukt, Produkt normiert auf Tetradecan bestimmt. Die HPLC-Analyse ergab Aufschluss über die Enantioselektivität der Katalysen. Als Methode wurde die von Pfaltz *et al.* verwendete Methode eingesetzt.^[10] Zur Bestimmung der Retentionszeiten des Tetradecans und des Substrats wurden im Vorfeld GC-Messungen gemacht. Die Retentionszeit des Tetradecans beträgt 13.2 min und des Substrates 17.2 min. Die Produktbildung wurde durch eine GC-MS-Messung bestätigt. Der Produktpeak lag bei 15.2 min.

9.3.2 Katalytische asymmetrische Hydrierung des *trans*- α -Methylstilben

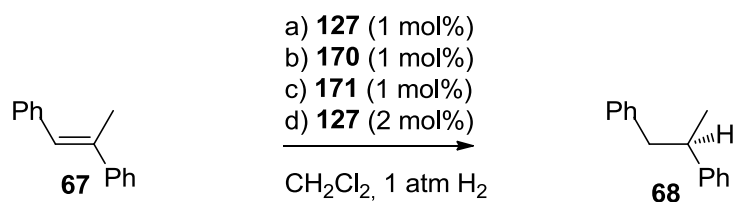


Tabelle 25: Hydrierung mit 1 mol% Katalysator a-c. Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 1 atm H₂, CH₂Cl₂, Umdrehungszahl (Magnetrührer): 1200 min⁻¹

Komplex	Umsatz nach GC [%]	Reaktionszeit [h]
[Ir(PHOX)COD]Altebat 127	4.0	0.5
	6.4	1.5
	7.5	60
	7.4	80
[Ir(PHOX)COD]Cl 170	0	2
	0	4
	0	24
[Ir(PHOX)COD]BF ₄ 171	0	1
	0	2.5
	0	3.5
	0	24

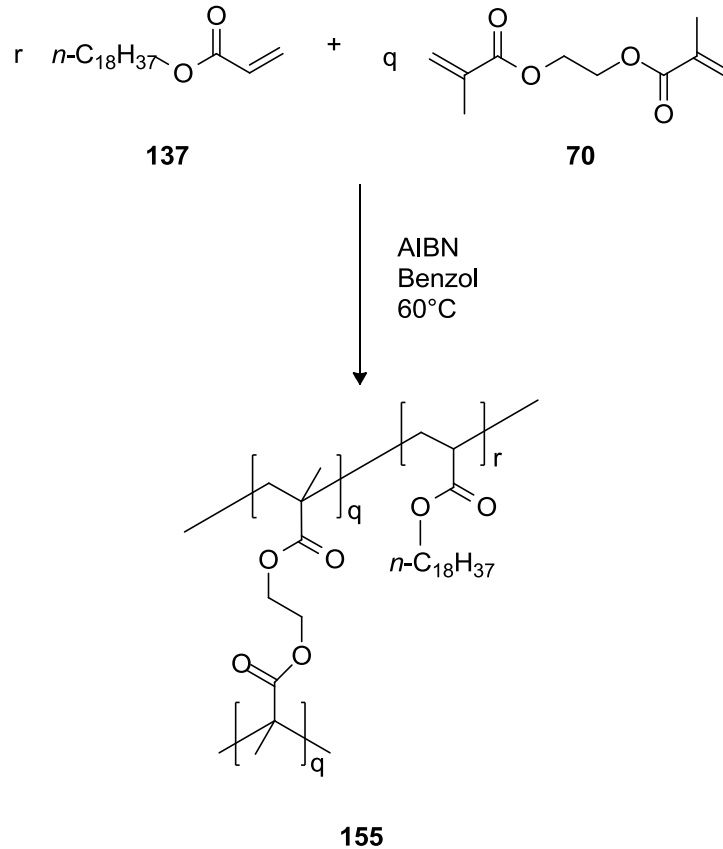
Tabelle 26: Hydrierung mit 2 mol% Katalysator d. Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 1 atm H₂, CH₂Cl₂, Umdrehungszahl: 1200 min⁻¹

Komplex	Umsatz nach GC [%]	Reaktionszeit [h]
[Ir(PHOX)COD]Altebat 127	11	24

HPLC: 89 % *ee* (R)-Propane-1,2-diylidibenzol

9.4 Polymere

9.4.1 Synthese von NG-18 durch radikalische Polymerisation



Schema 57: Allgemeine Synthese der nicht ionischen Gele

Exemplarische Vorschrift für die Synthese von NG-Polymeren:

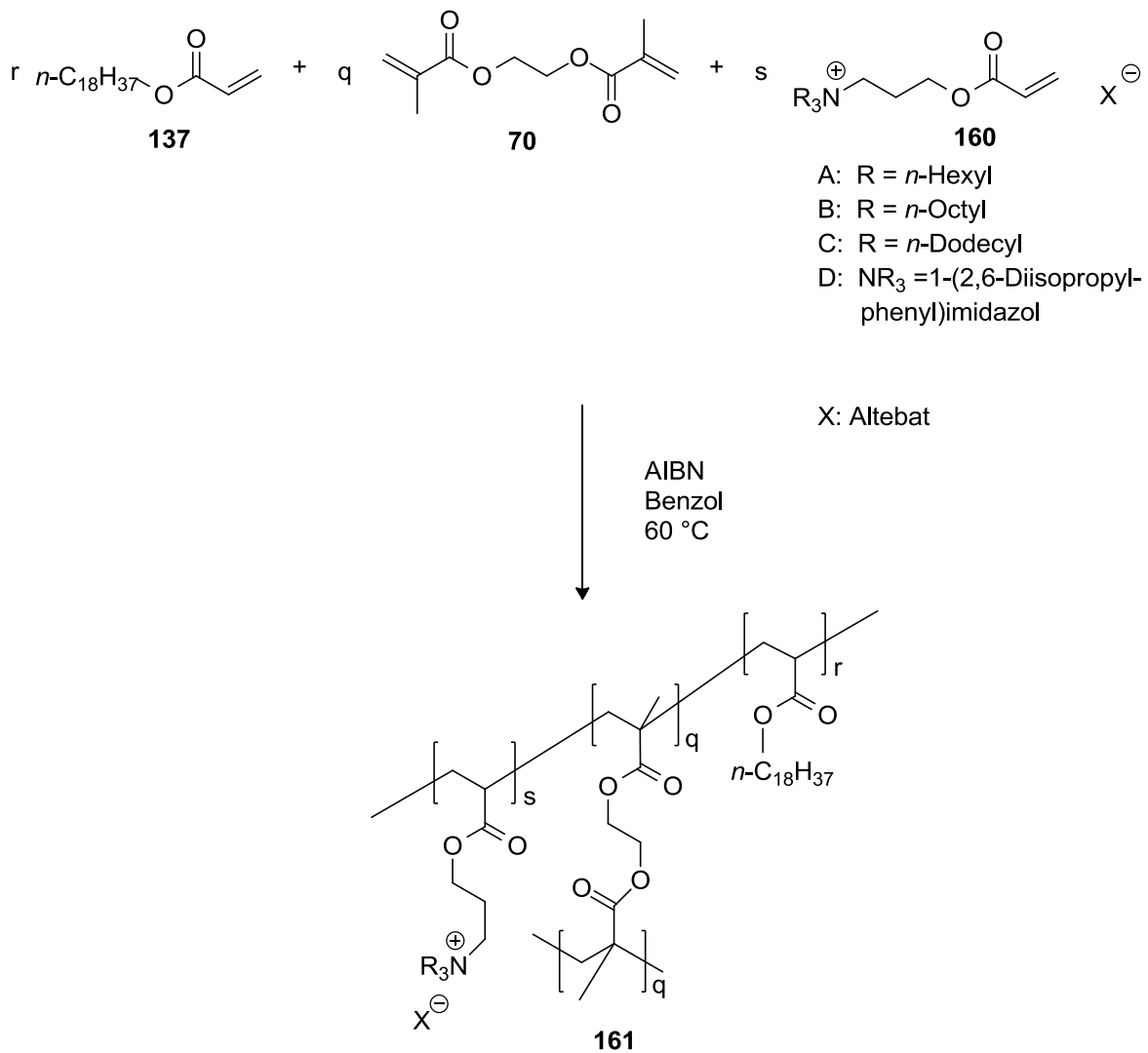
In einem NMR-Rohr wurden 650 mg Octadecylacrylat (ODA) (2.00 mmol) eingewogen und durch Schmelzen bei 110 °C homogenisiert. Nach Zugabe von 3.50 µL Ethylenglycoldimethacrylat (EGDMA) (3.68 mg, 18.6 µmol), 0.1 mL Benzol und 6.11 mg AIBN (37.2 µmol) wurde 24 Stunden bei 60 °C polymerisiert. Zur Aufreinigung wurde das erhaltene Polymer an der Luft getrocknet, 24 Stunden in Benzol gequollen, filtriert und anschließend zunächst an der Luft und dann im Vakuum getrocknet.

Nach dieser Standardprozedur wurden die in Tabelle 27 aufgeführten Polymere hergestellt:

Tabelle 27: Zusammensetzung synthetisierter NG18-Polymere

Polymer	ODA [mol/L]	EGDMA [mol/L], [%]	AIBN [mol/L]	Monomerkonzentration [mol/L]
NG18_{0.8/0.3} (174)	2.044	0.014	0.035-0.070	2.052
NG18_{0.9/0.1} (175)	2.857	0.027	0.035-0.070	2.884
NG18_{0.9/0.3} (176)	2.222	0.021	0.035-0.070	2.243
NG18_{1.0/0.1} (177)	2.857	0.030	0.035-0.070	2.887
NG18_{1.2/0.1} (178)	2.857	0.034	0.035-0.070	2.891
NG18_{1.0/0.4} (179)	2.000	0.022	0.035-0.070	2.022
NG18_{0.9/0.1} I (180)	2.857	0.027	0.019	2.884
NG18_{0.9/0.1} II (181)	2.857	0.027	0.045	2.884
NG18_{0.9/0.1} III (182)	2.857	0.027	0.064	2.884
NG18_{0.9/0.1} IV (183)	2.857	0.027	0.092	2.884
NG18_{0.9/0.1} V (184)	2.857	0.027	0.149	2.884
NG18_{1.0/0.2} (185)	2.500	0.018	0.035-0.070	2.518

9.4.2 Synthese von EG-18 durch radikalische Polymerisation



Schema 58: Allgemeine Synthese von Elektrolytgelen

Exemplarische Vorschrift für die Synthese von NG-Polymeren:

In einem NMR-Rohr wurden 568 mg (1.75 mmol) Octadecylacrylat (ODA) eingewogen und durch Schmelzen bei 110 °C homogenisiert. Nach Zugabe von 122 mg (93.0 μmol), des *n*-Octylacrylats 2.45 μL (2.58 mg, 13.0 μmol) Ethylenglyoldimethacrylat (EGDMA), 0.3 mL Benzol und 6.11 mg (37.2 μmol) AIBN wurde 24 Stunden bei 60 °C polymerisiert. Zur Aufreinigung wurde das erhaltene Polymer an der Luft getrocknet, 24 Stunden in Benzol gequollen, filtriert und anschließend zunächst an der Luft und dann im Vakuum getrocknet.

Tabelle 28: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 A-Polymere

Polymer	151 [mol/L]	ODA [mol/L]	EGDMA [mol/L]	AIBN [mol/L]	V [mL]	Monomerkonz- entration [mol/L]
EG18-A_{1.1/0.5} mechanisch nicht stabil (186)	0.083	1.583	0.018	0.035-0.070	1.2	1.666
EG18-A_{1.0/0.4} (187)	0.091	1.82	0.020	0.035-0.070	1.1	1.913
EG18-A_{1.0/0.3} (188)	0.100	1.900	0.022	0.035-0.070	1.0	2.000
EG18-A_{1.0/0.2} (189)	0.111	2.111	0.024	0.035-0.070	0.9	2.334
EG18-A_{0.8/0.1} (190)	0.125	2.375	0.020	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-A_{0.8/0.3} (191)	0.100	1.900	0.016	0.035-0.070	1.0	2.000

Tabelle 29: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 B-Polymere

Polymer	152 [mol/L]	ODA [mol/L]	EGDMA [mol/L]	AIBN [mol/L]	V [mL]	Monomerkonz- entration [mol/L]
EG18-B_{1.1/0.1} (192)	0.125	2.375	0.028	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-B_{1.0/0.1} (193)	0.125	2.375	0.025	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-B_{0.9/0.1} (194)	0.125	2.375	0.023	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-B_{0.8/0.1} (195)	0.125	2.375	0.020	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-B_{0.8/0.2} (196)	0.111	2.111	0.018	0.035-0.070	0.9	2.222
EG18-B_{0.8/0.3} (197)	0.100	1.900	0.016	0.035-0.070	1.0	2.000
EG18-B_{0.8/0.4} (198)	0.091	1.727	0.015	0.035-0.070	1.1	1.818

Tabelle 30: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 C-Polymere

Polymer	153 [mol/L]	ODA [mol/L]	EGDMA [mol/L]	AIBN [mol/L]	V [mL]	Monomerkonzentration [mol/L]
EG18-C_{1.1/0.1} (199)	0.125	2.375	0.028	0.035-0.070	0.8	2.500
EG18-C_{0.8/0.3} (200)	0.100	1.900	0.016	0.035-0.070	1.0	2.000

Tabelle 31: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 D-Polymere

Polymer	154 [mol/L]	ODA [mol/L]	EGDMA [mol/L]	AIBN [mol/L]	V [mL]	Monomerkonzentration [mol/L]
EG18-D_{0.8/0.3} (201)	0.100	1.900	0.016	0.035-0.070	1.0	2.000
EG18-D_{0.8/0.4} (202)	0.091	1.727	0.015	0.035-0.070	1.1	1.818

9.4.3 Quellfaktoren der synthetisierten Polymere

Tabelle 32: Quellfaktoren von **NG18_{0.8/0.3} (174)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
30	25	THF
31	25	Dichlormethan

Tabelle 33: Quellfaktoren von **NG18_{0.9/0.1} (175)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
11	25	THF
12	25	Dichlormethan

Tabelle 34: Quellfaktoren von **NG18_{0.9/0.3} (176)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
30	25	THF
31	25	Dichlormethan

Tabelle 35: Quellfaktoren von **NG18_{1.0/0.1}** (177)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
13	25	THF
13	25	Dichlormethan

Tabelle 36: Quellfaktoren von **NG18_{1.2/0.1}** (178)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
14	25	THF
15	25	Dichlormethan

Tabelle 37: Quellfaktoren von **NG18_{1.0/0.4}** (179)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
24	30	THF
19	30	Dichlormethan
2	30	1,2-Dichlorethan
47	30	Chloroform
26	30	Toluol
0	30	“Shell FuelSave Diesel”
1	30	“Shell FuelSave Diesel”/Wasser
1	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaHCO ₃ (lsg)
1	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaCl (lsg)
15	30	Diethylether
0	30	Essigester
15	30	1-Hexen
0	30	Wasser
40	30	1,2-Dichlorbenzol
43	30	1,2,4-Trichlorbenzol

Tabelle 38: Quellfaktoren von **NG18_{1,0/0,4} (179)** in Abhängigkeit von der Quelltemperatur

-20 °C	4 °C	25 °C	30 °C	40 °C	60 °C	Lösungsmittel
1	1	13	13	-	-	<i>n</i> -Pentan
1	1	16	15	15	-	<i>n</i> -Hexan
1	1	1	15	15	18	<i>n</i> -Heptan
1	1	1	16	16	17	<i>n</i> -Octan
0	0	0	17	17	17	<i>n</i> -Nonan
1	1	1	18	18	18	<i>n</i> -Decan
-	1	1	18	18	19	<i>n</i> -Dodecan
-	-	0	0	17	16	<i>n</i> -Tetradecan
-	-	0	0	15	15	<i>n</i> -Heptadecan
-	-	-	-	24	25	“Shell FuelSave Diesel”
0	0	2	2	2	4	1,2-Dichlorethan
-	-	0	0	0	0	Essigester

Tabelle 39: Quellfaktoren von **NG18_{0,9/0,1} I (180)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
13	25	THF
11	25	Dichlormethan

Tabelle 40: Quellfaktoren von **NG18_{0,9/0,1} II (181)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
13	25	THF
15	25	Dichlormethan

Tabelle 41: Quellfaktoren von **NG18_{0,9/0,1} III (182)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
14	25	THF
14	25	Dichlormethan

Tabelle 42: Quellfaktoren von **NG18_{0,9/0,1} IV (183)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
13	25	THF
12	25	Dichlormethan

Tabelle 43: Quellfaktoren von **NG18_{0,9/0,1} V (184)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
13	25	THF
14	25	Dichlormethan

Tabelle 44: Quellfaktoren von **NG18_{1,0/0,2} (185)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
17	RT	THF
21	Rt	Dichlormethan
2	RT	1,2-Dichlorethan
1	RT	“Shell FuelSave Diesel”
19	RT	Shell FuelSave Super
19	RT	Reines Benzin
0	RT	Olivenöl
0	RT	Propylencarbonat
20	RT	Toluol
8	RT	<i>n</i> -Pentan
35	RT	Tetrachorkohlenstoff
28	RT	Brombenzol
7	RT	Bromoform
3	RT	1,2-Dibromethan
29	RT	Chloroform
26	RT	Chlorbenzol
24	RT	Cyclohexan
9	RT	Dichlormethan/Pentan
13	RT	1,2-Dichlorethan/Pentan

Tabelle 45: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.4} (187)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
130	30	THF
208	30	Dichlormethan
163	30	1,2-Dichlorethan
102	30	Chloroform
37	30	Toluol
34	30	“Shell FuelSave Diesel”
33	30	“Shell FuelSave Diesel”/ Wasser
34	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaHCO ₃ (aq)
32	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaCl (aq)
21	30	Diethylether
16	30	1-Hexen
1	30	Essigester
171	30	1,2-Dichlorbenzol
59	30	1,2,4-Trichlorbenzol

Tabelle 46: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.4} (187)** in Abhängigkeit von der Quelltemperatur

-20 °C	4 °C	25 °C	30 °C	40 °C	60 °C	Lösungsmittel
1	1	13	13	13	-	<i>n</i> -Pentan
2	2	15	16	15	-	<i>n</i> -Hexan
3	3	16	17	16	18	<i>n</i> -Heptan
1	1	18	17	17	17	<i>n</i> -Octan
1	1	17	17	16	16	<i>n</i> -Nonan
1	1	17	18	18	18	<i>n</i> -Decan
-	1	7	17	18	18	<i>n</i> -Dodecan
-	-	1	0	19	19	<i>n</i> -Tetradecan
-	-	1	1	21	21	<i>n</i> -Heptadecan
-	2	2	31	31	33	“Shell FuelSave Diesel”
2	3	123	140	151	199	1,2-Dichlorethan
-	-	0	0	1	0	Essigester

Tabelle 47: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.4} (187)** in Abhängigkeit von der Quellzeit

Zeit [min]	“Shell FuelSave Diesel”	“Shell FuelSave Diesel” (Polymer aufgeschäumt)	Dichlormethan
0	0	0	0
30	3	21	34
60	4	25	59
90	6	29	80
120	7	30	94
150	9	31	111
180	11	31	126
210	11	31	134
240	12	31	150
270	12	31	160
300	14	33	168
1290	25	33	184
1677	26	32	183
8692	33	36	203

Tabelle 48: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.3} (188)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
84	25	THF
116	25	Dichlormethan
23	30	“Shell FuelSave Diesel”
21	30	“Shell FuelSave Diesel”/Wasser
23	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaHCO ₃ (lsg)
22	30	“Shell FuelSave Diesel”/NaCl (lsg)

Tabelle 49: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.3} (188)** in Abhängigkeit von der Quelltemperatur

25 °C	30 °C	50 °C	Lösungsmittel
11	-	-	<i>n</i> -Pentan
13	14	-	<i>n</i> -Hexan
14	13	14	<i>n</i> -Heptan
15	16	15	<i>n</i> -Octan
15	14	14	<i>n</i> -Nonan
1	15	16	<i>n</i> -Decan
1	15	14	<i>n</i> -Dodecan
2	8	15	<i>n</i> -Tetradecan
1	1	14	<i>n</i> -Heptadecan

Tabelle 50: Quellfaktoren von **EG18-A_{1.0/0.2} (189)**

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
42	RT	THF
89	Rt	Dichlormethan
56	RT	1,2-Dichlorethan
20	RT	“Shell FuelSave Diesel”
21	RT	Shell FuelSave Super
18	RT	Reines Benzin
0	RT	Olivenöl
0	RT	Propylencarbonat
21	RT	Toluol
11	RT	<i>n</i> -Pentan
42	RT	Tetrachorkohlenstoff
62	RT	Brombenzol
9	RT	Bromoform
3	RT	1,2-Dibromethan
47	RT	Chloroform
43	RT	Chlorbenzol
24	RT	Cyclohexan
35	RT	Dichlormethan/Pentan
36	RT	1,2-Dichlorethan/Pentan

Tabelle 51: Quellfaktoren von EG18-A_{0.8/0.1} (190)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
34	25	THF
52	25	Dichlormethan

Tabelle 52: Quellfaktoren von EG18-A_{0.8/0.3} (191)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
94	25	THF
158	25	Dichlormethan

Tabelle 53: Quellfaktoren von EG18-B_{1.1/0.1} (192)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
21	25	THF
32	25	Dichlormethan

Tabelle 54: Quellfaktoren von EG18-B_{1.0/0.1} (193)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
22	25	THF
32	25	Dichlormethan

Tabelle 55: Quellfaktoren von EG18-B_{0.9/0.1} (194)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
24	25	THF
35	25	Dichlormethan

Tabelle 56: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.1} (195)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
29	25	THF
41	25	Dichlormethan

Tabelle 57: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.1} (195)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
9	25	Diethylether
14	25	Toluol
3	25	“Shell FuelSave Diesel”
7	25	<i>n</i> -Pentan
9	25	<i>n</i> -Hexan
8	25	<i>n</i> -Heptan
8	25	<i>n</i> -Octan
9	25	<i>n</i> -Nonan
9	25	<i>n</i> -Decan
1	25	<i>n</i> -Dodecan
-	25	<i>n</i> -Tetradecan

Tabelle 58: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.2} (196)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
56	25	THF
83	25	Dichlormethan

Tabelle 59: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.3} (197)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
83	25	THF
123	25	Dichlormethan

Tabelle 60: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.3} (197)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
20	25	Diethylether
22	25	Toluol
8	25	“Shell FuelSave Diesel”
12	25	<i>n</i> -Pentan
16	25	<i>n</i> -Hexan
17	25	<i>n</i> -Heptan
17	25	<i>n</i> -Octan
17	25	<i>n</i> -Nonan
17	25	<i>n</i> -Decan
1	25	<i>n</i> -Dodecan
0	25	<i>n</i> -Tetradecan

Tabelle 61: Quellfaktoren von EG18-B_{0.8/0.4} (198)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
114	25	THF
188	25	Dichlormethan

Tabelle 62: Quellfaktoren von EG18-C_{1.1/0.1} (199)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
21	25	THF
29	25	Dichlormethan

Tabelle 63: Quellfaktoren von EG18-C_{0.8/0.3} (200)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
45	25	THF
78	25	Dichlormethan

Tabelle 64: Quellfaktoren von EG18-D_{0.8/0.3} (201)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
56	25	THF
110	25	Dichlormethan

Tabelle 65: Quellfaktoren von EG18-D_{0.8/0.3} (201)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
20	25	Diethylether
39	25	Toluol
1	25	“Shell FuelSave Diesel”
13	25	<i>n</i> -Pentan
19	25	<i>n</i> -Hexan
19	25	<i>n</i> -Heptan
20	25	<i>n</i> -Octan
20	25	<i>n</i> -Nonan
1	25	<i>n</i> -Decan
1	25	<i>n</i> -Dodecan
0	25	<i>n</i> -Tetradecan

Tabelle 66: Quellfaktoren von EG18-D_{0.8/0.4} (202)

Quellfaktor	Temperatur [°C]	Lösungsmittel
107	25	THF
177	25	Dichlormethan

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ergebnisse der Hydrierung mit dem unter Schema 15 verwendeten Testsystem nach 60 min mit den in Abbildung 21 dargestellten Hydrierungskatalysatoren	37
Tabelle 2: Dielektrizitätskonstanten (ϵ) einiger Lösungsmittel ^[79]	43
Tabelle 3: Von Sada <i>et al.</i> bei Raumtemperatur bestimmte Quellfaktoren vom Polymer 73 unter Verwendung von $[\text{BArF}_2]^-$ als lipophiles Anion im Vergleich zum Polymer 158 ^[13]	44
Tabelle 4: Basen und Reaktionsbedingungen für die Reaktion von Ligand 91 und Borsäuretriisopropylester in Toluol (Umsatz nach $^1\text{H-NMR}$)	59
Tabelle 5: Umsetzung der Borsäure 92 mit unterschiedlichen Basen	60
Tabelle 6: Umsetzung der Borsäure 77 mit unterschiedlichen Basen	60
Tabelle 7: Vergleich der unterschiedlichen Synthesemethoden des Biphenols 10	66
Tabelle 8: Preise von ausgewählten lipophilen Salzen (Stand März 2009) ^[45]	70
Tabelle 9: Leitfähigkeitsmessungen einer gesättigten $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74-Lösung; a: Lösungsmittel ohne $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74; b: Referenzmessung einer gesättigten Biphenol 10-Lösung.....	75
Tabelle 10: THF-Eliminierung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Die Zeitangaben sind fortlaufend und der THF-Gehalt bei einem Ansatz durch NMR-Spektroskopie bestimmt	78
Tabelle 11: Hydrierung mit 1 mol% Katalysator a-c. Reaktionsbedingungen: RT, 1 atm. H_2 , CH_2Cl_2 , Umdrehungszahl: 1200 min^{-1}	93
Tabelle 12: THF-Eliminierung in Abhängigkeit von Temperatur und Druck (Die Zeitangaben sind fortlaufend und der THF-Gehalt bei einem Ansatz durch NMR-Spektroskopisch bestimmt	97
Tabelle 13: Der Vergleich zwischen Altebat 1 ⁻ und Bortebat 2 ⁻	101
Tabelle 14: Quellfaktoren unterschiedlicher Lösungsmittel; 48 Stunden Quellzeit bei 30 °C	113
Tabelle 15: Quelleigenschaften in Zweiphasensystemen	115
Tabelle 16: Quelleigenschaften in homogenen Lösungsmittelgemischen.....	116
Tabelle 17: Minimale Quelltemperatur.....	117
Tabelle 18: Einfluss der Monomerkonzentration.....	120
Tabelle 19: Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Quellfaktoren bei 0,8% Vernetzer und einer Monomerkonzentration von 2,0 mol/L	121
Tabelle 20: Quellfaktoren unterschiedlicher Polymere bei 25 °C mit <i>n</i> -Alkanen.....	122
Tabelle 21: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74 in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung mit einem 100-fachen Überschuss NaOH.....	155
Tabelle 22: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74 in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung	155
Tabelle 23: Hydrolyse von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74 in einer THF/ D_2O -1:1-Lösung mit einem 1 Äquivalent Trifluoressigsäure (Blindprobe ohne TFA).....	156

Tabelle 24: Hydrolyse von Li(thf) ₄ -Altebat 74 in einer THF/D ₂ O-1:1-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Trifluoressigsäure pro altebathaltigem Molekül.....	156
Tabelle 25: Hydrierung mit 1 mol% Katalysator a-c. Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 1 atm H ₂ , CH ₂ Cl ₂ , Umdrehungszahl (Magnetprüher): 1200 min ⁻¹	212
Tabelle 26: Hydrierung mit 2 mol% Katalysator d. Reaktionsbedingungen: Raumtemperatur, 1 atm H ₂ , CH ₂ Cl ₂ , Umdrehungszahl: 1200 min ⁻¹	212
Tabelle 27: Zusammensetzung synthetisierter NG18-Polymere.....	214
Tabelle 28: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 A-Polymere.....	216
Tabelle 29: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 B-Polymere	216
Tabelle 30: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 C-Polymere	217
Tabelle 31: Zusammensetzung synthetisierter EG-18 D-Polymere.....	217
Tabelle 32: Quellfaktoren von NG18 _{0.8/0.3} (174)	217
Tabelle 33: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} (175)	217
Tabelle 34: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.3} (176)	217
Tabelle 35: Quellfaktoren von NG18 _{1.0/0.1} (177)	218
Tabelle 36: Quellfaktoren von NG18 _{1.2/0.1} (178)	218
Tabelle 37: Quellfaktoren von NG18 _{1.0/0.4} (179)	218
Tabelle 38: Quellfaktoren von NG18 _{1.0/0.4} (179) in Abhängigkeit von der Quelltemperatur	219
Tabelle 39: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} I (180).....	219
Tabelle 40: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} II (181)	219
Tabelle 41: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} III (182)	219
Tabelle 42: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} IV (183)	220
Tabelle 43: Quellfaktoren von NG18 _{0.9/0.1} V (184)	220
Tabelle 44: Quellfaktoren von NG18 _{1.0/0.2} (185)	220
Tabelle 45: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.4} (187).....	221
Tabelle 46: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.4} (187) in Abhängigkeit von der Quelltemperatur	221
Tabelle 47: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.4} (187) in Abhängigkeit von der Quellzeit	222
Tabelle 48: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.3} (188).....	222
Tabelle 49: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.3} (188) in Abhängigkeit von der Quelltemperatur	223
Tabelle 50: Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.2} (189).....	223
Tabelle 51: Quellfaktoren von EG18-A _{0.8/0.1} (190).....	224
Tabelle 52: Quellfaktoren von EG18-A _{0.8/0.3} (191).....	224
Tabelle 53: Quellfaktoren von EG18-B _{1.1/0.1} (192).....	224
Tabelle 54: Quellfaktoren von EG18-B _{1.0/0.1} (193).....	224
Tabelle 55: Quellfaktoren von EG18-B _{0.9/0.1} (194).....	224

Tabellenverzeichnis	230
Tabelle 56: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.1} (195).....	224
Tabelle 57: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.1} (195).....	225
Tabelle 58: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.2} (196).....	225
Tabelle 59: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.3} (197).....	225
Tabelle 60: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.3} (197).....	226
Tabelle 61: Quellfaktoren von EG18-B _{0.8/0.4} (198).....	226
Tabelle 62: Quellfaktoren von EG18-C _{1.1/0.1} (199).....	226
Tabelle 63: Quellfaktoren von EG18-C _{0.8/0.3} (200).....	226
Tabelle 64: Quellfaktoren von EG18-D _{0.8/0.3} (201)	226
Tabelle 65: Quellfaktoren von EG18-D _{0.8/0.3} (201)	227
Tabelle 66: Quellfaktoren von EG18-D _{0.8/0.4} (202)	227

11 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Das Altebat-Anion 1^- (links) und das Bortebat-Anion 2^- (rechts)	13
Abbildung 2: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)dimethylsulfidaltebats 124	15
Abbildung 3: EG18- $A_{1.0/0.4}$: Vor der Quellung in Diesel; rechts: in Diesel gequollen (Der Quellfaktor ist hier 33)	15
Abbildung 4: Von Krossing <i>et al.</i> isolierter Silber-Ethen-Komplex	17
Abbildung 5: Der von Pfaltz <i>et al.</i> verwendete IrPHOX-Hydrierungskatalysator mit $[BARF_{24}]^-$ als schwach koordinierendes Anion	17
Abbildung 6: Verwendungsbeispiele für superabsorbierende Polymere	18
Abbildung 7: Zwei angestrebte Anionengrundstrukturen: Boratanionen auf Weinsäurederivatbasis (links) und Anionen der dritten Hauptgruppe auf Biphenylbasis.....	19
Abbildung 8: Grundstruktur eines superabsorbierenden Polymers für unpolare Lösungsmittel.....	20
Abbildung 9: Strukturen des closo-Dodecaborats $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ und des closo-Monocarborats $[CB_{11}H_{12}]^-$	23
Abbildung 10: Carborate von Michl <i>et al.</i>	23
Abbildung 11: Struktur des perfluorierten $[BARF_{20}]^-$	25
Abbildung 12: Struktur des kommerziell erhältlichen $[BARF_{24}]^-$	25
Abbildung 13: Das von Krossing <i>et al.</i> synthetisierte $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$	27
Abbildung 14: Beispiel für eine Ionische Flüssigkeit	29
Abbildung 15: Ein Elektrolytgel von Sada <i>et al.</i> vor der Quellung in THF (links) und.....	29
Abbildung 16: Das von Arai <i>et al.</i> ^[59] synthetisierte Aluminat ((S)-ALB) mit 2 Molekülen BINOL als Liganden	32
Abbildung 17: Das TRISPHAT-Anion 45^-	32
Abbildung 18: Von Deelman <i>et al.</i> synthetisiertes lipophiles Anion 49^-	34
Abbildung 19: Crabtree Katalysator und die von Pfaltz <i>et al.</i> entwickelte IrPHOX-Katalysatoren	36
Abbildung 20: Mechanismus der Iridiumkatalysierten asymmetrischen Hydrierung ^[77]	36
Abbildung 21: Von Pfaltz <i>et al.</i> in kinetischen Studien untersuchte Systeme ^[10]	37
Abbildung 22: Aktivitätsreihe der Anionen	38
Abbildung 23: Von Sada <i>et al.</i> synthetisierter Superabsorber für unpolare Lösungsmittel	41
Abbildung 24: Quellverhalten der lipophilen nicht-ionischen Gele und der Elektrolytgele (Graphik der Quelle entnommen) ^[54]	42
Abbildung 25: Links das Altebat-Anion 1^- in S_4 -Konfiguration; Rechts das Altebat-Anion 78^- in D_2 -Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodeldarstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue.....	48

Abbildung 26: Links das Li(OEt ₂)-Altebat 79 in D ₂ -Konfiguration; Rechts das Li(OEt ₂)-Altebat 80 in S ₄ -Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodellardarstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue.....	49
Abbildung 27: Links das Bortebat-Anion 2 ⁻ in S ₄ -Konfiguration; Rechts das Bortebat-Anion 81 ⁻ in D ₂ -Konfiguration; oben die Lewisformeln; unten die berechneten Strukturen in einer Kalottenmodellardarstellung; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Bor: Grün.....	50
Abbildung 28: Links eine abstrakte Lewisformel vom {Al[OC(CF ₃) ₃] ₄ } ⁻ ; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung ^[85]	52
Abbildung 29: Links eine abstrakte Lewisformel vom Altebat 1 ⁻ ; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung ^[85]	52
Abbildung 30: Oben jeweils die Lewisformel der darunter dargestellten Struktur; Unten die energetisch günstigste Struktur nach Konformationsanalyse mit einem OPLS2005-oder einem modifiziertem mm3-Kraftfeld ^[86]	55
Abbildung 31: Durch Monobromborandimethylsulfid hergestellte Borsäure 77und 92.....	59
Abbildung 32: Vorläufersysteme zur Synthese von lipophilen Salzen.....	62
Abbildung 33: Weitere mögliche Anionen.....	63
Abbildung 34: Mögliche Ionische Flüssigkeit.....	63
Abbildung 35: Das Altebat-Anion 1 ⁻	64
Abbildung 36: Röntgenstruktur des Biphenols 10.....	67
Abbildung 37: Röntgenstruktur des Li(thf) ₄ -Altebats 74.....	69
Abbildung 38: Hydrolyse von Li(thf) ₄ -Altebat 74 in einer THF/D ₂ O-1:1-Lösung mit ca. 1 Äquivalent Trifluoressigsäure (Blindprobe ohne TFA).....	72
Abbildung 39: Hydrolyse von Li(thf) ₄ -Altebat 74 in einer THF/D ₂ O-1:1-Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration der Trifluoressigsäure pro Altebat 1 ⁻	72
Abbildung 40: Hydrolyse von Li(thf) ₄ -Altebat 74 in einer THF/D ₂ O-1:1 -Lösung mit einem 100-fachen Überschuss NaOH ^[91]	73
Abbildung: 41 Hydrolyse von Li(thf) ₄ -Altebat 74 in einer THF/D ₂ O-1:1-Lösung.....	74
Abbildung 42: Röntgenstruktur des Li(Et ₂ O) ₁ -Altebat 79.....	76
Abbildung 43: Röntgenstruktur des 1,3-Bis(2,4,6,-trimethylphenyl)imidazoliniumaltebats.....	80
Abbildung 44: Röntgenstruktur des 1,3-Bis(2,6diisopropylphenyl)imidazoliniumaltebats.....	80
Abbildung 45: Röntgenstruktur des 1,3-Propandiyl-1,3-bis(2,6-dimethylphenyl)imidazoliniumaltebatchlorids.....	81
Abbildung 46: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphoniumaltebats.....	83

Abbildung 47: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Altebatsäure 204.....	85
Abbildung 48: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)dimethylsulfidaltebat 124	87
Abbildung 49: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse der Verbindung 203.....	90
Abbildung 50: Kation der Verbindung 203	90
Abbildung 51: Links, der in dieser Arbeit verwendete Ligand, rechts der von Pfaltz <i>et al</i> verwendete Ligand	91
Abbildung 52: Struktur des Bortebat-Anions 2^-	95
Abbildung 53: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebats 129	96
Abbildung 54: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des $\text{Na}(\text{thf})_6$ -Bortebats 130	98
Abbildung 55: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Tetraphenylphosphoniumbortebats 132.....	99
Abbildung 56: Mögliches superabsorbierendes Polymer auf Bortebat 2^- -Basis	102
Abbildung 57: Geplantes Bortebat-Salz 208	102
Abbildung 58: Allgemeine Struktur eines altebathaltigen superabsorbierenden Polymers.....	103
Abbildung 59: Allgemeine Vorgehensweise zur Ermittlung von Quellfaktoren.....	109
Abbildung 60: Exemplarische Bilder vor und nach dem Quellvorgang (hier in 1,2-Dichlorethan)	110
Abbildung 61: Polymer 187 nach einer Quellung in einer Dichlormethanlösung von Rhodamin B und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels.....	112
Abbildung 62: Vergleichende graphische Darstellung der Quellfaktoren von EG18-A _{1.0/0.4} (blau)	114
Abbildung 63: Quellfaktoren des NG18 _{1.0/0.4} (179) in Abhängigkeit von der Temperatur	117
Abbildung 64: Quellfaktoren des EG18-A _{1.0/0.4} (187) in Abhängigkeit von der Temperatur.....	118
Abbildung 65: Polymere anhand derer der Einfluss der Vernetzerkonzentration untersucht wurden	118
Abbildung 66: Einfluss der Vernetzerkonzentration auf den Quellfaktor.....	119
Abbildung 67: Quellfaktoren in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration	120
Abbildung 68: Superabsorber basierend auf unterschiedliche Kationen	121
Abbildung 69: Quellfaktoren in Abhängigkeit von unterschiedlichen Kationen bei 0,8% Vernetzer und einer Monomerkonzentration von 2,0 mol/L	122
Abbildung 70: Einfluss der unterschiedlichen Kationen auf die Quellung in n-Alkanen bei 25 °C.....	123
Abbildung 71: Quellung bei 30 °C in Abhängigkeit von der Zeit	124
Abbildung 72: EG18-A _{1.0/0.4} in Diesel gequollen (Der Quellfaktor ist hier 29)	125
Abbildung 73: Links: Vergrößertes Polymer 187 nach einer Quellung in einer Dichlormethanlösung von Rhodamin B und anschließendem Verdampfen des Lösungsmittels; rechts: Nach mehrmaligen Quellen in einer reinen Dichlormethanlösung	128

Abbildung 74: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid 91	257
Abbildung 75: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid 91	257
Abbildung 76: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von <i>N,N'</i> -dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid 92.....	258
Abbildung 77: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von <i>N,N'</i> -dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid 92.....	258
Abbildung 78: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von <i>N,N'</i> -dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid 92.....	259
Abbildung 79: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 167	259
Abbildung 80: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 167	260
Abbildung 81: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 167	260
Abbildung 82: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 97.....	261
Abbildung 83: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 97.....	261
Abbildung 84: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 97.....	262
Abbildung 85: ^1H -NMR: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 99.....	262
Abbildung 86: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 99.....	263
Abbildung 87: ^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 99	263
Abbildung 88: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 168.....	264
Abbildung 89: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 168.....	264
Abbildung 90: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 168.....	265

Abbildung 91: $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 169	265
Abbildung 92: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 169	266
Abbildung 93: $^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 169	266
Abbildung 94: $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 96	267
Abbildung 95: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 96	267
Abbildung 96: $^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 96	268
Abbildung 97: $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 98	268
Abbildung 98: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 98	269
Abbildung 99: $^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 98	269
Abbildung 100: $^1\text{H-NMR}$: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 95	270
Abbildung 101: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 95	270
Abbildung 102: $^{11}\text{B-NMR}$: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat 95	271
Abbildung 103: $^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diol 10	271
Abbildung 104: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diol 10	272
Abbildung 105: $^1\text{H-NMR}$: (d_6 -Aceton, 300.13 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74	272
Abbildung 106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat 74	273
Abbildung 107: $^1\text{H-NMR}$: (d_6 -Aceton, 250.13 MHz, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat 116	273
Abbildung 108: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 62.90 MHz, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat 116	274
Abbildung 109: $^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_{0,4}$ -Altebat 117	274
Abbildung 110: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_{0,4}$ -Altebat 117	275

Abbildung 111: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat 119	275
Abbildung 112: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat 119	276
Abbildung 113: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumaltebat 118	276
Abbildung 114: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumaltebat 118	277
Abbildung 115: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tritylaltebat 122	277
Abbildung 116: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tritylaltebat 122.....	278
Abbildung 117: ^1H -NMR: (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz, 25 °C) von 4,4',4''-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methylumaltebat 123	278
Abbildung 118: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.76 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 4,4',4''-Tris(4- <i>tert</i> -butylphenyl)methylumaltebat 123	279
Abbildung 119: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetrabutylammoniumaltebat 120	279
Abbildung 120: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetrabutylammoniumaltebat 120	280
Abbildung 121: ^1H -NMR: (500.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Borteat 129	280
Abbildung 122: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Borteat 129.....	281
Abbildung 123: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 64.14 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Borteat 129.....	281
Abbildung 124: ^1H -NMR: (199.92 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Borteat 130	282
Abbildung 125: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (50.27 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Borteat 130	282
Abbildung 126: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Borteat 130.....	283
Abbildung 127: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_{<1}$ -Borteat 131	283
Abbildung 128: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumaltebat 121	284
Abbildung 129: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumaltebat 121	284
Abbildung 130: ^{31}P NMR (101.26 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumaltebat 121.....	285
Abbildung 131: ^1H -NMR: (500.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumborteat 132 .	285
Abbildung 132: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumborteat 132	286
Abbildung 133: ^{31}P -NMR: (202.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumborteat 132	286
Abbildung 134: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumborteat 132	287
Abbildung 135 ^1H -NMR: (250.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat 125	287

Abbildung 136: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.48 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)altebat 125	288
Abbildung 137: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat 124	288
Abbildung 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat 124	289
Abbildung 139: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]altebat 127	289
Abbildung 140: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]altebat 127	290
Abbildung 141: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]tetrafluoroborat 171	290
Abbildung 142: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(diphenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]tetrafluoroborat 171	291
Abbildung 143: ^1H -NMR: (d_6 -Aceton, 300.19 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat 79	291
Abbildung 144: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 75.48 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat 79	292
Abbildung 145: ^1H -NMR: (300.19 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumbortebat 133	292
Abbildung 146: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumbortebat 133	293
Abbildung 147: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) <i>N</i> -(3-Hydroxypropyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid 143	293
Abbildung 148: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) <i>N</i> -(3-Hydroxypropyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid 143	294
Abbildung 149: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid 147	294
Abbildung 150: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid 147	295
Abbildung 151: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumaltebat 151	295
Abbildung 152: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumaltebat 151	296
Abbildung 153: ^1H -NMR: (300.13 MHz, D_2O , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumbromid 143	296

Abbildung 154: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, D_2O , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumbromid 143.....	297
Abbildung 155: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 144	297
Abbildung 156: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 144	298
Abbildung 157: ^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 145	298
Abbildung 158: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 145	299
Abbildung 159: ^1H -NMR: (300.19 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazoliumbromid 146	299
Abbildung 160: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazoliumbromid 146	300
Abbildung 161: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 148	300
Abbildung 162: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 148	301
Abbildung 163: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 149	301
Abbildung 164: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 149	302
Abbildung 165: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 150	302
Abbildung 166: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.46 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 150	303
Abbildung 167: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumaltebat 152.....	303
Abbildung 168: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumaltebat 152.....	304
Abbildung 169: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumaltebat 153.....	304
Abbildung 170: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von <i>N</i> -3-Acryloyloxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumaltebat 153.....	305

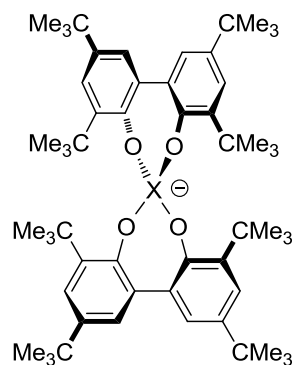
Abbildung 171: $^1\text{H-NMR}$: (300.19 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl]-imidazoliumaltebat 154.....	305
Abbildung 172: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl]-imidazoliumaltebat 154.....	306
Abbildung 173: $^1\text{H-NMR}$: (300.51 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -bis-6,6'-(propan-2,2-diyl)bis(2,4-di- <i>tert</i> -butylphenolat)aluminat(III) 208.....	306
Abbildung 174: IR-Spektrum von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid 91	307
Abbildung 175: IR-Spektrum von (2 <i>R</i> ,3 <i>R</i>)- <i>N,N'</i> -Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid 76	307
Abbildung 176: IR-Spektrum von <i>N,N'</i> -dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid 92	308
Abbildung 177: IR-Spektrum von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 167.....	308
Abbildung 178: IR-Spektrum von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 97.....	309
Abbildung 179: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 99.....	309
Abbildung 180: IR-Spektrum von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dibutylbutandiamidato]borat 168.....	310
Abbildung 181: IR-Spektrum von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 169	310
Abbildung 182: IR-Spektrum von Silber-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 96.....	311
Abbildung 183: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 98.....	311
Abbildung 184: IR-Spektrum von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- <i>N,N'</i> -dioctadecylbutandiamidato]borat 95	312
Abbildung 185: IR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetra- <i>tert</i> -butylbiphenyl-2,2'-diol 10.....	312
Abbildung 186: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat 116.....	313
Abbildung 187: IR-Spektrum von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat 124	313
Abbildung 188: IR-Spektrum von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4 <i>S</i>)-2-[(2(di-phenylphosphino)phenyl]-4,5-dihydro-4- <i>tert</i> -butyl-oxazol]iridium(I)]altebat 127	314
Abbildung 189: IR-Spektrum von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -bortebat 129	314
Abbildung 190: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -bortebat 130	315
Abbildung 191: IR-Spektrum von <i>N</i> -(3-Hydroxypropyl)- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -hexyl)ammoniumbromid 143 ...	315

Abbildung 192: IR-Spektrum von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumbromid 147 .	316
Abbildung 193: IR-Spektrum von <i>N</i> -(3-(Acryloyloxy)propyl)- <i>N,N,N</i> -trihexylammoniumaltebat 151 .	316
Abbildung 194: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 144	317
Abbildung 195: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -triethylammoniumbromid 142	317
Abbildung 196: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Acryloyloxy- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumbromid 148	318
Abbildung 197: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Acryloyloxy- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -octyl)ammoniumaltebat 152.....	318
Abbildung 198: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Hydroxypropyl- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 145 .	319
Abbildung 199: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Acryloyloxy- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumbromid 149	319
Abbildung 200: IR-Spektrum von <i>N</i> -3-Acryloyloxy- <i>N,N,N</i> -tri(<i>n</i> -dodecyl)ammoniumaltebat 153.....	320
Abbildung 201: IR-Spektrum von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazoliumbromid 146.....	320
Abbildung 202: IR-Spektrum von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazolium- bromid 150	321
Abbildung 203: IR-Spektrum von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(<i>iso</i> -propyl)phenyl)imidazolium- altebat 154	321
Abbildung 204: IR-Spektrum von Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumbortebat 133	322
Abbildung 205: IR-Spektrum von Tetraphenylphosphoniumbortebat 132	322
Abbildung 206: IR-Spektrum von Tetraphenylphosphoniumaltebat 121	323
Abbildung 207: IR-Spektren von Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumaltebat 120	323
Abbildung 208: IR-Spektrum von Li(thf) ₄ -Altebat 74.....	324
Abbildung 209: IR-Spektrum von Li(Et ₂ O) ₁ -Altebat 79	324
Abbildung 210: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat 119.....	325
Abbildung 211: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumaltebat 118.....	325
Abbildung 212: IR-Spektrum von Na(thf) _{<1} -Bortebat 131	326
Abbildung 213: IR-Spektrum von Na(thf) _{<1} -Altebat 117	326
Abbildung 214: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 10; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot	331
Abbildung 215: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 74; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, Li: Deep Pink	332
Abbildung 216: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 79; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, Li: Deep Pink	333

Abbildung 217: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von der Altebatsäure 204; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue	335
Abbildung 218: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 121; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, P: Orange	336
Abbildung 219: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 118; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau	337
Abbildung 220: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 119; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau	338
Abbildung 221: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 203; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb	339
Abbildung 222: Kation der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 203; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb	339
Abbildung 223: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 124; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb, Au: Old Gold.....	341
Abbildung 224: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 205; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, Cl: Aquamarin	342
Abbildung 225: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 129; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, Li: Deep Pink.....	343
Abbildung 226: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 130; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, Na: Orange	344
Abbildung 227: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 132; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, P: Orange	345

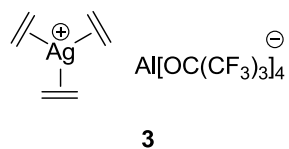
- Abbildung 228: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[\text{BArF}_{24}]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partiaalladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung ^[85] 346
- Abbildung 229: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[\text{BArF}_{20}]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partiaalladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung 346
- Abbildung 230: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partiaalladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung 347
- Abbildung 231: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partiaalladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung 347

12 Strukturenverzeichnis

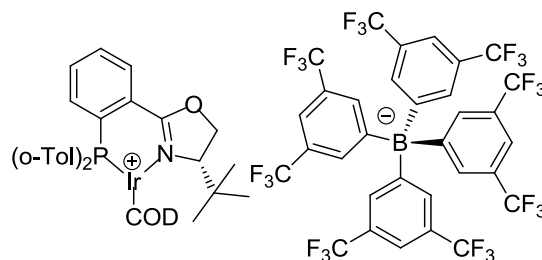


1*: X = Al

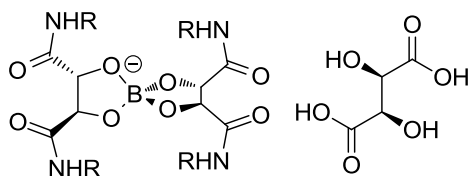
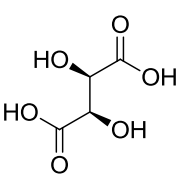
2*: X = B



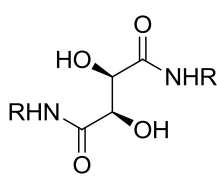
3



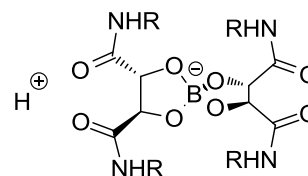
4

5⁻

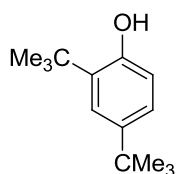
6



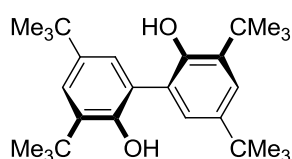
7



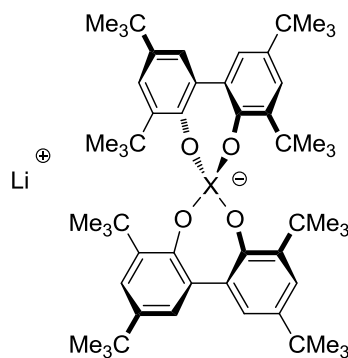
8



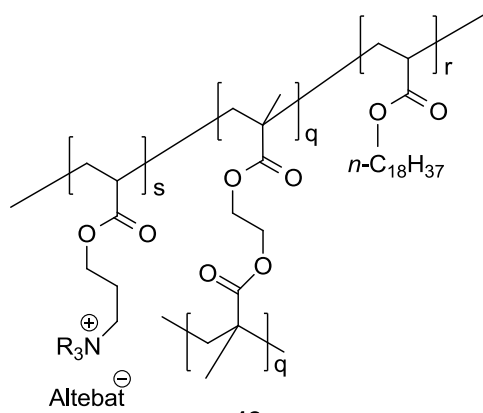
9



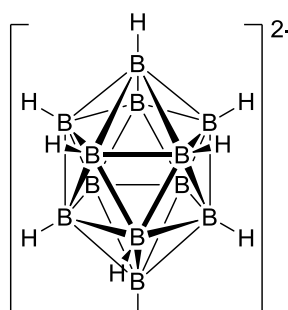
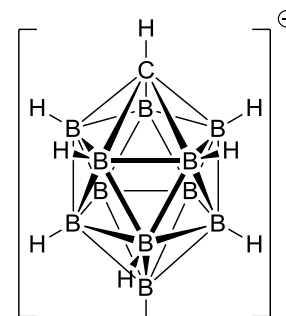
10

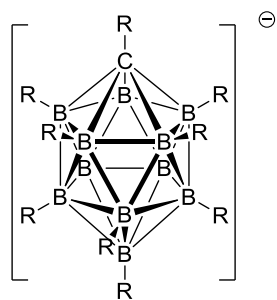


11



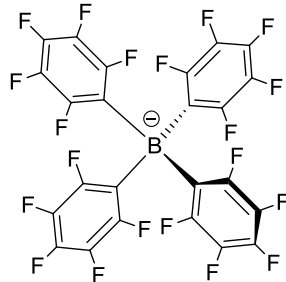
12

[B₁₂H₁₂]²⁻13²⁻[CB₁₁H₁₂]⁻14⁻

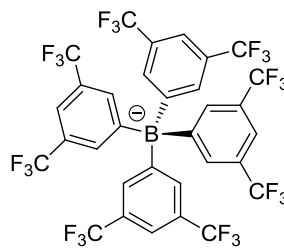


15: R = CH₃

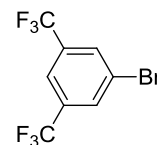
16: R = CF₃



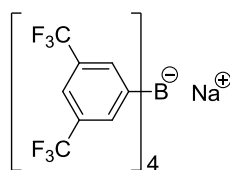
17



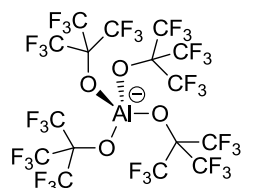
18



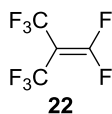
19



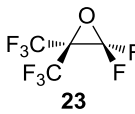
20



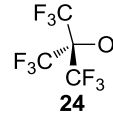
21



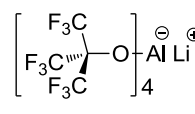
22



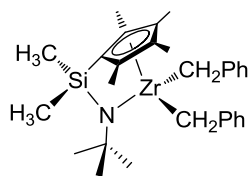
23



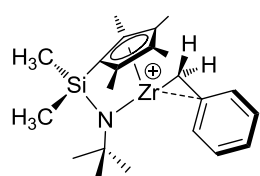
24



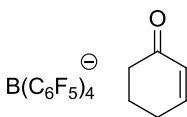
25



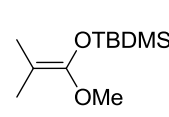
26



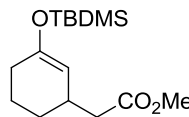
27



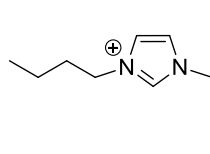
28



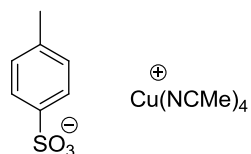
29



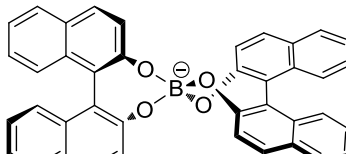
30



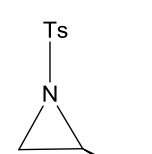
31



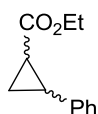
Cu(NCMe)₄⁺



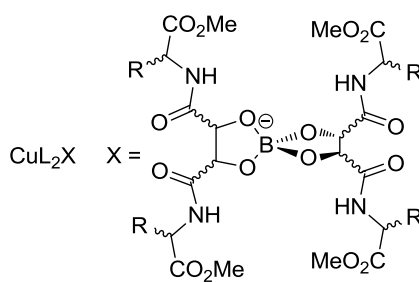
32



33

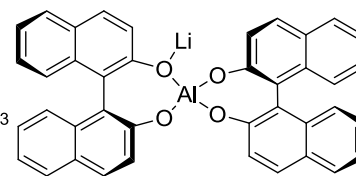


34

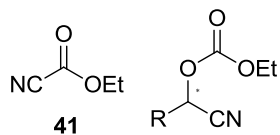


35-39

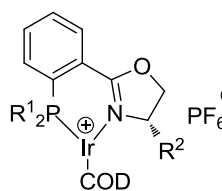
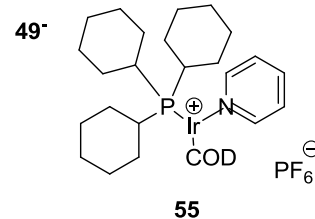
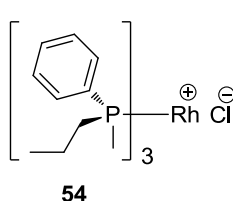
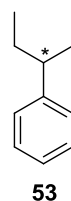
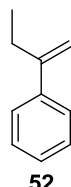
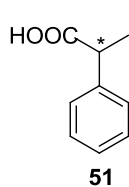
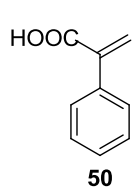
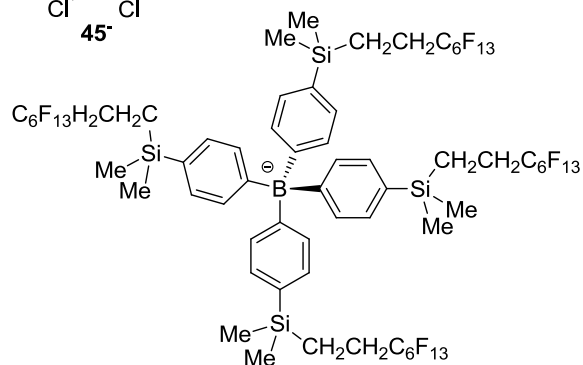
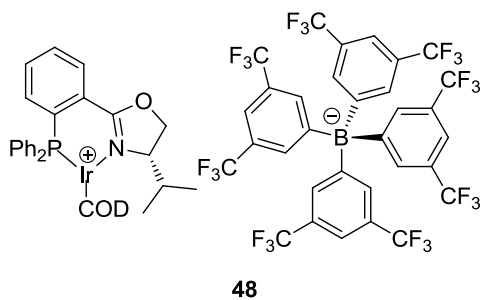
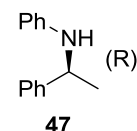
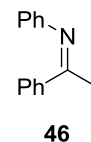
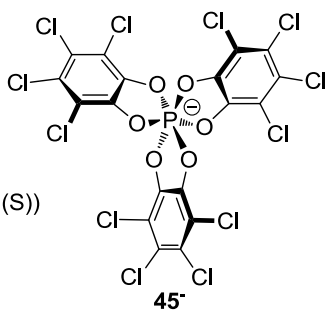
R = Ph
C(CH₃)₃
CH(CH₃)₂
CH₂Ph
(CH₂)₂CO₂CH₃
L = MeCN



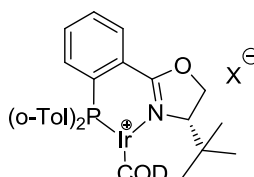
40



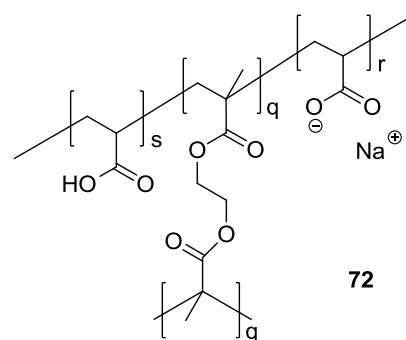
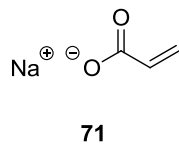
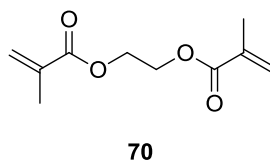
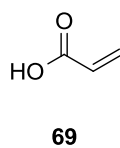
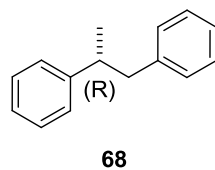
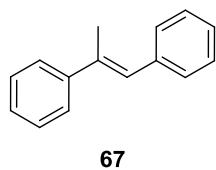
42: R = Ph (99%, 90%ee (S))
43: R = *o*-OMeC₆H₄ (96%, 95%ee (S))
44: R = *n*-C₅H₁₀ (95%, 81%ee (S))

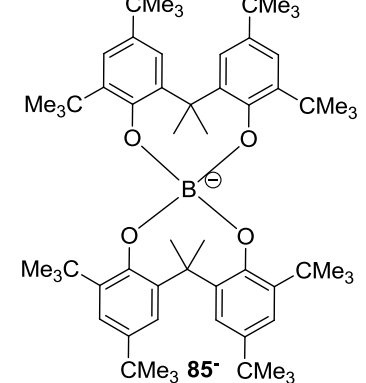
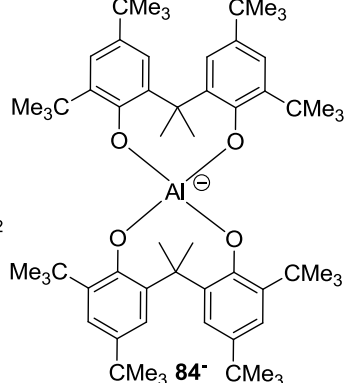
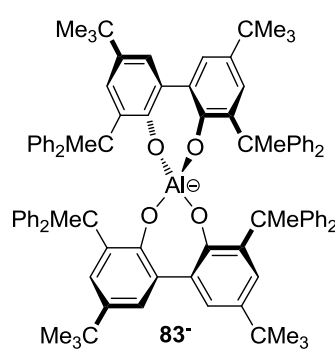
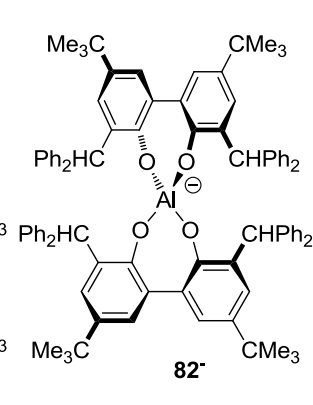
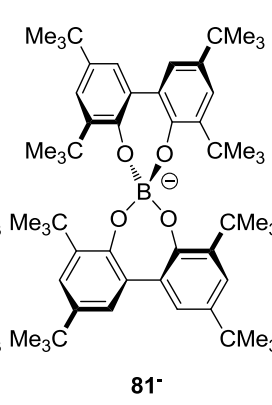
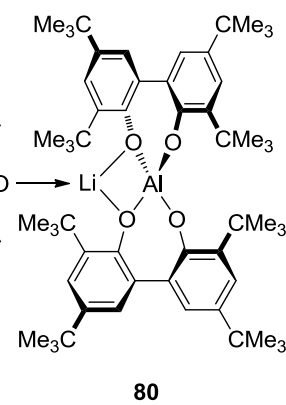
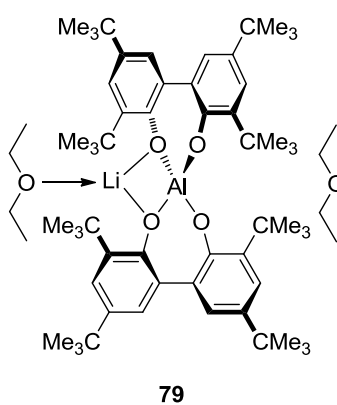
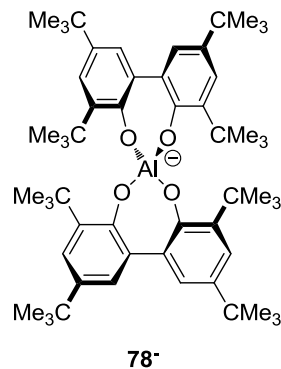
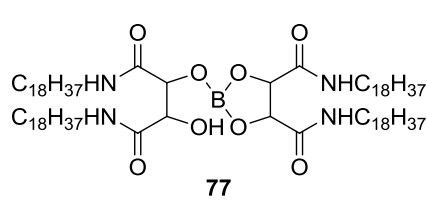
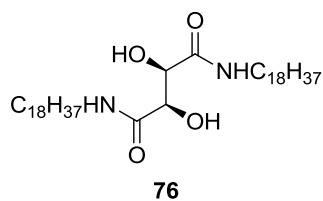
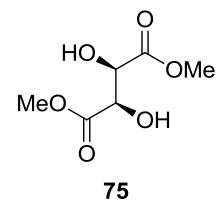
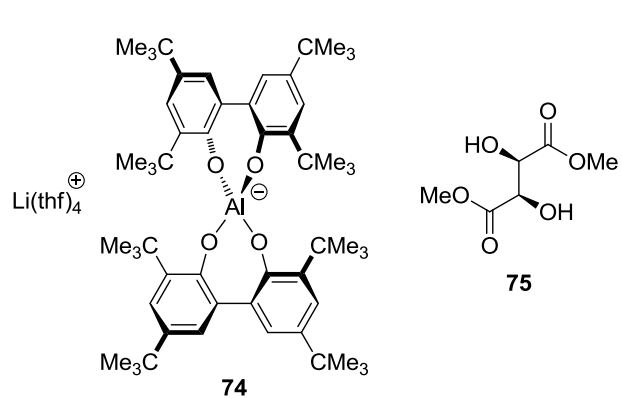
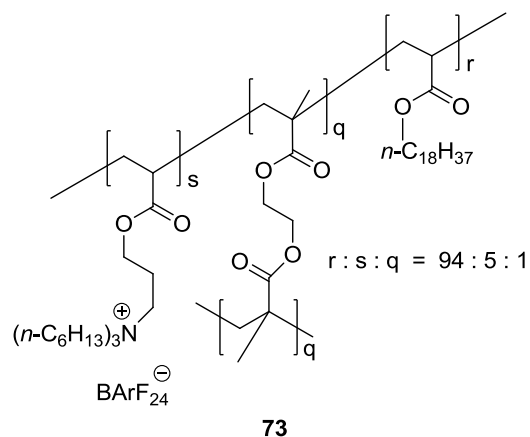


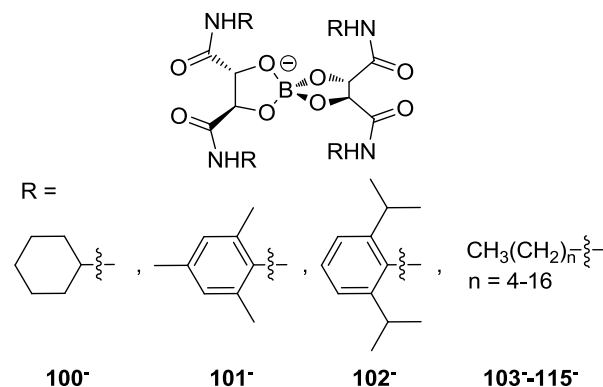
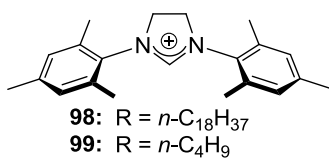
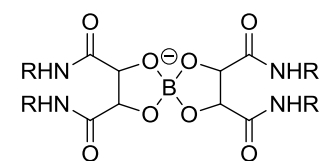
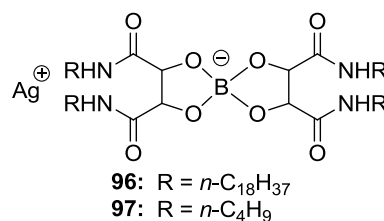
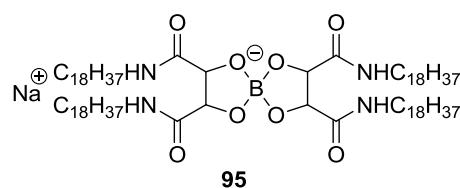
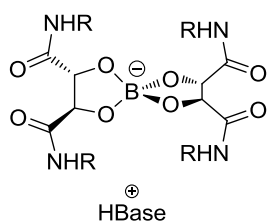
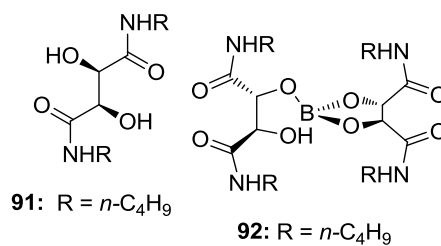
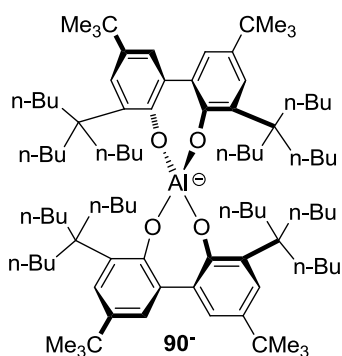
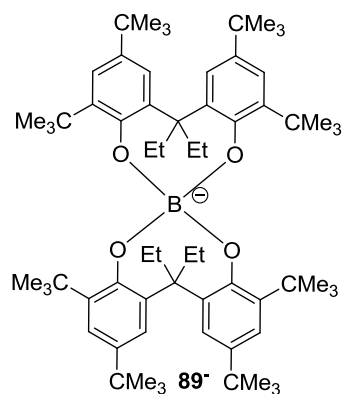
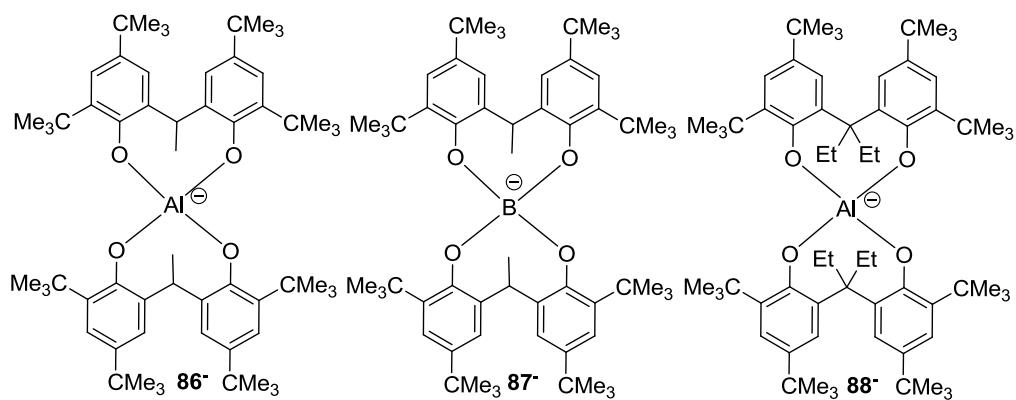
56: R¹ = Ph; R² = *i*Pr
57: R¹ = *o*-Tol; R² = *t*Bu
58: R¹ = Ph; R² = *i*Pr
59: R¹ = *o*-Tol; R² = *t*Bu
60: R¹ = Ph; R² = CH₂^tBu

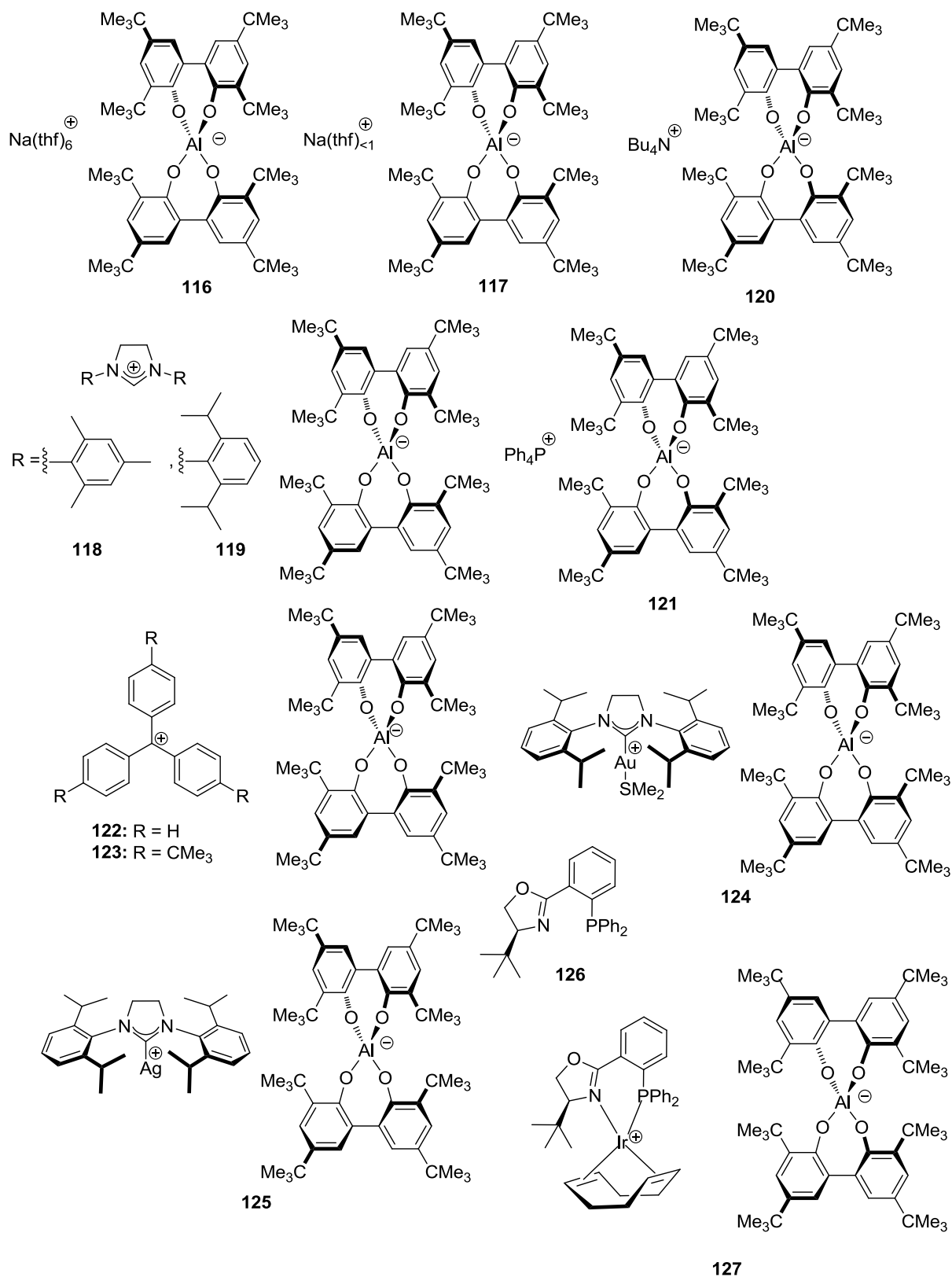


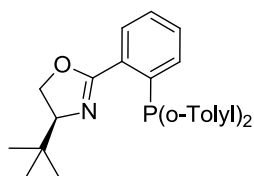
61: X = PF₆⁻;
62: X = BF₄⁻;
63: X = CF₃SO₃⁻;
64: X = [BArF₂₄]⁻;
65: X = [BArF₂₀]⁻;
66: X = {Al[OC(CF₃)₃]₄}⁻



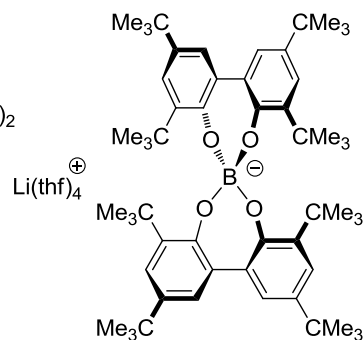




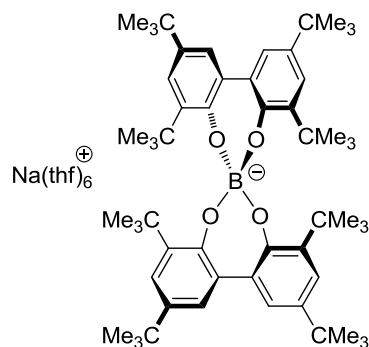




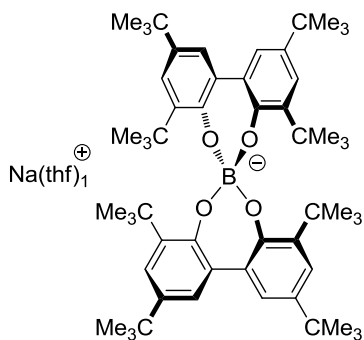
128



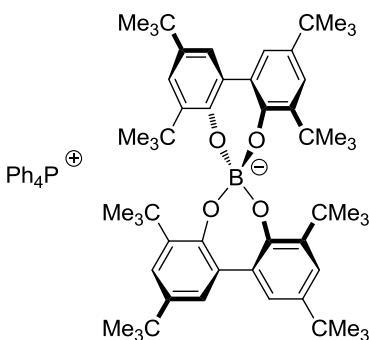
129



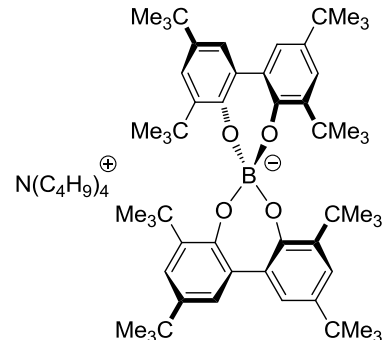
130



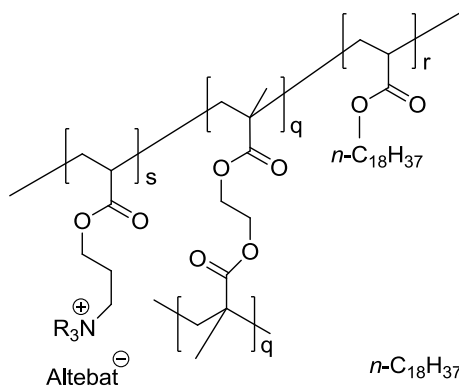
131



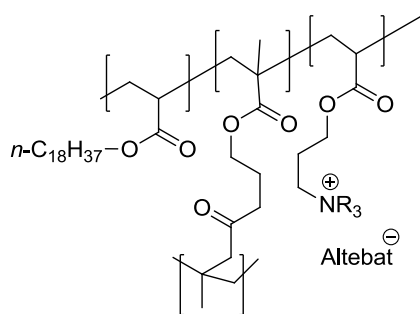
132



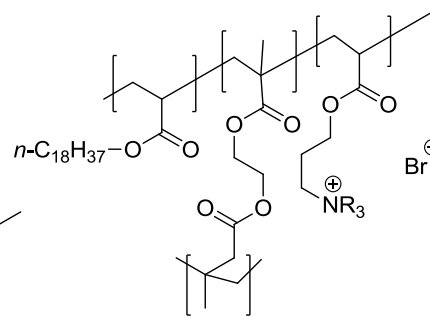
133



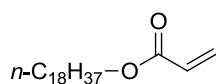
134



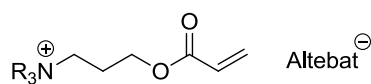
139



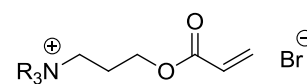
138



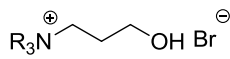
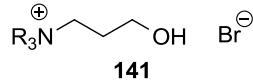
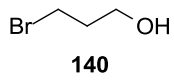
137



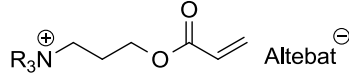
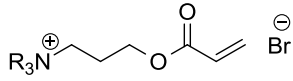
136



135

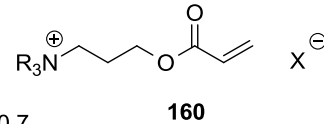
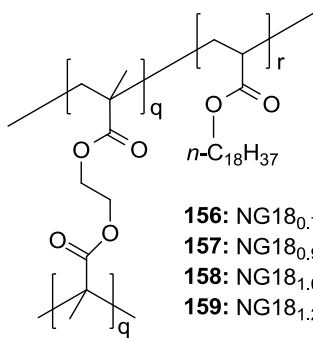
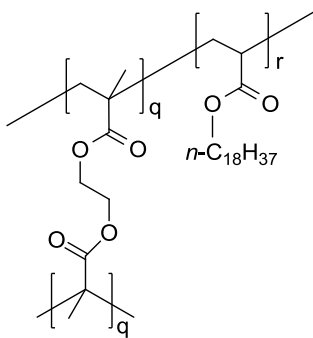


- 142:** R = Ethyl
- 143:** R = n-Hexyl
- 144:** R = n-Octyl
- 145:** R = n-Dodecyl
- 146:** NR₃ = (2,6-Di(iso-propyl)phenyl)imidazol



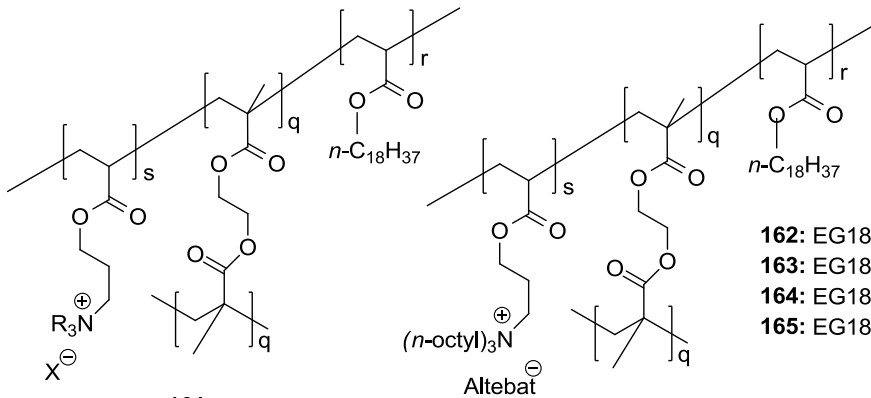
- 147:** 87 % R = n-Hexyl
- 148:** 100 % R = n-Octyl
- 149:** 100 % R = n-Dodecyl
- 150:** 75 % NR₃ = (2,6-Di(iso-propyl)phenyl)imidazol

- 151:** R = n-Hexyl
- 152:** R = n-Octyl
- 153:** R = n-Dodecyl
- 154:** NR₃ = (2,6-Di(iso-propyl)phenyl)imidazol



155

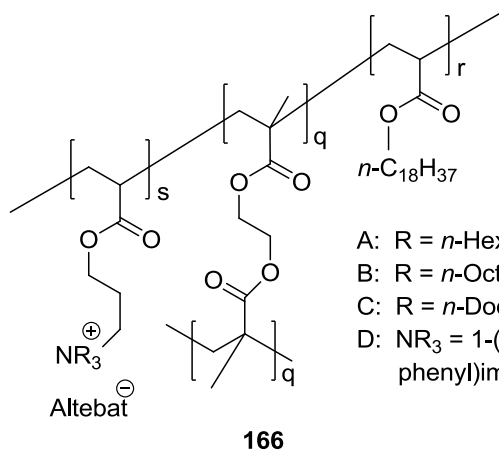
- 156:** NG18_{0,7} r : q = 99 : 0.7
- 157:** NG18_{0,9} r : q = 99 : 0.9
- 158:** NG18_{1,0} r : q = 99 : 1.0
- 159:** NG18_{1,2} r : q = 99 : 1.2



161

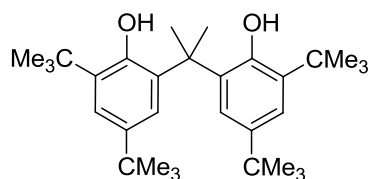
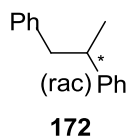
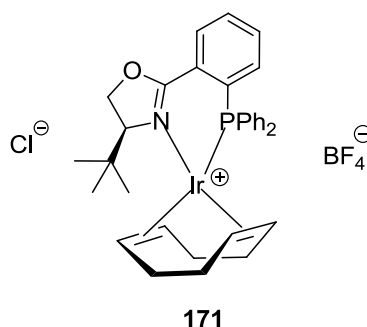
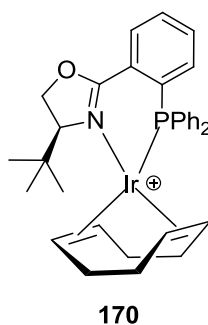
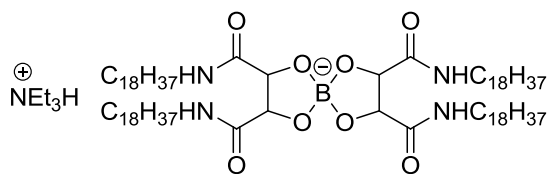
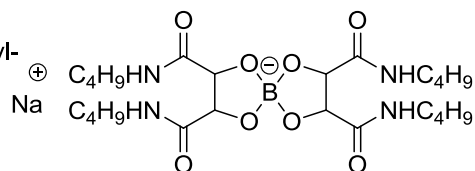
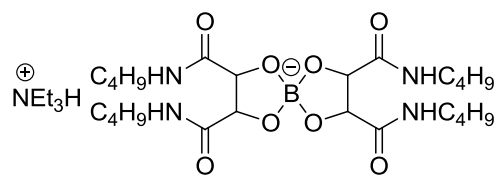
(n-octyl)3N+
Altebat[⊖]

- 162:** EG18-B_{0,8/0,1} r : s : q = 94 : 5 : 0.8
- 163:** EG18-B_{0,9/0,1} r : s : q = 94 : 5 : 0.9
- 164:** EG18-B_{1,0/0,1} r : s : q = 94 : 5 : 1.0
- 165:** EG18-B_{1,1/0,1} r : s : q = 94 : 5 : 1.1



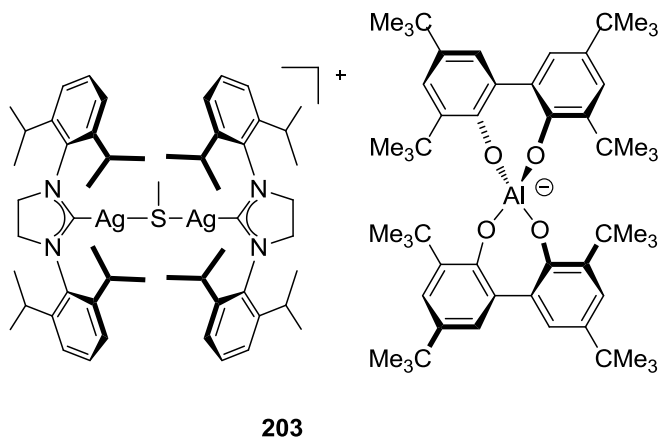
A: R = *n*-Hexyl
 B: R = *n*-Octyl
 C: R = *n*-Dodecyl
 D: NR₃ = 1-(2,6-Diisopropyl-phenyl)imidazol

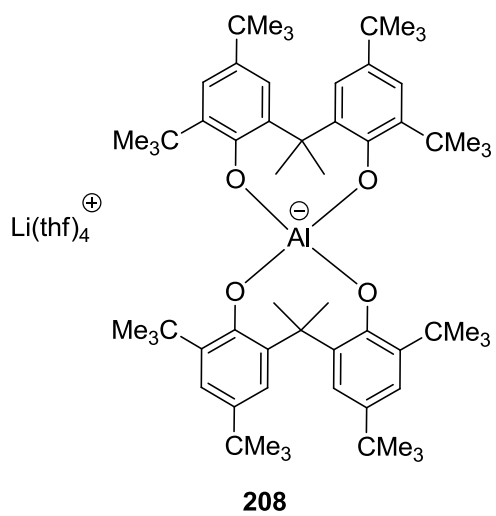
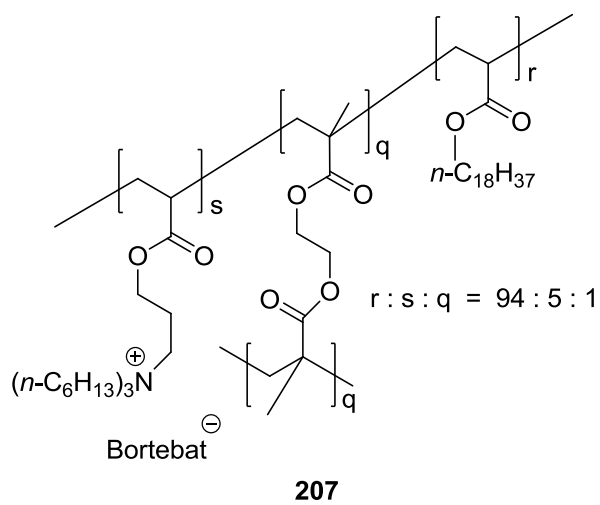
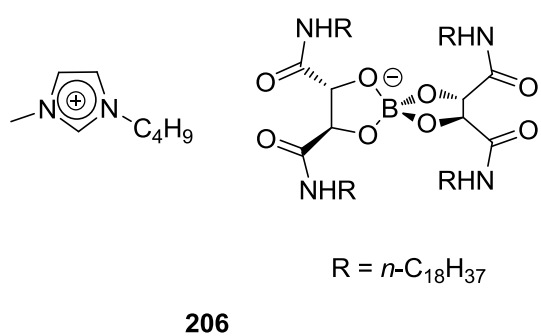
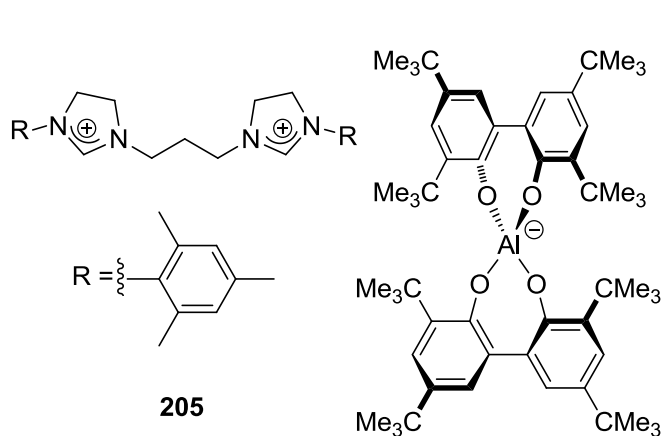
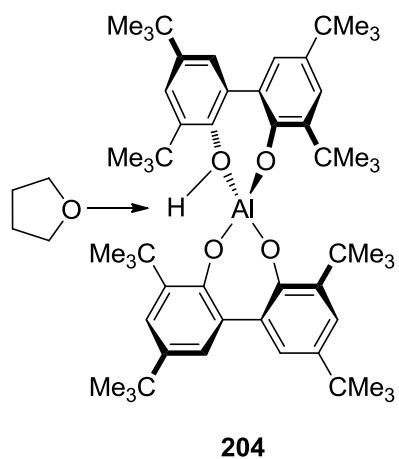
Altebat



- 174: NG18_{0.8/0.3}
- 175: NG18_{0.9/0.1}
- 176: NG18_{0.9/0.3}
- 177: NG18_{1.0/0.1}
- 178: NG18_{1.2/0.1}
- 179: NG18_{1.0/0.4}
- 180: NG18_{0.9/0.1} I
- 181: NG18_{0.9/0.1} II
- 182: NG18_{0.9/0.1} III
- 183: NG18_{0.9/0.1} IV
- 184: NG18_{0.9/0.1} V
- 185: NG18_{1.0/0.2}

- 186: EG18-A_{1.1/0.5}
- 187: EG18-A_{1.0/0.4}
- 188: EG18-A_{1.0/0.3}
- 189: EG18-A_{1.0/0.2}
- 190: EG18-A_{0.8/0.1}
- 191: EG18-A_{0.8/0.3}
- 192: EG18-B_{1.1/0.1}
- 193: EG18-B_{1.0/0.1}
- 194: EG18-B_{0.9/0.1}
- 195: EG18-B_{0.8/0.1}
- 196: EG18-B_{0.8/0.2}
- 197: EG18-B_{0.8/0.3}
- 198: EG18-B_{0.8/0.4}
- 199: EG18-C_{1.1/0.1}
- 200: EG18-C_{0.8/0.3}
- 201: EG18-D_{0.8/0.3}
- 202: EG18-D_{0.8/0.4}





13 Literaturverzeichnis

- [1] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 2116-2142; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43*, 2066-2090.
- [2] L. O. Müller, I. Krossing, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2008**, *634*, 962-966.
- [3] B. F. Straub, M. Wrede, K. Schmid, F. Rominger, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2010**, 1895-1895.
- [4] C. A. Reed, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 133-139.
- [5] a) T. Drews, K. Seppelt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 273-274; b) T. Drews, K. Seppelt, *Angewandte Chemie* **1997**, *109*, 264-266.
- [6] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angewandte Chemie* **2010**, *122*, 3297-3301.
- [7] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rügger, I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 9505-9520.
- [8] A. Vij, W. W. Wilson, V. Vij, F. S. Tham, J. A. Sheehy, K. O. Christe, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 6308-6313.
- [9] C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolskar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101-104.
- [10] S. P. Smidt, N. Zimmermann, M. Studer, A. Pfaltz, *Chemistry – A European Journal* **2004**, *10*, 4685-4693.
- [11] L. Fischer, *Spektrum der Wissenschaft* **2007**, *Nov*, 22-24.
- [12] R. H. Colby, *Nature Materials* **2007**, *6*, 401-402.
- [13] T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, *Nature Materials* **2007**, *6*, 429-433.
- [14] S. A. Scifinder, Stand 29.07.11, **2011**,
- [15] Wikipedia, *Anion*, 29.07.2011, <http://de.wikipedia.org/wiki/Anionen>.
- [16] B. Chiswell, E. J. O'Reilly, *Inorganica Chimica Acta* **1973**, *7*, 707-712.
- [17] M. R. Rosenthal, *Journal of Chemical Education* **1973**, *50*, 331-null.
- [18] a) K. Seppelt, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 1074-1076; b) K. Seppelt, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1025-1027.
- [19] W. Beck, K. Suenkel, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [20] S. V. Ivanov, A. J. Lupinetti, S. M. Miller, O. P. Anderson, K. A. Solntsev, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 6419-6420.
- [21] a) S. J. Roseblade, A. Pfaltz, *Accounts of Chemical Research* **2007**, *40*, 1402-1411; b) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1391-1434.
- [22] a) T. Welton, *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 2071-2084; b) F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 2757-2785; c) P. S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 1315-1317.
- [23] N. J. Patmore, C. Hague, J. H. Cotgreave, M. F. Mahon, C. G. Frost, A. S. Weller, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 2088-2098.
- [24] a) Y. Masaki, *Lithium-Ion Batteries, Science and Technologies*, Springer, New York, **2009**; b) a. K. M. Schmidt, K.-D. Franz, G.-V. Roesenthaler, Germany, **2002**.
- [25] Wikipedia, *Schwach Koordinierende Anionen*, 29.07.2011, http://de.wikipedia.org/wiki/Schwach_koordinierende_Ionen.
- [26] S. H. Strauss, *Chemical Reviews* **1993**, *93*, 927-942.
- [27] J. Plešek, T. Jelinek, S. Hermanek, B. Stibr, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **1986**, *51*, 819-829.
- [28] B. T. King, Z. Janoušek, B. Grüner, M. Trammell, B. C. Noll, J. Michl, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3313-3314.
- [29] a) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angewandte Chemie* **2007**, *119*, 6462-6465; b) T. Küppers, E. Bernhardt, R. Eujen, H. Willner, C. W. Lehmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 6346-6349.
- [30] A. Franken, B. T. King, J. Rudolph, P. Rao, B. C. Noll, J. Michl, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **2001**, *66*, 1238-1249.

- [31] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, M. D. Noirot, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1423-1430.
- [32] H. P. A. Mercier, J. C. P. Sanders, G. J. Schrobilgen, *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116*, 2921-2937.
- [33] D. M. Van Seggen, P. K. Hurlburt, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 3453-3464.
- [34] T. S. Cameron, I. Krossing, J. Passmore, *Inorganic Chemistry* **2001**, *40*, 4488-4490.
- [35] K. Moock, K. Seppelt, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1988**, *561*, 132-138.
- [36] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 4696-4705.
- [37] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2000**, *626*, 560-568.
- [38] A. G. Massey, A. J. Park, *Journal of Organometallic Chemistry* **1964**, *2*, 245-250.
- [39] a) M. Bochmann, *Angewandte Chemie* **1992**, *104*, 1206-1207; b) M. Bochmann, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1992**, *31*, 1181-1182.
- [40] Bochmann, M. J. Sarsfield, *Organometallics* **1998**, *17*, 5908-5912.
- [41] H. Kobayashi, T. Sonoda, H. Iwamoto, M. Yoshimura, *Chem. Lett.* **1981**, *5*, 579-580.
- [42] a) K. Fujiki, M. Kashiwagi, H. Miyamoto, A. Sonoda, J. Ichikawa, H. Kobayashi, T. Sonoda, *Journal of Fluorine Chemistry* **1992**, *57*, 307-321; b) M. Brookhart, B. Grant, A. F. Volpe, *Organometallics* **1992**, *11*, 3920-3922; c) S. R. Bahr, P. Boudjouk, *The Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*, 5545-5547; d) H. Nishida, N. Takada, M. Yoshimura, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, *57*, 2600-2604; e) R. Taube, S. Wache, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *428*, 431-442; f) C. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 11020-11028.
- [43] J. L. Leazer, R. Cvetovich, F.-R. Tsay, U. Dolling, T. Vickery, D. Bachert, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 3695-3698.
- [44] N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579-3581.
- [45] B. F. Straub, M. Wrede, K. Schmid, F. Rominger, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 1907-1911.
- [46] a) Y. Sun, M. V. Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625-1627; b) M. V. Metz, Y. Sun, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2002**, *21*, 3691-3702.
- [47] I. Krossing, *Chemistry – A European Journal* **2001**, *7*, 490-502.
- [48] a) I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie* **2001**, *113*, 4544-4547; b) I. Krossing, I. Raabe, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4406-4409; c) M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 4475-4492.
- [49] a) I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angewandte Chemie* **2003**, *115*, 1569-1572; b) I. Krossing, A. Bihlmeier, I. Raabe, N. Trapp, *Angewandte Chemie International Edition* **2003**, *42*, 1531-1534.
- [50] a) T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, *15*, 3776-3778; b) S. Moss, B. T. King, A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, P. E. Eaton, J. Michl, *Organic Letters* **2001**, *3*, 2375-2377; c) K. Fujiki, S. Ikeda, H. Kobayashi, A. Mori, A. Nagira, J. Nie, T. Sonoda, Y. Yangupolskii, *Chem. Lett.* **2000**, *3*, 62-64; d) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VHC, Weinheim, **2003**.
- [51] J. van den Broeke, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 8085-8087.
- [52] a) H. Weingärtner, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 664-682; b) H. Weingärtner, *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 654-670.
- [53] P. S. Schulz, N. Müller, A. Bösmann, P. Wasserscheid, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 1293-1295.
- [54] T. Ono, T. Sugimoto, S. Shinkai, K. Sada, *Advanced Functional Materials* **2008**, *18*, 3936-3940.
- [55] D. B. Llewellyn, D. Adamson, B. A. Arndtsen, *Organic Letters* **2000**, *2*, 4165-4168.
- [56] D. B. Llewellyn, B. A. Arndtsen, *Organometallics* **2004**, *23*, 2838-2840.
- [57] Wikipedia, *Aluminate*, 01.08.2011, <http://de.wikipedia.org/wiki/Aluminate>.

- [58] Organikum, *Organikum, Vol. 21*, Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [59] a) T. Arai, H. Sasai, K.-i. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angewandte Chemie* **1996**, *108*, 103-105; b) T. Arai, H. Sasai, K.-i. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 104-106.
- [60] S. Gou, J. Wang, X. Liu, W. Wang, F.-X. Chen, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 343-349.
- [61] a) J. Lacour, S. Barchéath, J. J. Jodry, C. Ginglinger, *Tetrahedron Letters* **1998**, *39*, 567-570; b) J. Lacour, me, C. Ginglinger, C. Grivet, G. Bernardinelli, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36*, 608-610.
- [62] Y. Zhang, L. O. Gustafson, E. Y. X. Chen, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 13674-13684.
- [63] a) L. Jia, X. Yang, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **1997**, *16*, 842-857; b) S. Kainz, A. Brinkmann, W. Leitner, A. Pfaltz, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 6421-6429; c) M. J. Burk, S. Feng, M. F. Gross, W. Tumas, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 8277-8278; d) H. Iwamoto, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Tetrahedron Letters* **1983**, *24*, 4703-4706.
- [64] J. van den Broeke, M. Lutz, H. Kooijman, A. L. Spek, B.-J. Deelman, G. van Koten, *Organometallics* **2001**, *20*, 2114-2117.
- [65] a) R. Noyori, *Angewandte Chemie* **2002**, *114*, 2108-2123; b) R. Noyori, *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [66] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chemical Communications (London)* **1968**, 1445-1446.
- [67] a) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1968**, *7*, 942-942; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angewandte Chemie* **1968**, *80*, 1034-1035; c) L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Letters* **1968**, *9*, 4023-4026.
- [68] a) H. B. Kagan, N. Langlois, T. Phat Dang, *Journal of Organometallic Chemistry* **1975**, *90*, 353-365; b) H. B. Kagan, P. Dang Tuan, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 6429-6433; c) T. P. Dang, H. B. Kagan, *Journal of the Chemical Society D: Chemical Communications* **1971**, 481-481.
- [69] H. Kumobayashi, T. Miura, N. Sayo, T. Saito, X. Zhang, *Synlett* **2001**, *2001*, 1055,1064.
- [70] a) E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1979**, *18*, 779-780; b) E. Cesarotti, R. Ugo, H. B. Kagan, *Angewandte Chemie* **1979**, *91*, 842-843.
- [71] a) R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, M. E. Welker, D. Blaeser, R. Boese, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 8105-8107; b) R. L. Halterman, K. P. C. Vollhardt, *Organometallics* **1988**, *7*, 883-892; c) M. V. Troutman, D. H. Appella, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4916-4917; d) R. D. Broene, S. L. Buchwald, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 12569-12570.
- [72] R. Crabtree, *Accounts of Chemical Research* **1979**, *12*, 331-337.
- [73] a) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 2897-2899; b) A. Lightfoot, P. Schnider, A. Pfaltz, *Angewandte Chemie* **1998**, *110*, 3047-3050; c) F. Menges, A. Pfaltz, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2002**, *344*, 40-44.
- [74] J. Sprinz, G. Helmchen, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 1769-1772.
- [75] G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 3149-3150.
- [76] a) P. von Matt, A. Pfaltz, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 566-568; b) P. Von Matt, A. Pfaltz, *Angewandte Chemie* **1993**, *105*, 614-615.
- [77] Y. Fan, X. Cui, K. Burgess, M. B. Hall, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 16688-16689.
- [78] F. G. Donnan, *Chemical Reviews* **1924**, *1*, 73-90.
- [79] Datenbank, *Dielektrizitätskonstanten*, **2010**, <http://www.proflowdynamics.com/ViewDC.aspx>.
- [80] E. Müller, R. Mayer, B. Narr, A. Rieker, K. Scheffler, *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1961**, *645*, 25-35.
- [81] K. Schmid, Forschungspraktikum, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2008**.

- [82] J. Wagner, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2009**.
- [83] P. Comba, *Modeling of Molecular Properties, Vol. 1*, Wiley-VCH, Weinheim, **2011**.
- [84] Jaguar 7.6, L. Schrödinger, New York, **2009**.
- [85] B. F. Straub, *Graphische Darstellung der NBC-Daten*, Heidelberg, **2011**.
- [86] P.-O. Norrby, *Summer School Graduiertenkolleg 850*, Heidelberg, **2010**.
- [87] V. Berg, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2010**.
- [88] A. Kretschmar, Bachelorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2011**.
- [89] D. B. Llewellyn, B. A. Arndtsen, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1789-1799.
- [90] a) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1998**, 770-771; b) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1998**, 308-309; c) M. Hirano, S. Yakabe, H. Chikamori, J. H. Clark, T. Morimoto, *Journal of Chemical Research, Synopses* **1998**, 310-311.
- [91] K. Schmid, Heidelberg, **2008**.
- [92] M. Bessel, Doktorarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2010**.
- [93] P. de Frémont, N. Marion, S. P. Nolan, *Journal of Organometallic Chemistry* **2009**, *694*, 551-560.
- [94] I. Meyer, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg (Heidelberg), **2008**.
- [95] A. Hashmi, **2010**.
- [96] J. Strähle, E. Schweda, *Jander/Blasius: Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Vol. 15*, Hirzel, S., **2002**.
- [97] H. Okuzaki, Y. Osada, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4554-4557.
- [98] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512-7515.
- [99] POV-Ray version 3.6, www.povray.org,
- [100] a) L. Farrugia, *Journal of Applied Crystallography* **1997**, *30*, 565; b) Ortep-3 für Windows, www.ornl.gov/sci/ortep/,
- [101] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 389-397.
- [102] F. Allen, *Acta Crystallographica Section B* **2002**, *58*, 380-388.
- [103] H. J. Rueger, P. Kertscher, P. Nuhn, *Pharmazie* **1980**, 35-50.
- [104] A. T. Tran, V. A. Huynh, E. M. Friz, S. K. Whitney, D. B. Cordes, *Tetrahedron Letters* **2009**, *50*, 1817-1819.
- [105] a) K. Koppe, V. Bilir, H.-J. Frohn, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 9425-9437; b) D. Alberti, K.-R. Pörschke, *Organometallics* **2004**, *23*, 1459-1460; c) G. B. Dunks, K. Barker, E. Hedaya, C. Hefner, K. Palmer-Ordóñez, P. Remec, *Inorganic Chemistry* **1981**, *20*, 1692-1697; d) H. C. Brown, U. S. Racherla, *The Journal of Organic Chemistry* **1986**, *51*, 427-432.

14 Anhang

14.1 NMR-Spektren

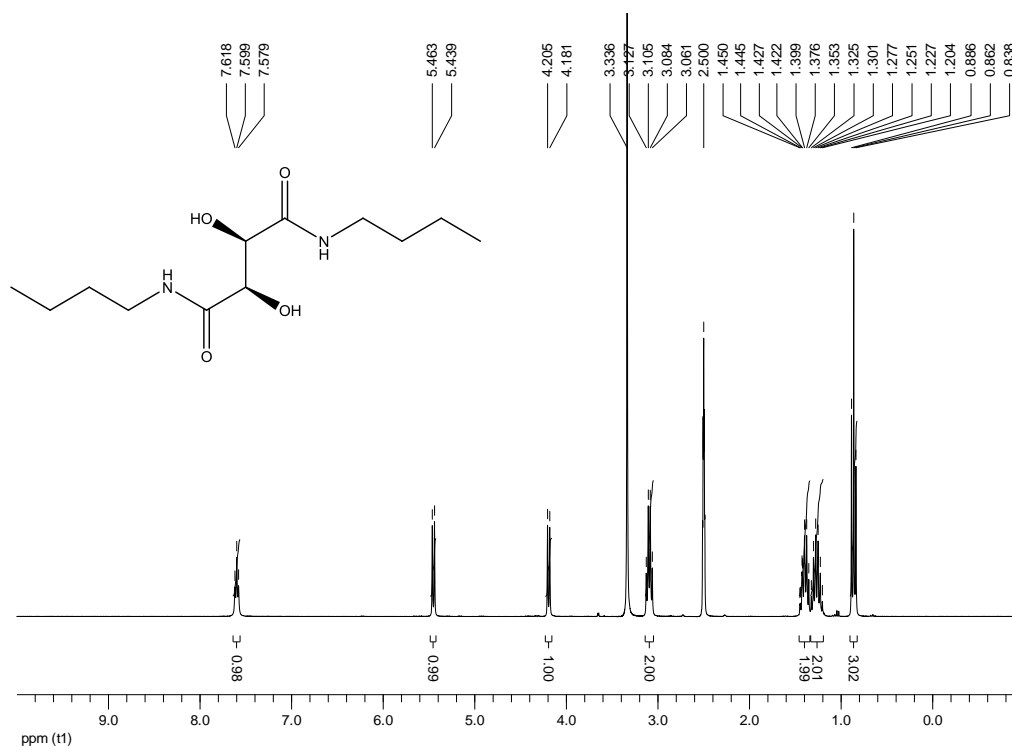


Abbildung 74: $^1\text{H-NMR}$: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von $(2R,3R)$ - N,N' -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid 91

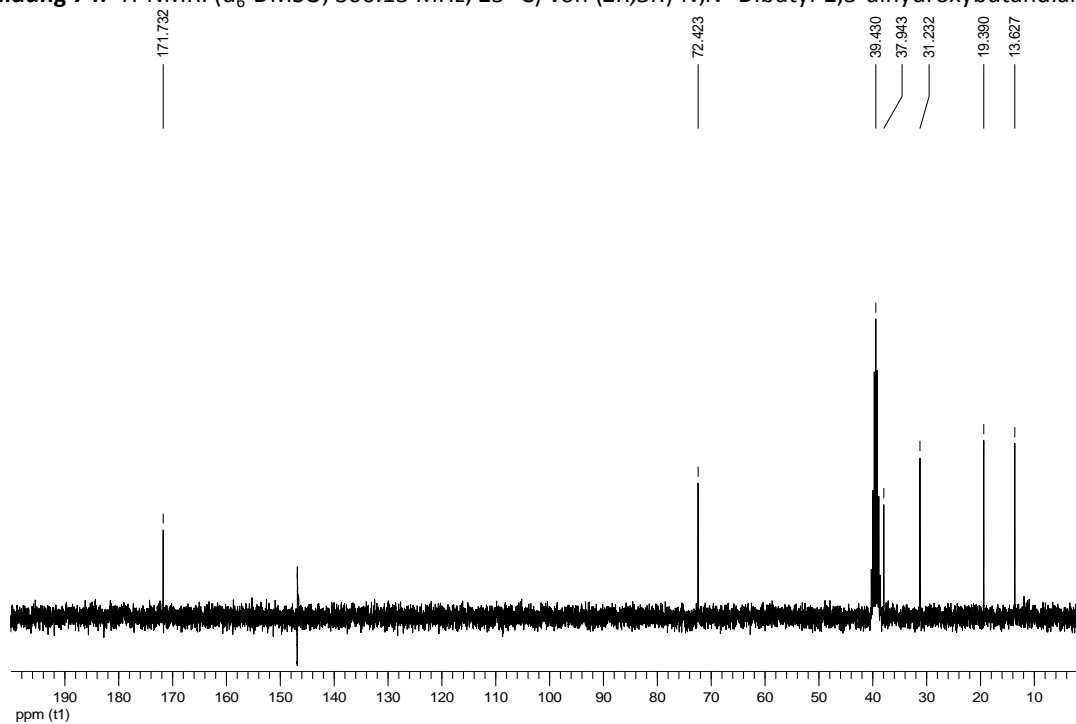


Abbildung 75: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von $(2R,3R)$ - N,N' -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid

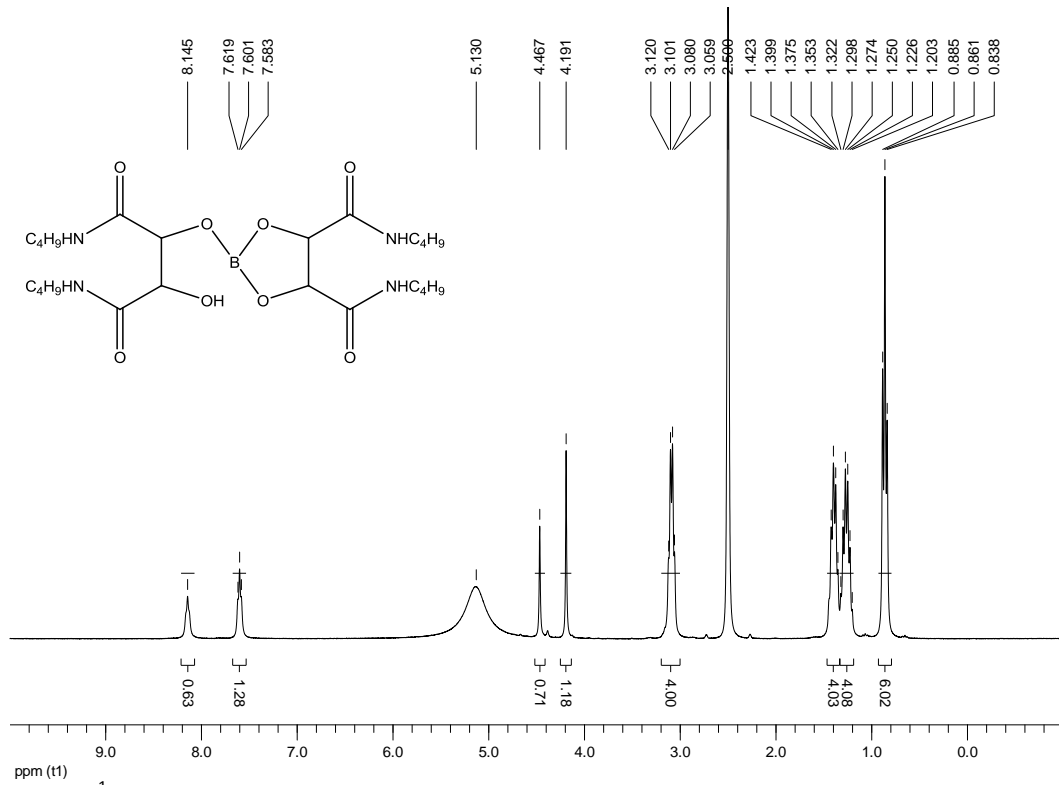


Abbildung 76: ¹H-NMR: (d₆-DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von *N,N'*-dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid **92**

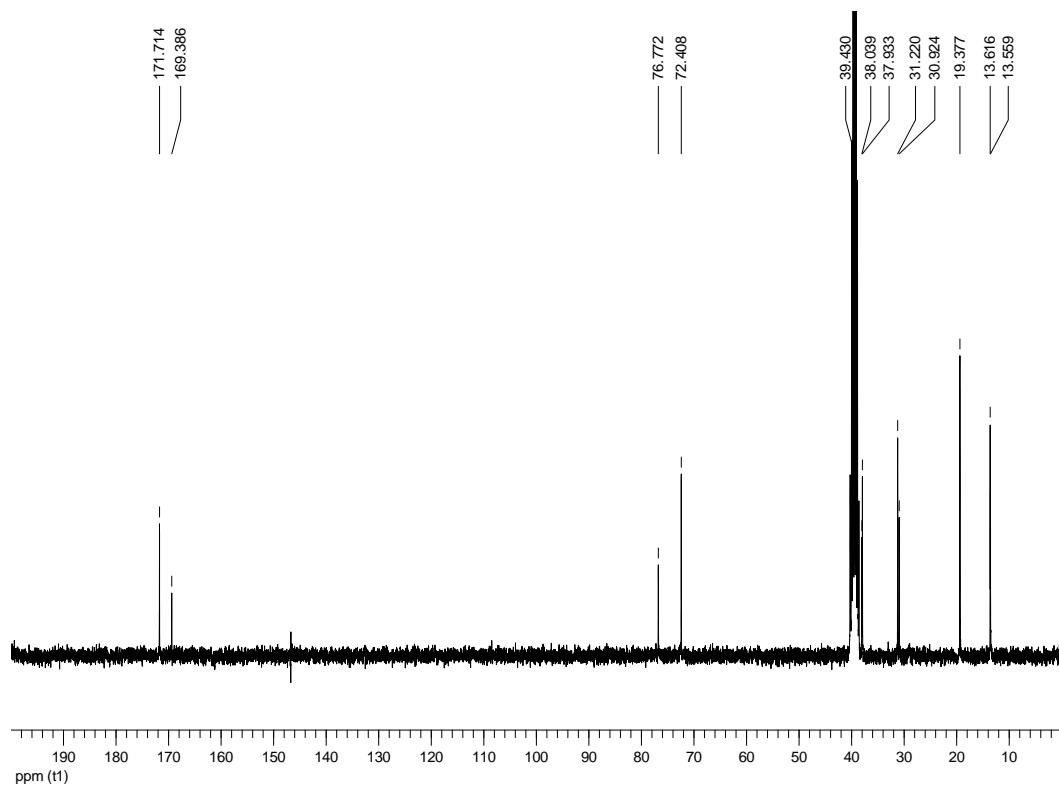


Abbildung 77: ¹³C-NMR: (d₆-DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von *N,N'*-dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid **92**

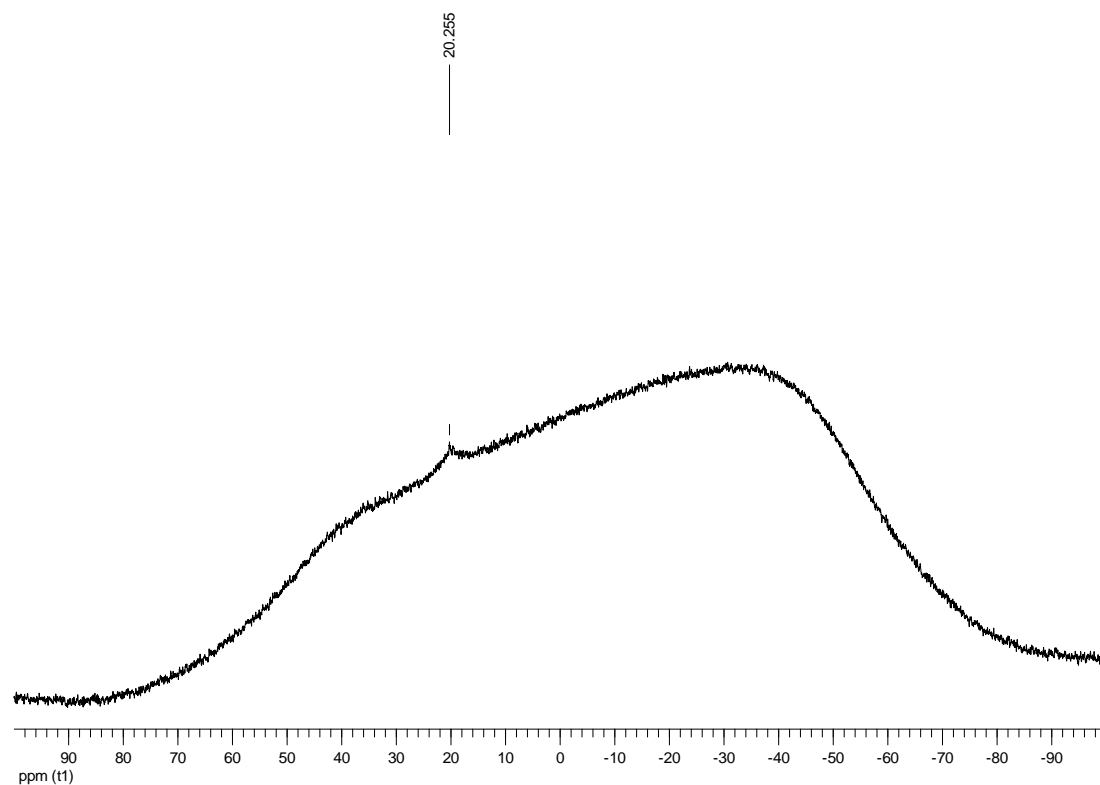


Abbildung 78: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von *N,N'*-dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid **92**

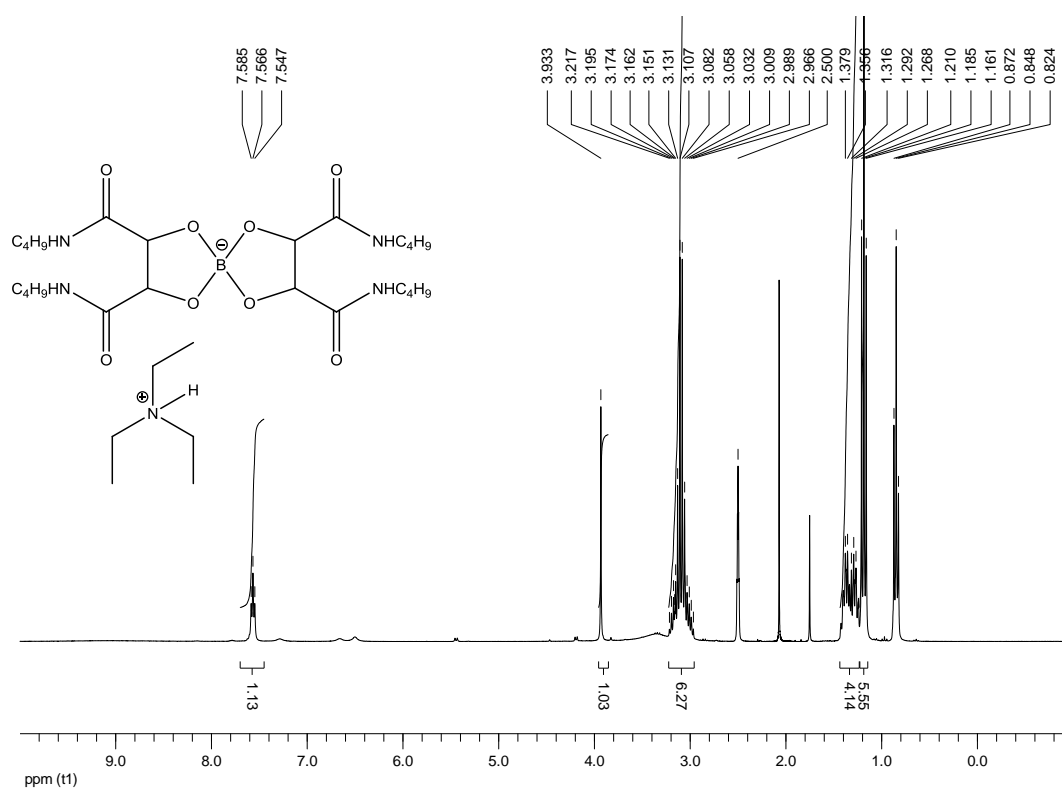


Abbildung 79: ^1H -NMR: (d_6 -DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **167**

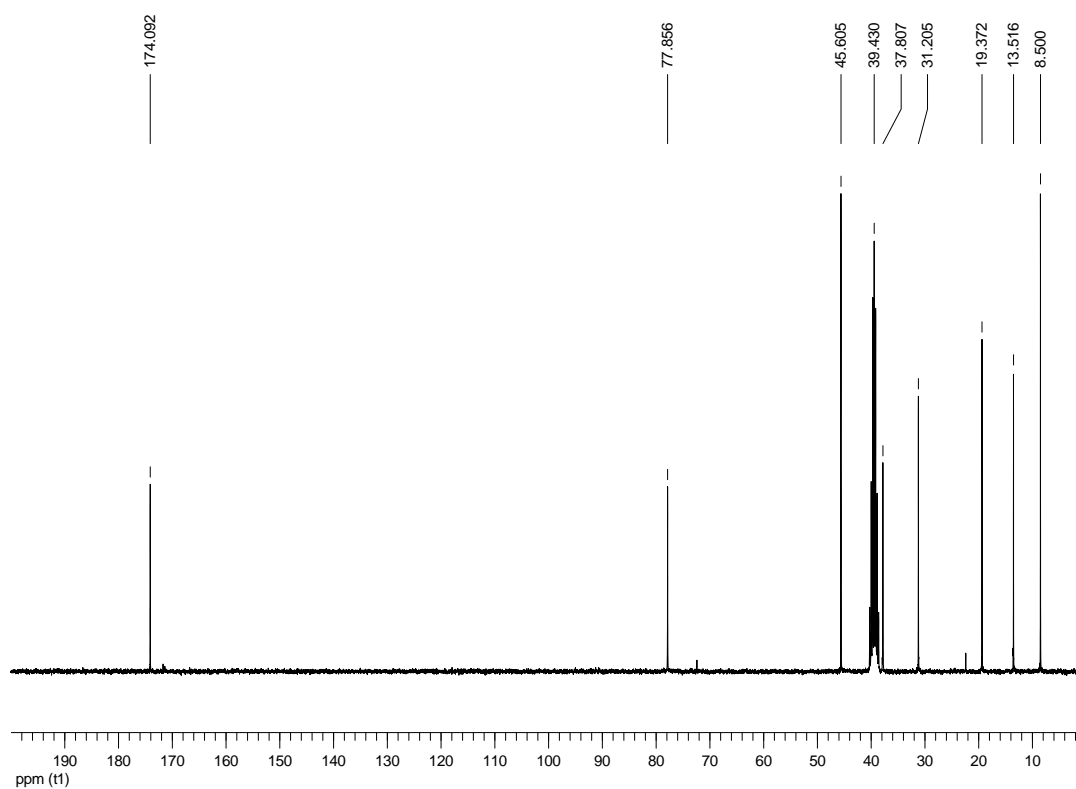


Abbildung 80: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat **167**

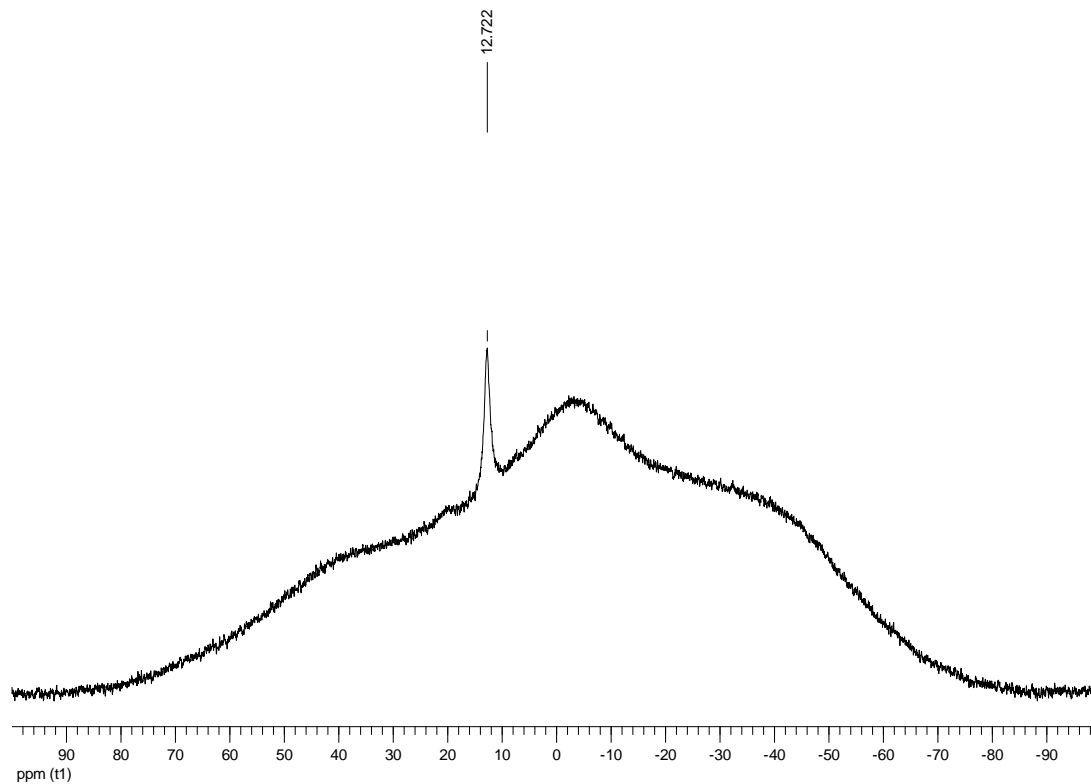


Abbildung 81: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat **167**

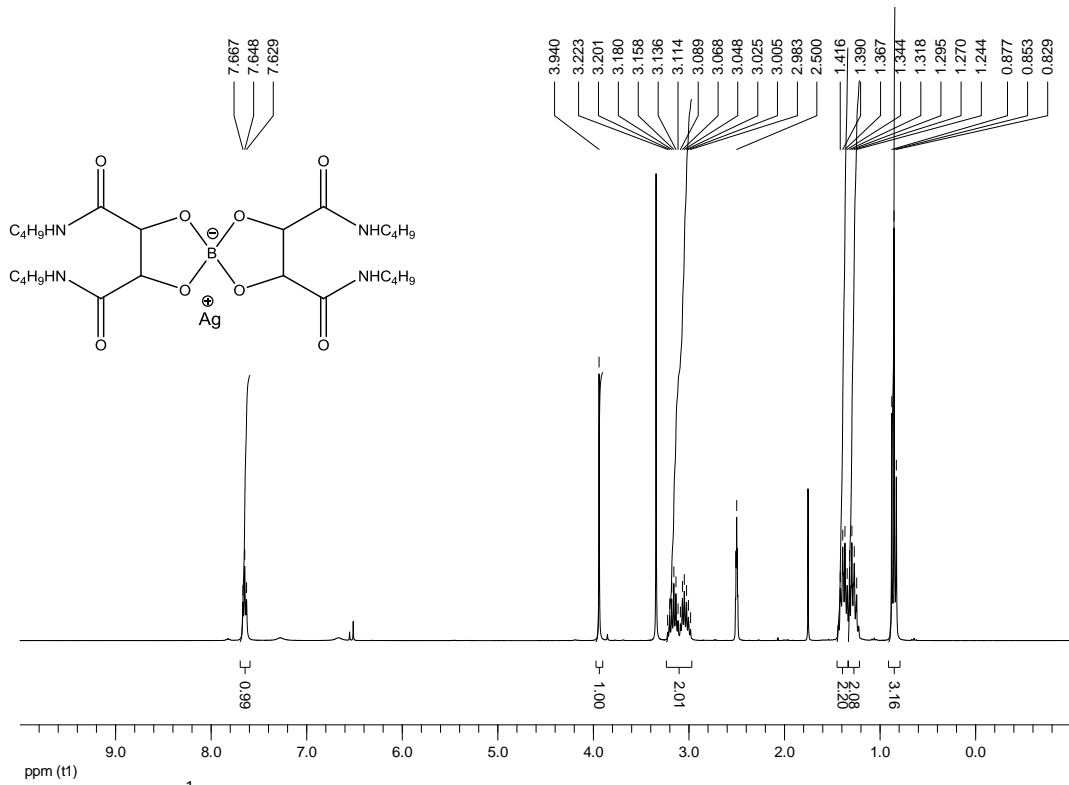


Abbildung 82: $^1\text{H-NMR}$: (d₆-DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-N,N'-dibutylbutandiamidato]borat **97**

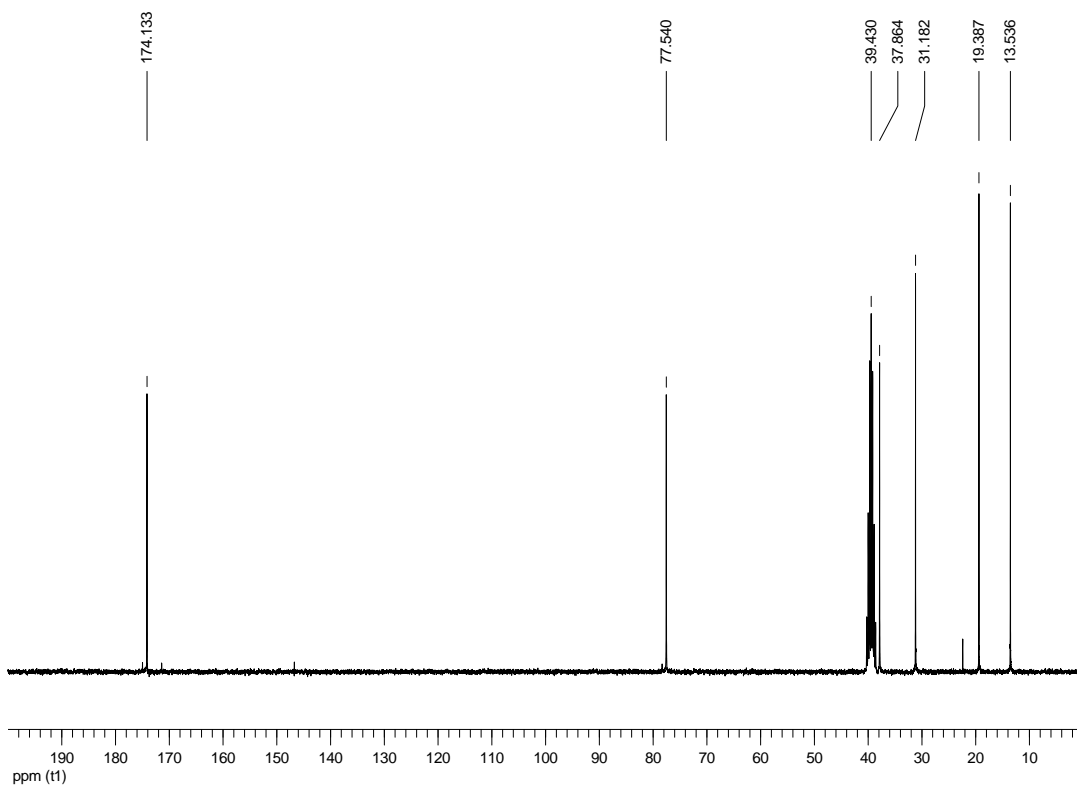


Abbildung 83: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d₆-DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-N,N'-dibutylbutandiamidato]borat **97**

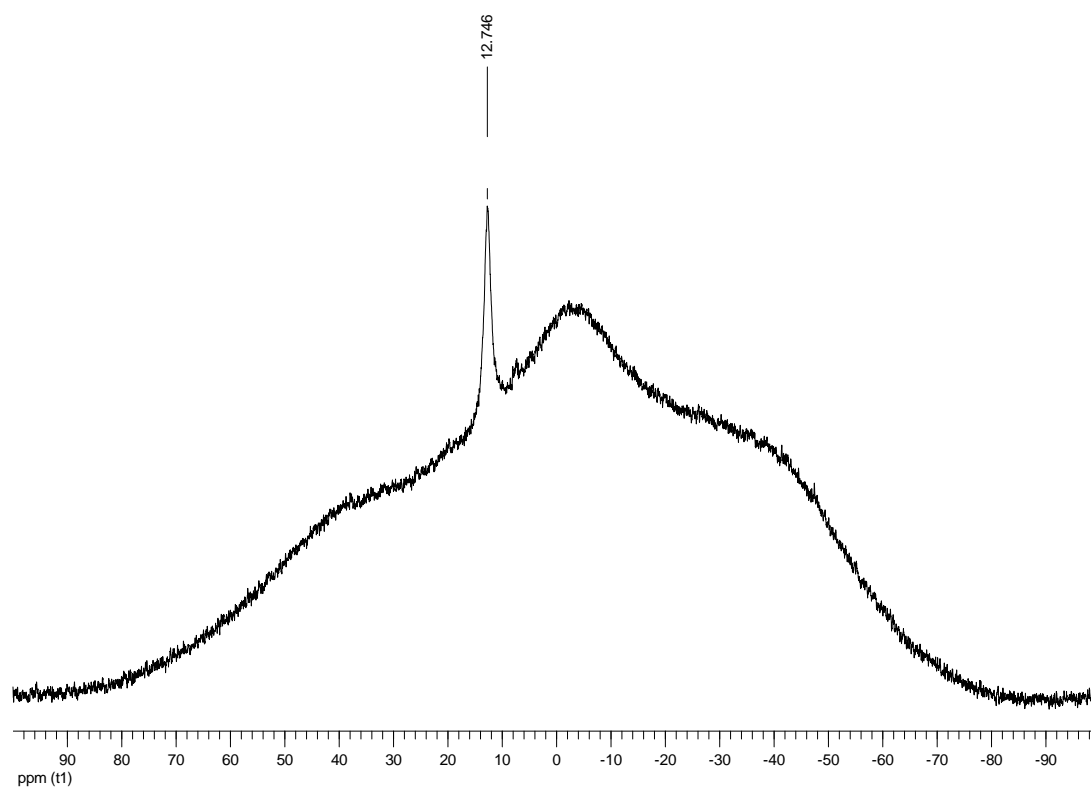


Abbildung 84: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat **97**

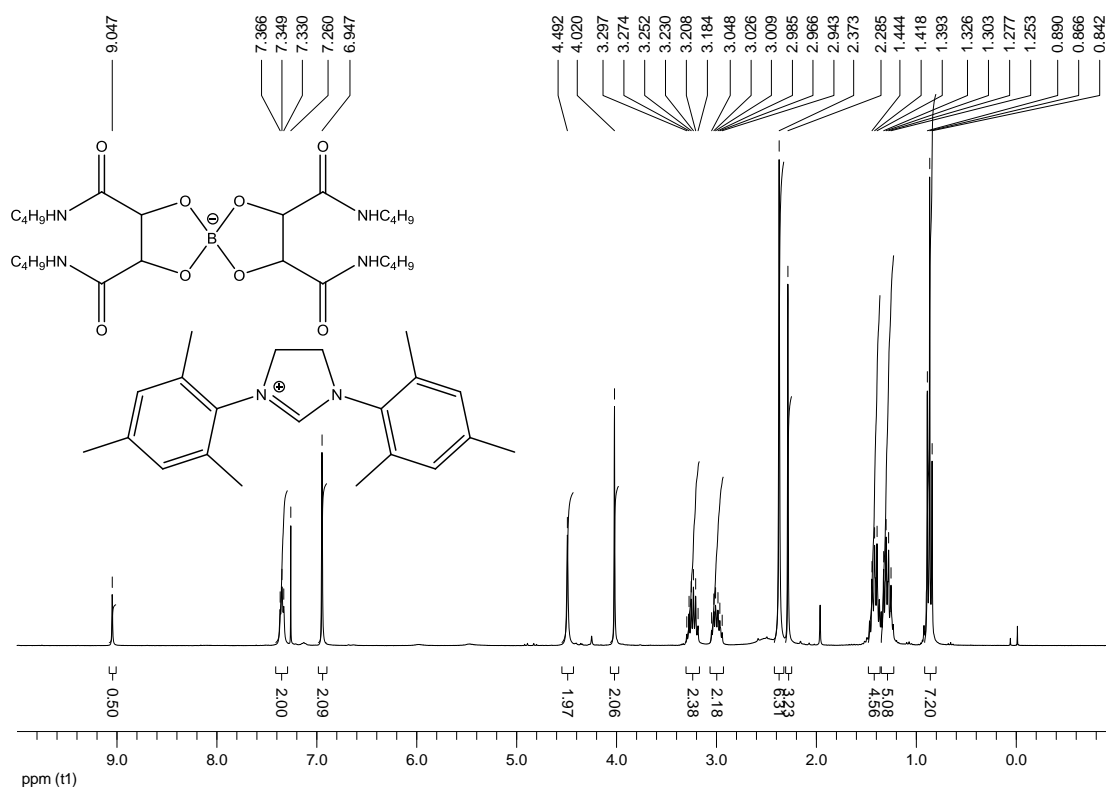


Abbildung 85: ^1H -NMR: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat **99**

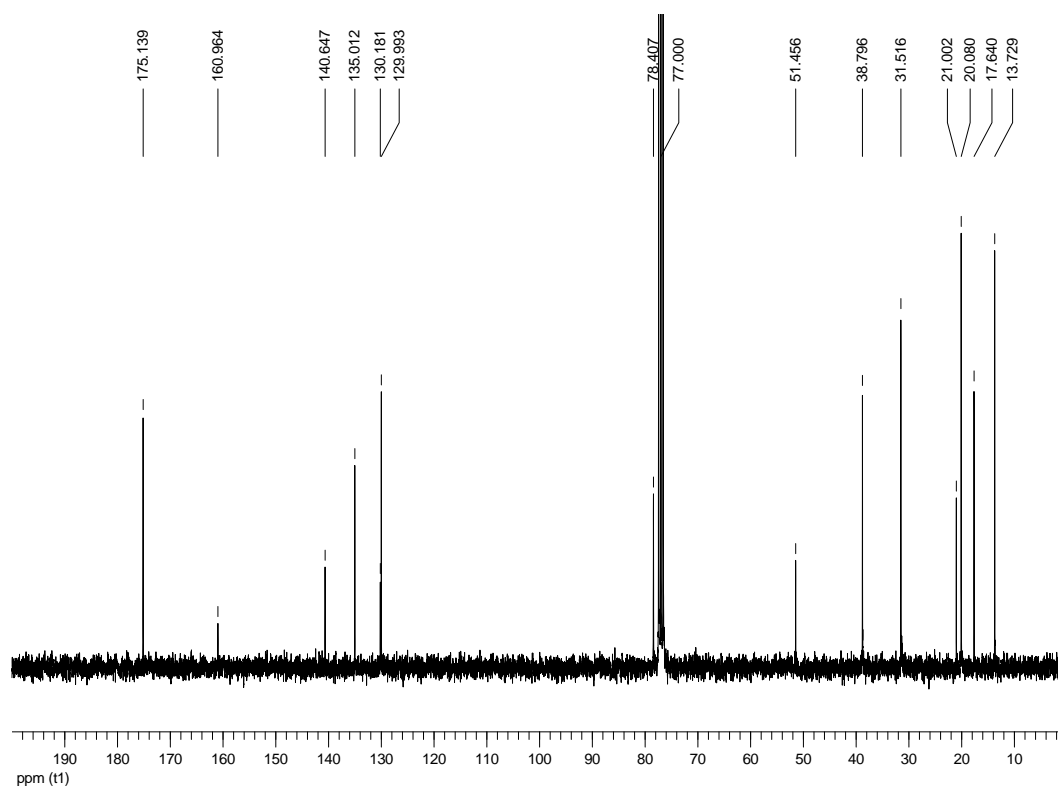


Abbildung 86: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl₃, 75.47 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **99**

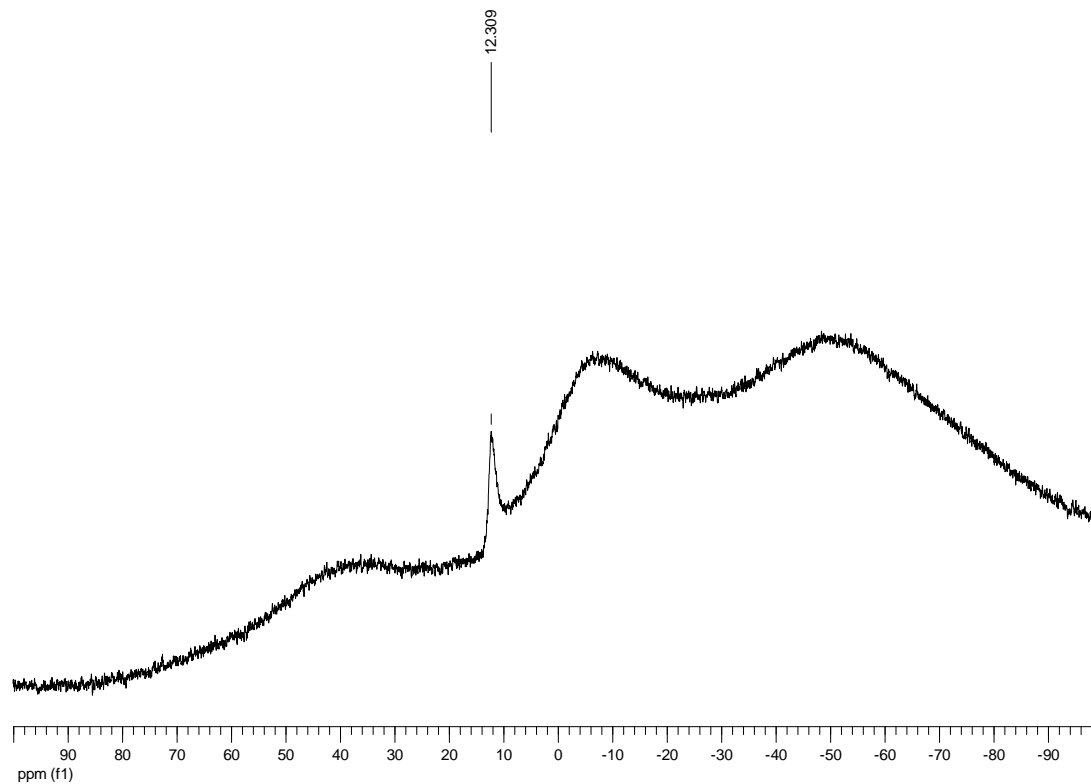


Abbildung 87: ^{11}B -NMR: (CDCl₃, 96.29 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **99**

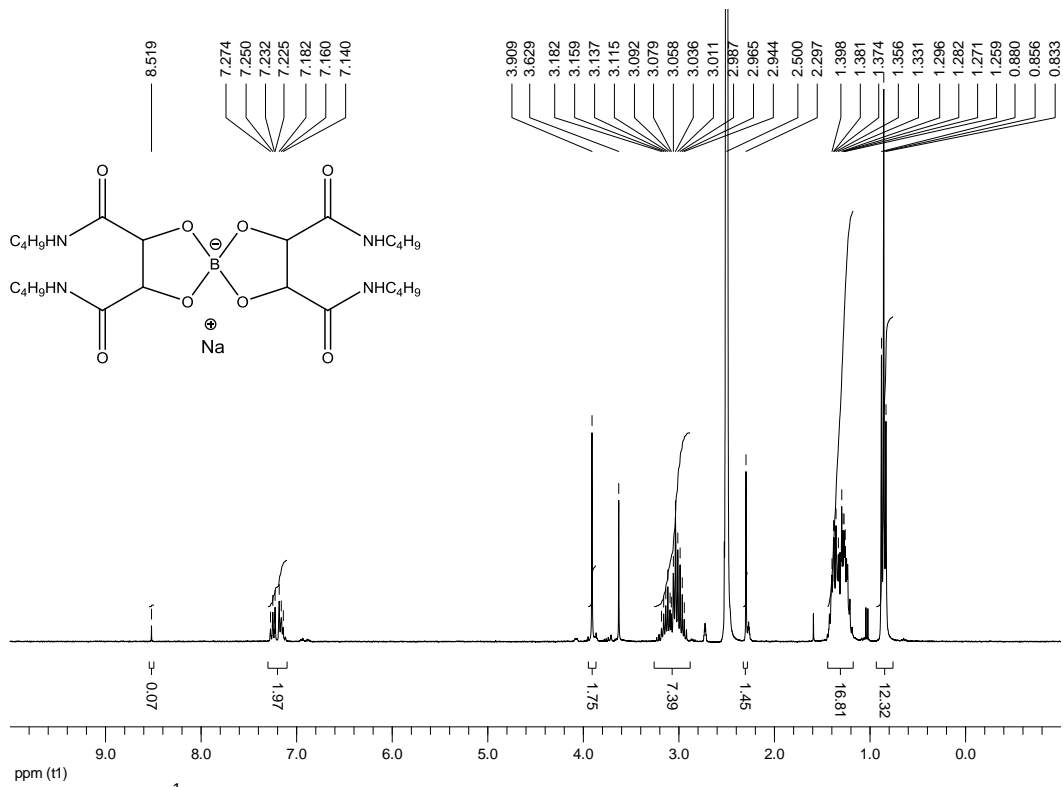


Abbildung 88: ¹H-NMR: (d₆-DMSO, 300.13 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)-N,N'-dibutylbutandiamidato]borat **168**

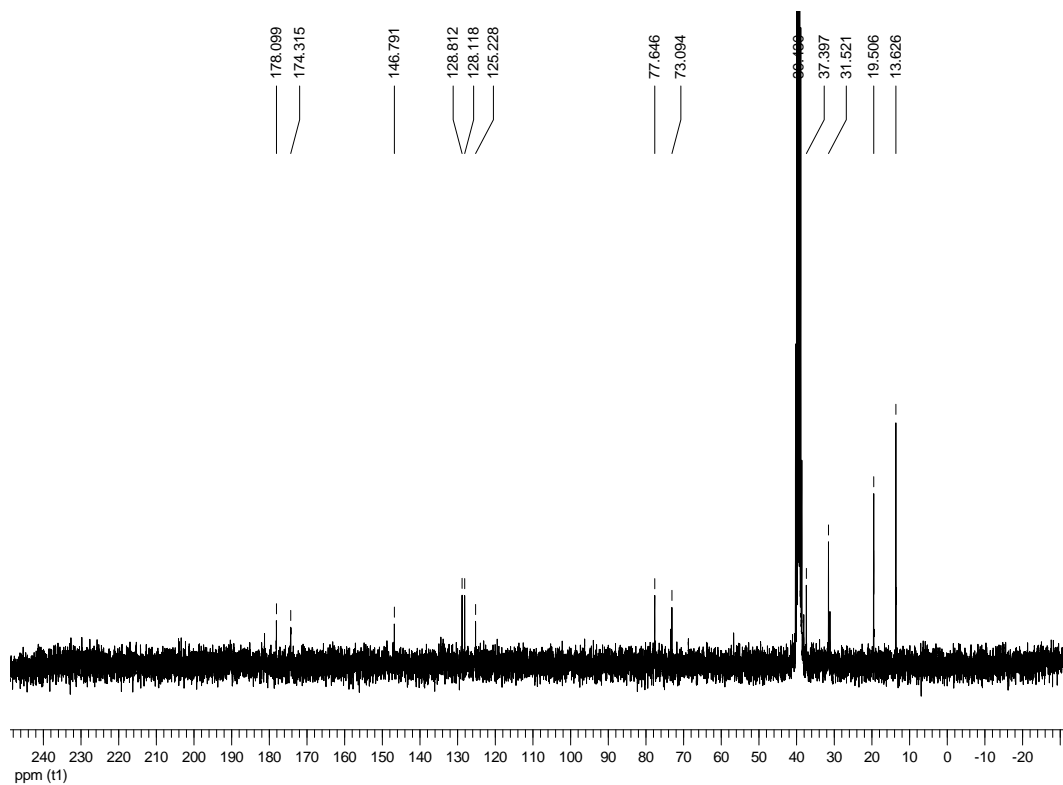


Abbildung 89: ¹³C{¹H}-NMR: (d₆-DMSO, 75.47 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy-κO)-N,N'-dibutylbutandiamidato]borat **168**

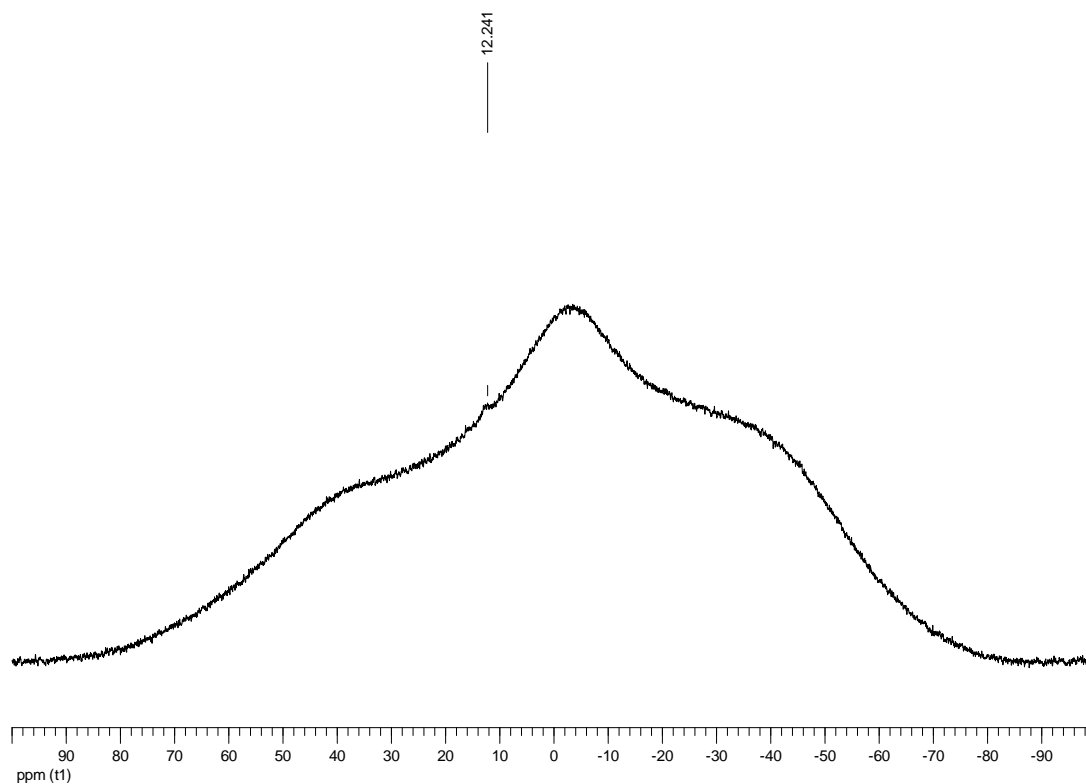


Abbildung 90: ^{11}B -NMR: (d_6 -DMSO, 96.29 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dibutylbutandiamidato]borat **168**

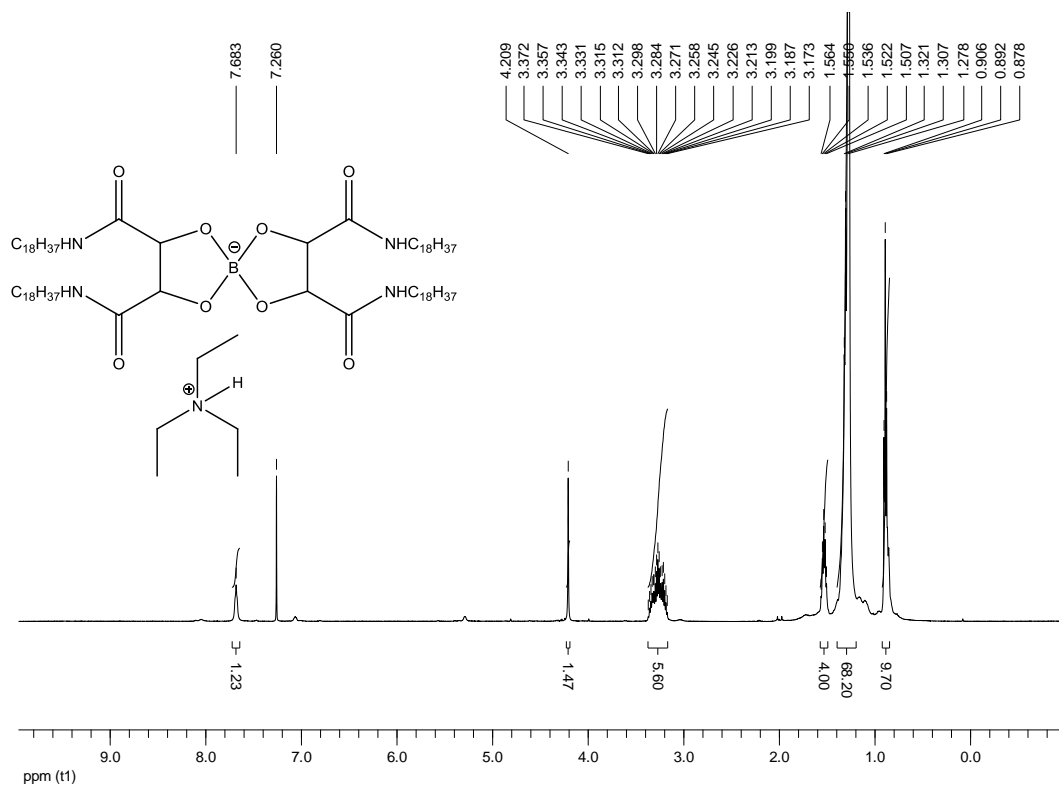


Abbildung 91: ^1H -NMR: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **169**

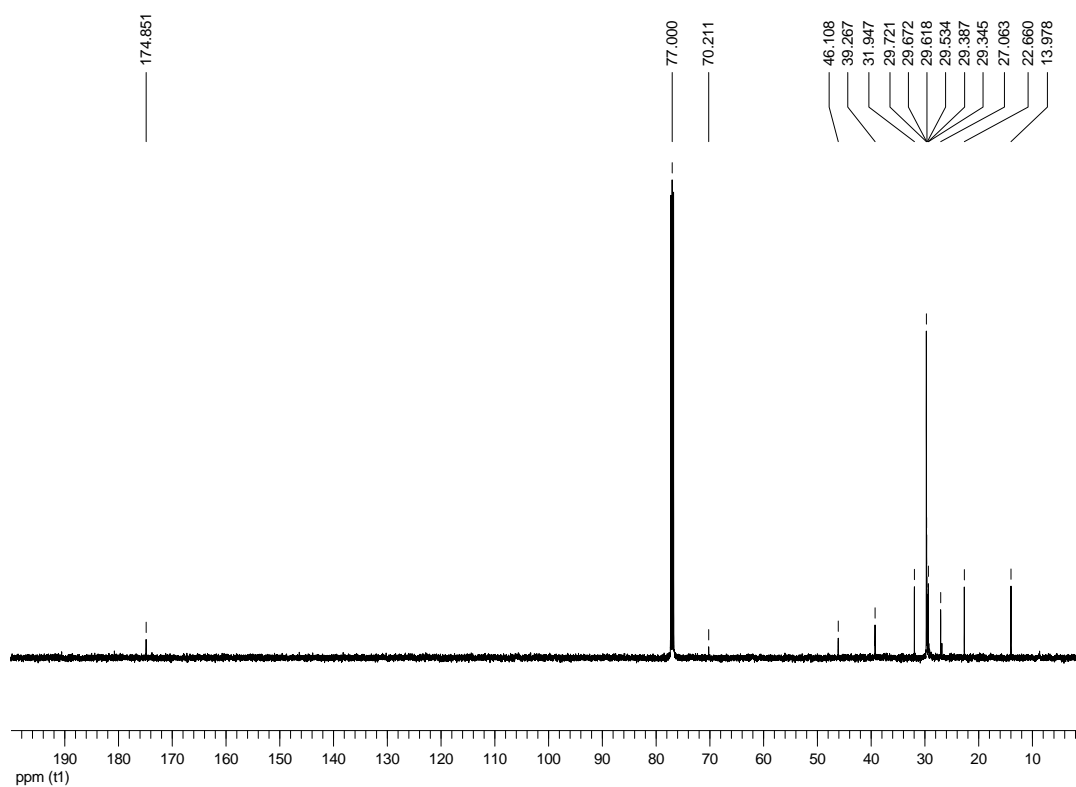


Abbildung 92: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **169**

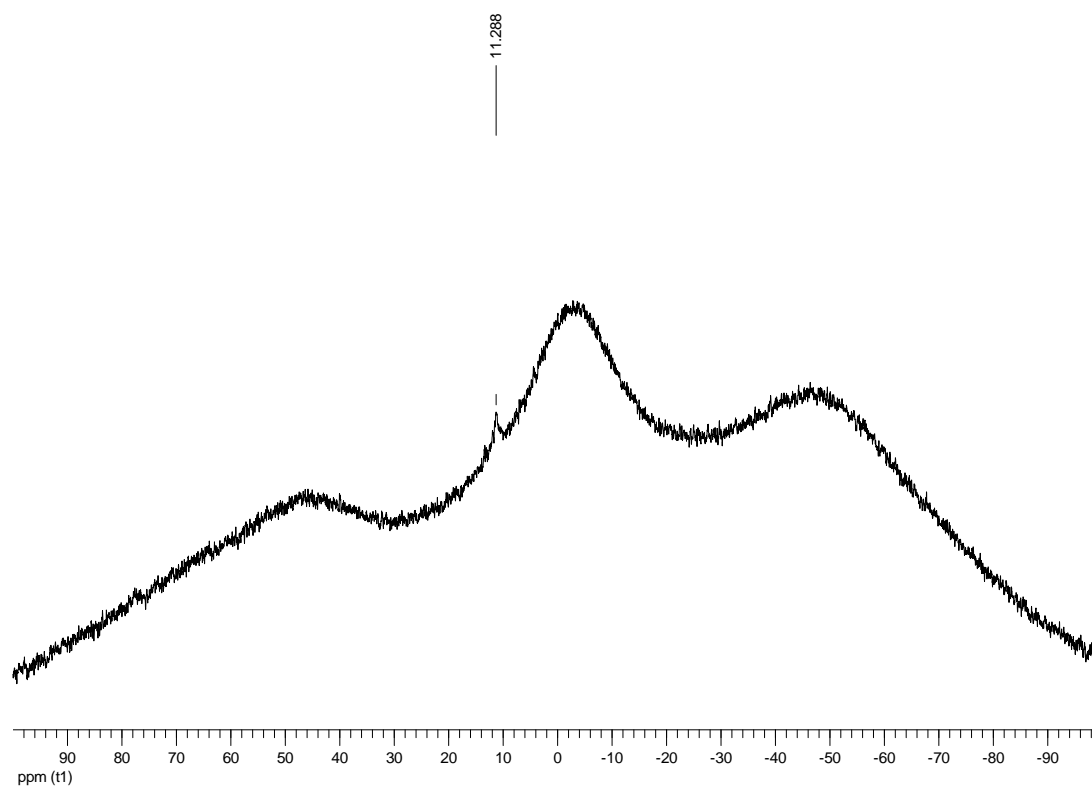
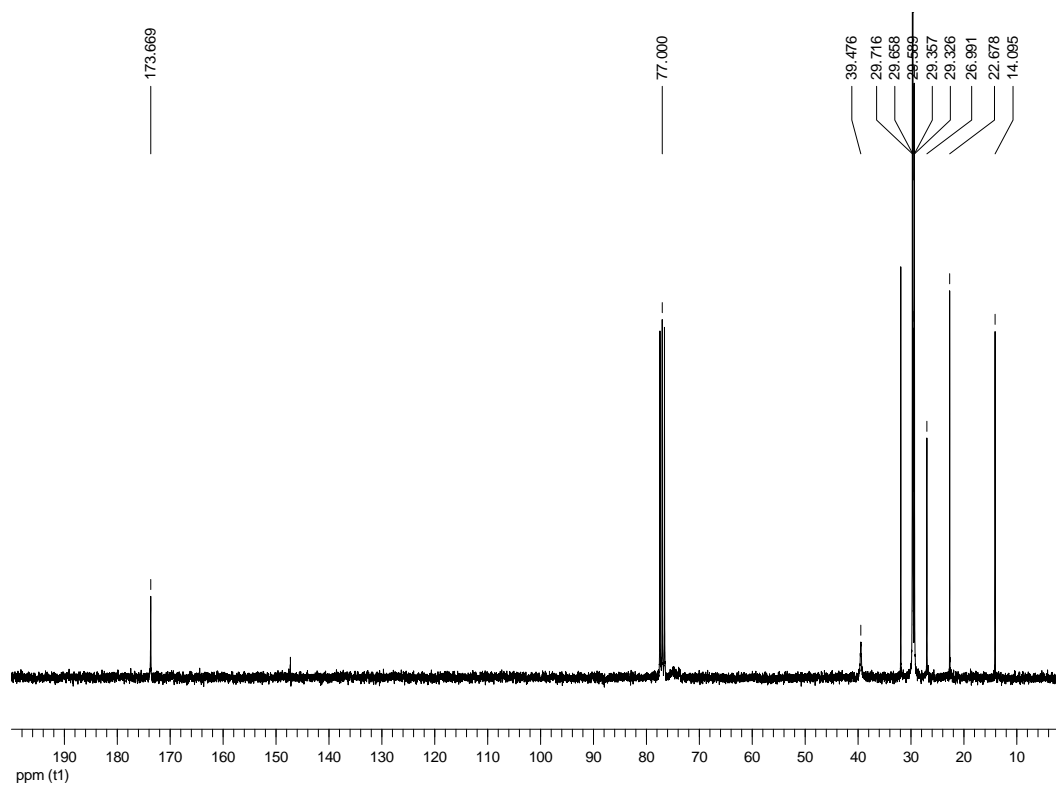
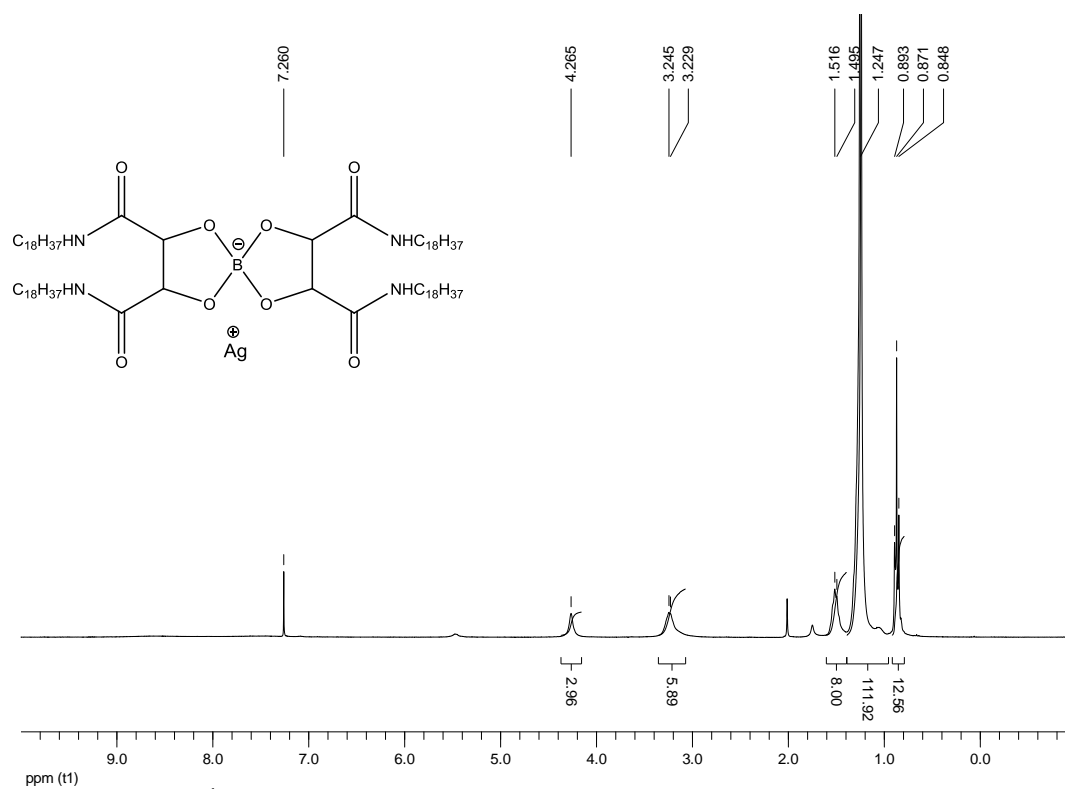


Abbildung 93: ^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **169**



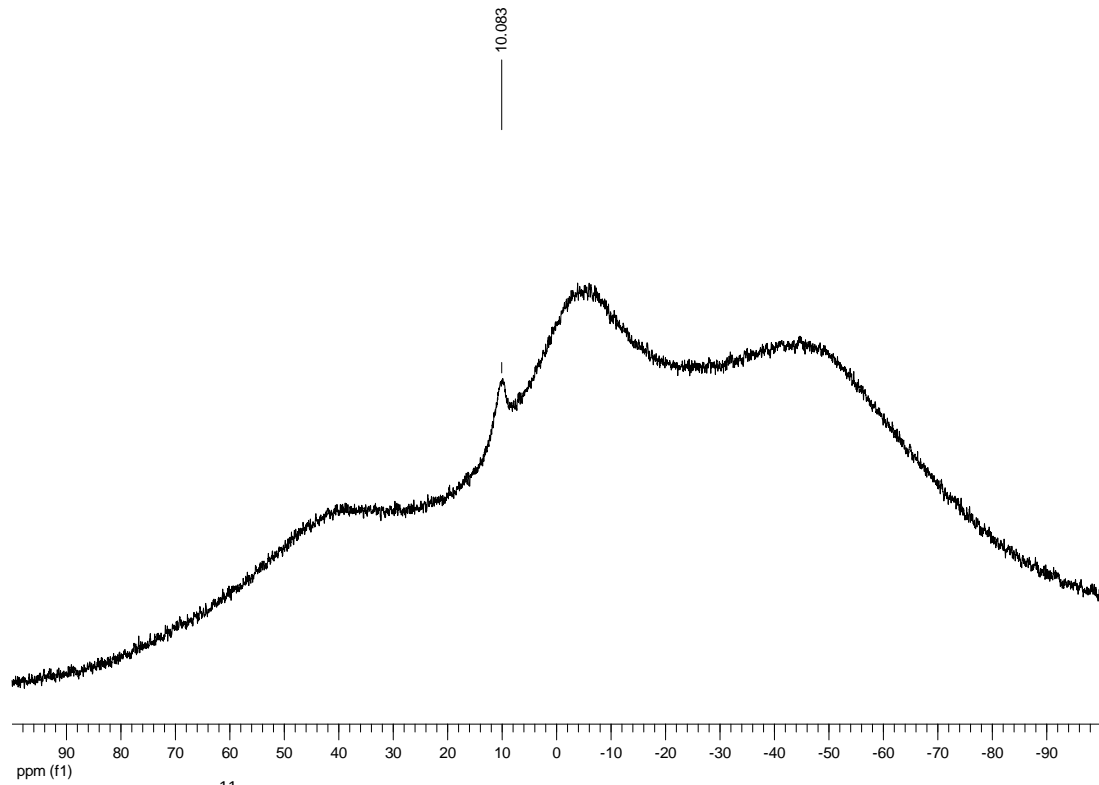


Abbildung 96: ^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **96**

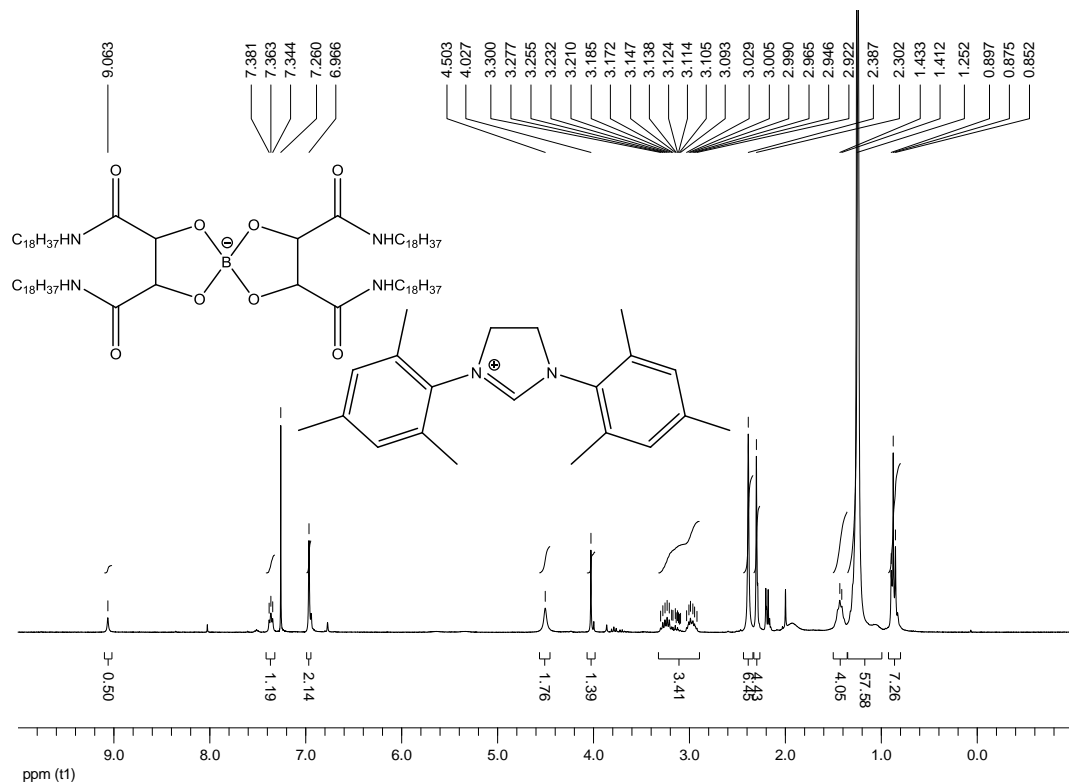


Abbildung 97: ^1H -NMR: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **98**

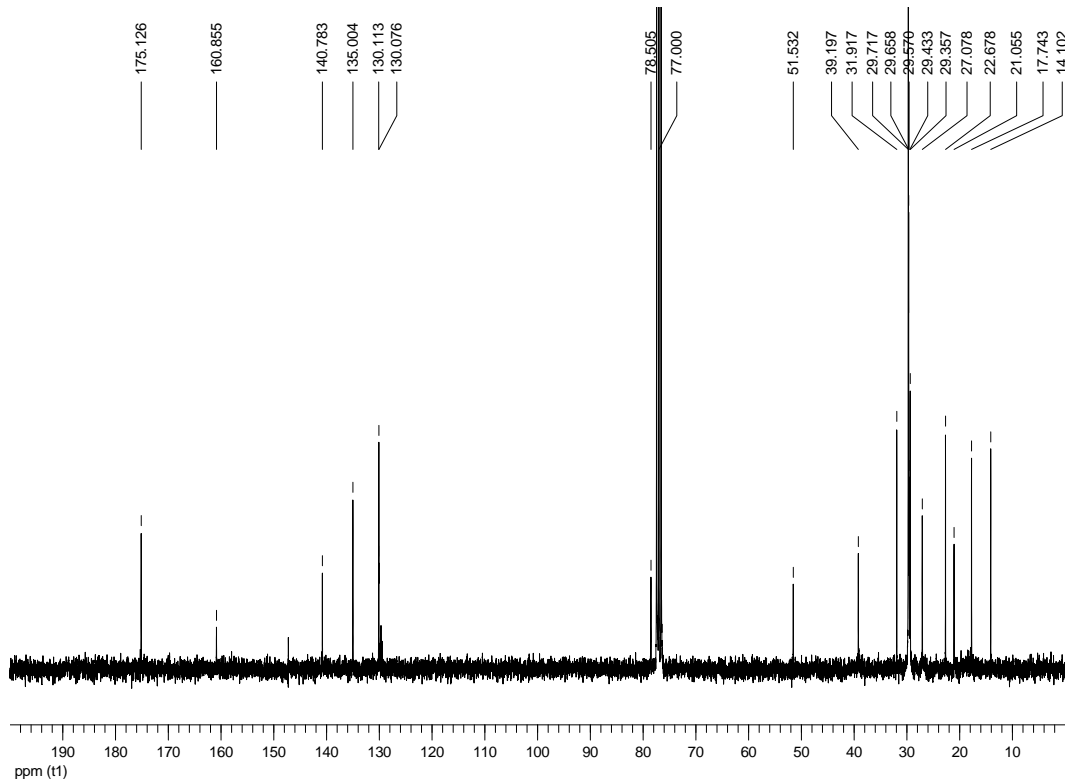


Abbildung 98: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **98**

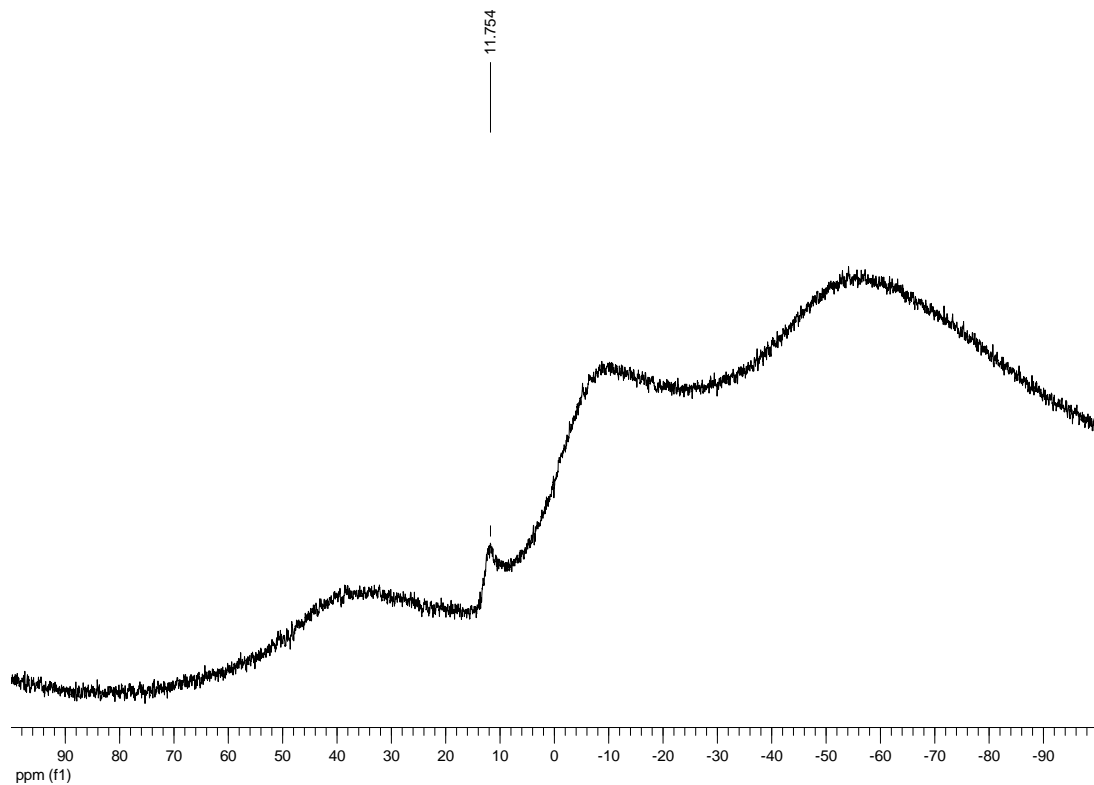


Abbildung 99: ^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **98**

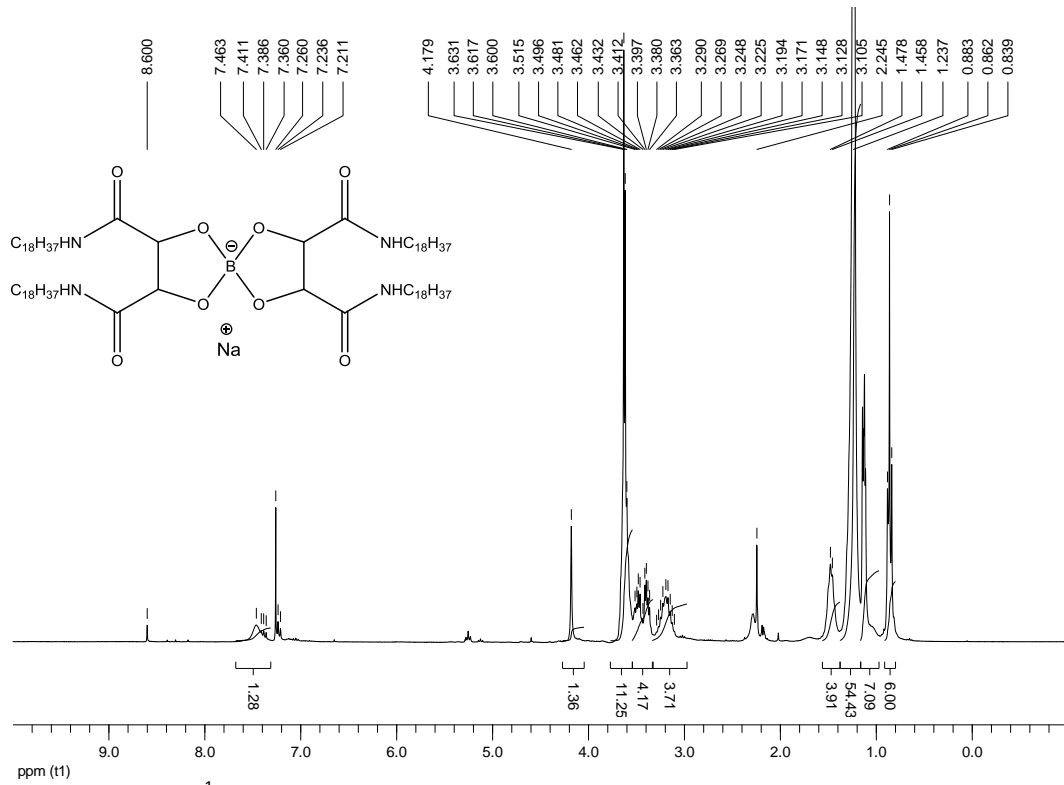


Abbildung 100: ^1H -NMR: (CDCl_3 , 300.13 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **95**

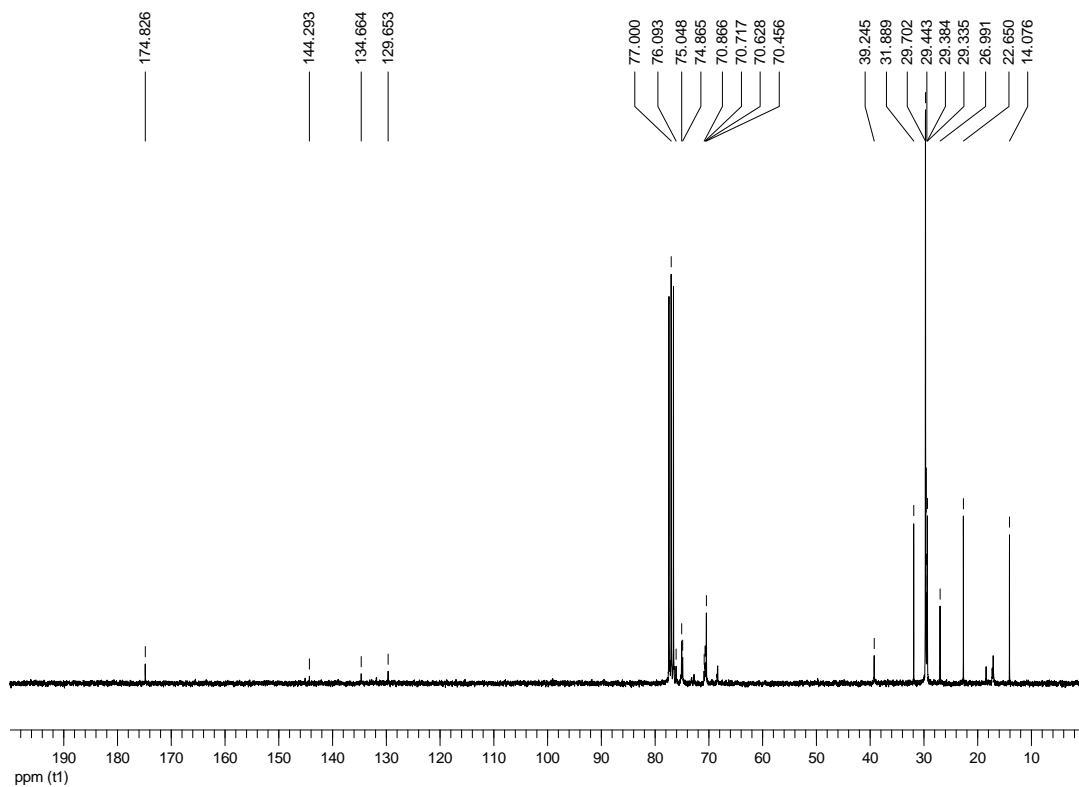


Abbildung 101: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.47 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **95**

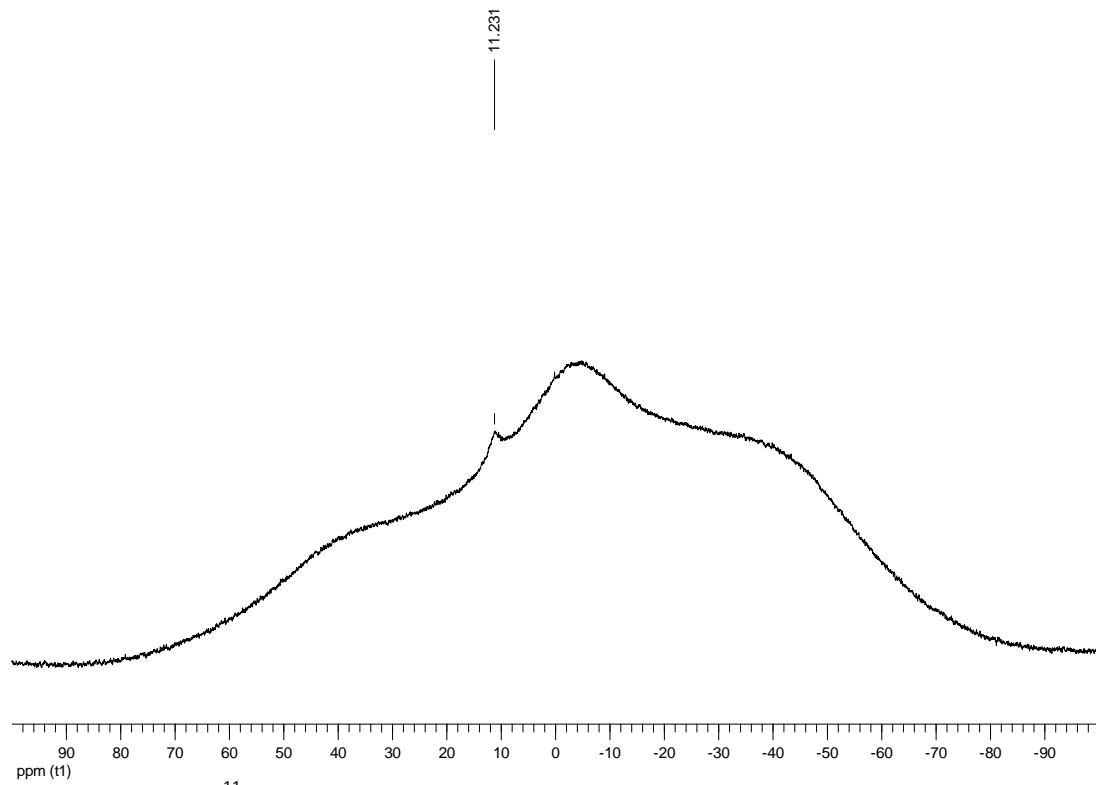


Abbildung 102: ^{11}B -NMR: (CDCl_3 , 96.29 MHz, 25 °C) von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κO)- N,N' -dioctadecylbutandiamidato]borat **95**

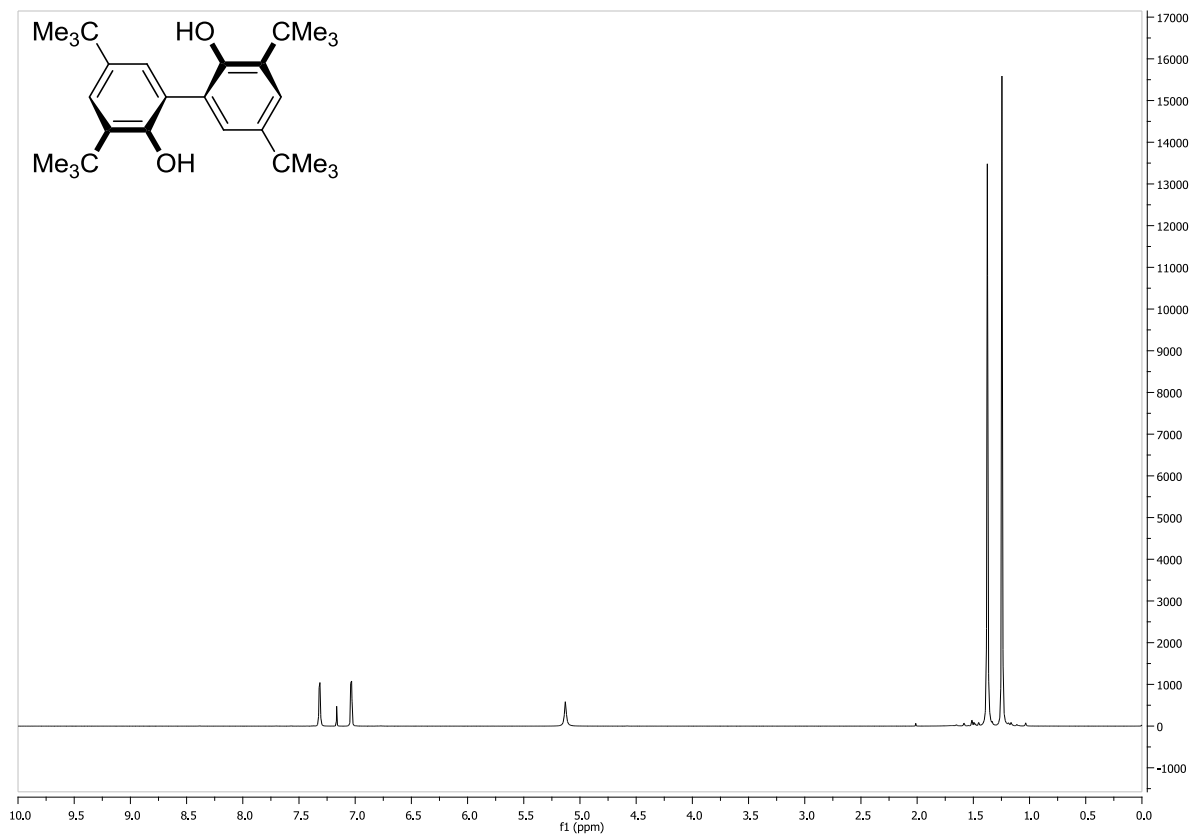


Abbildung 103: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol **10**

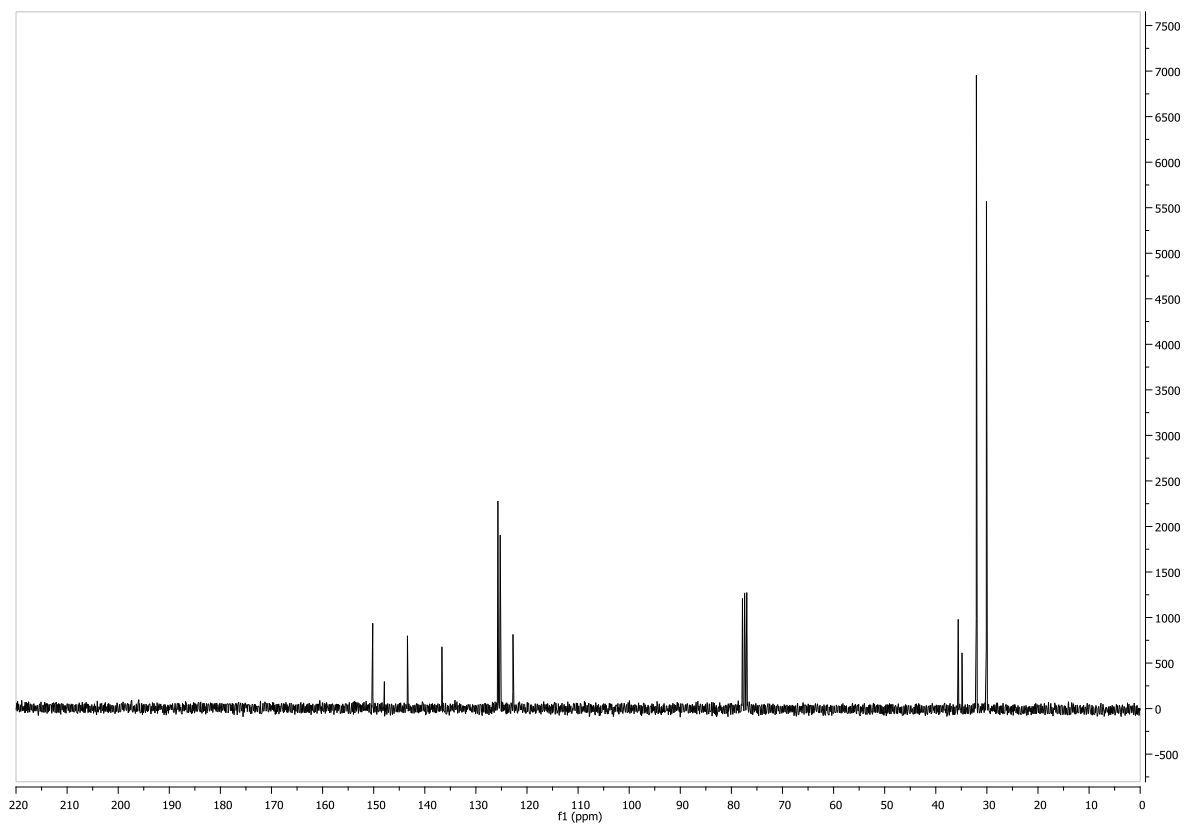


Abbildung 104: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol **10**

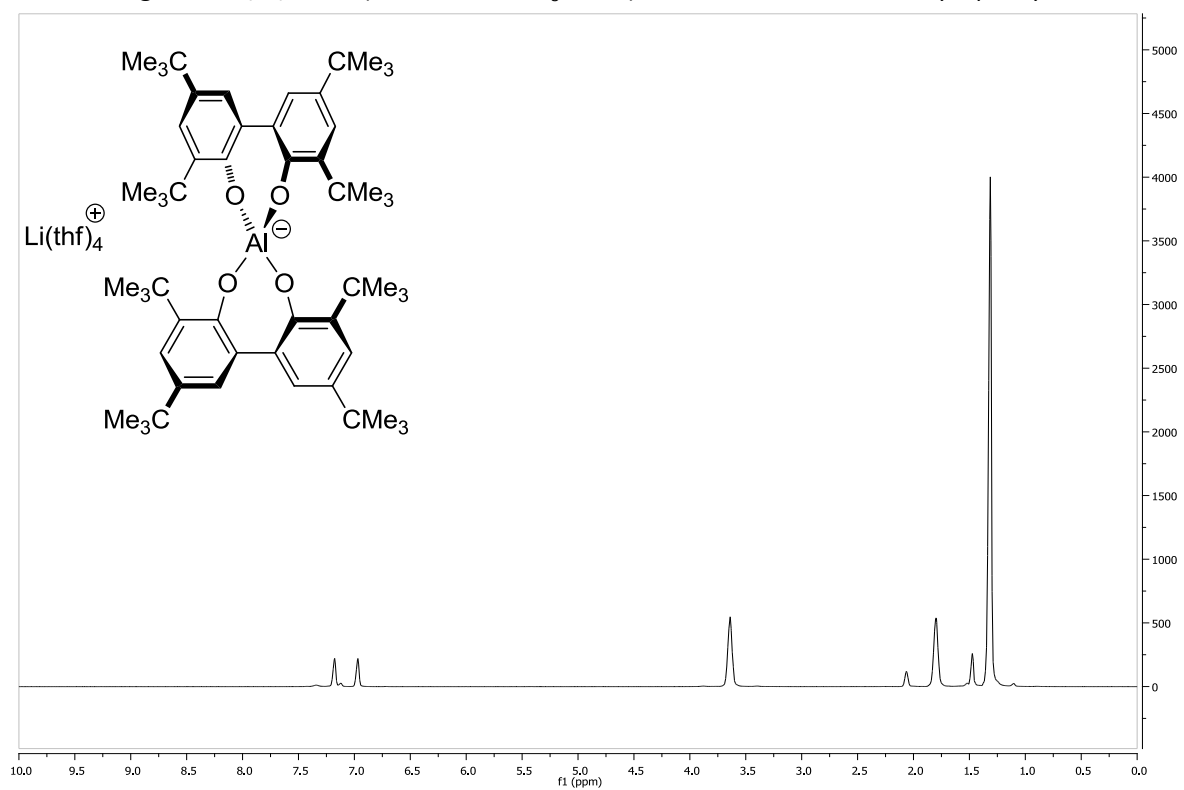


Abbildung 105: ^1H -NMR: (d_6 -Aceton, 300.13 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**

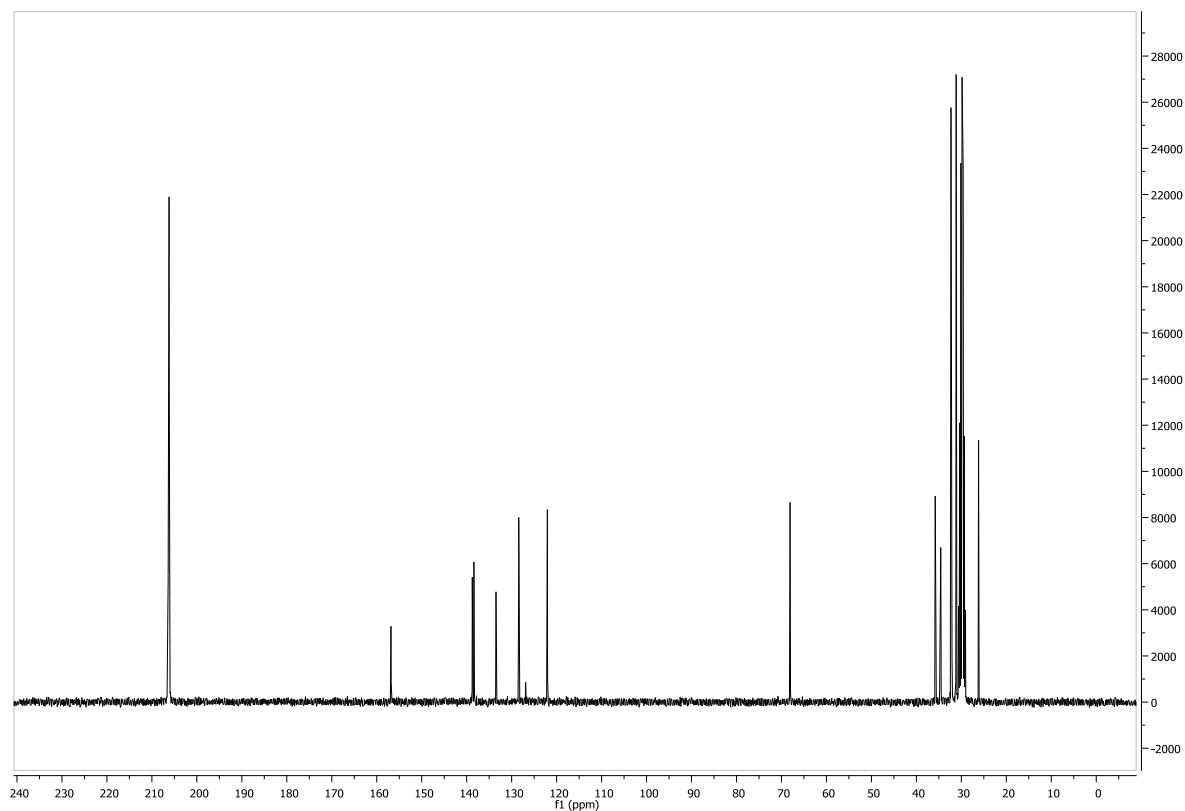


Abbildung 106: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Altebat **74**

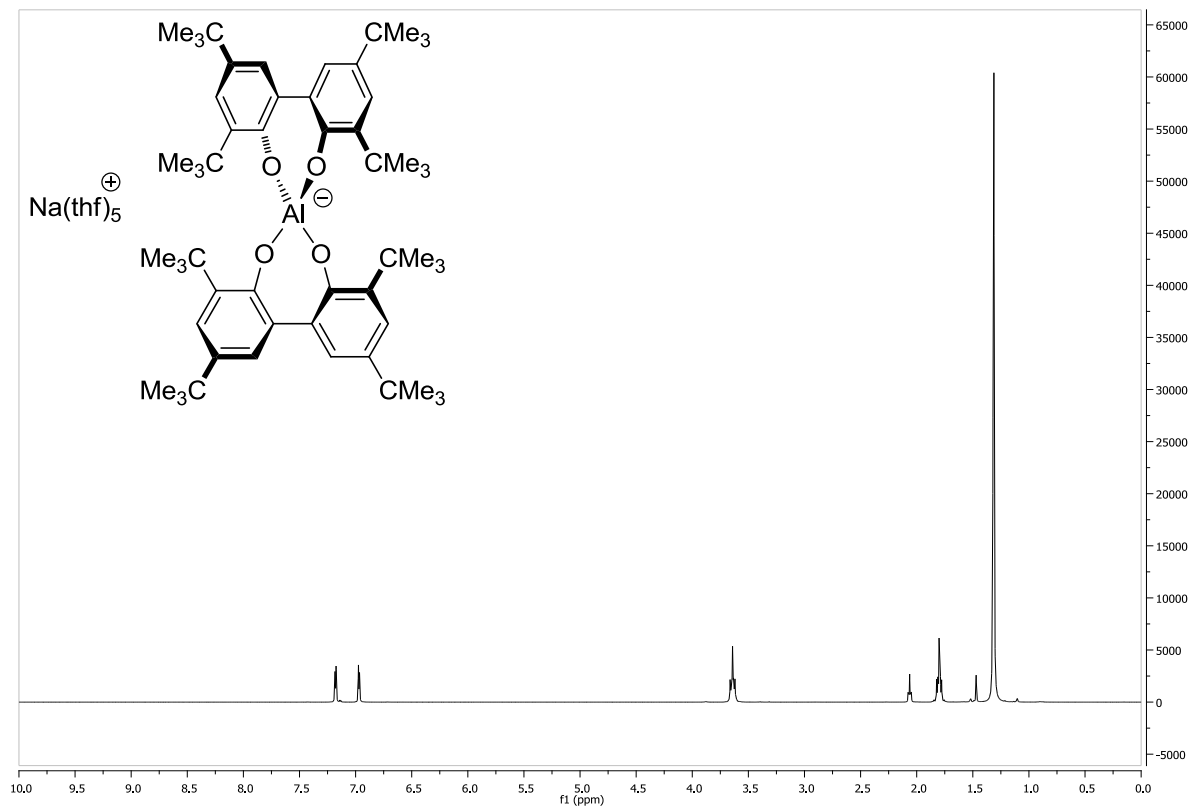


Abbildung 107: ^1H -NMR: (d_6 -Aceton, 250.13 MHz, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat **116**

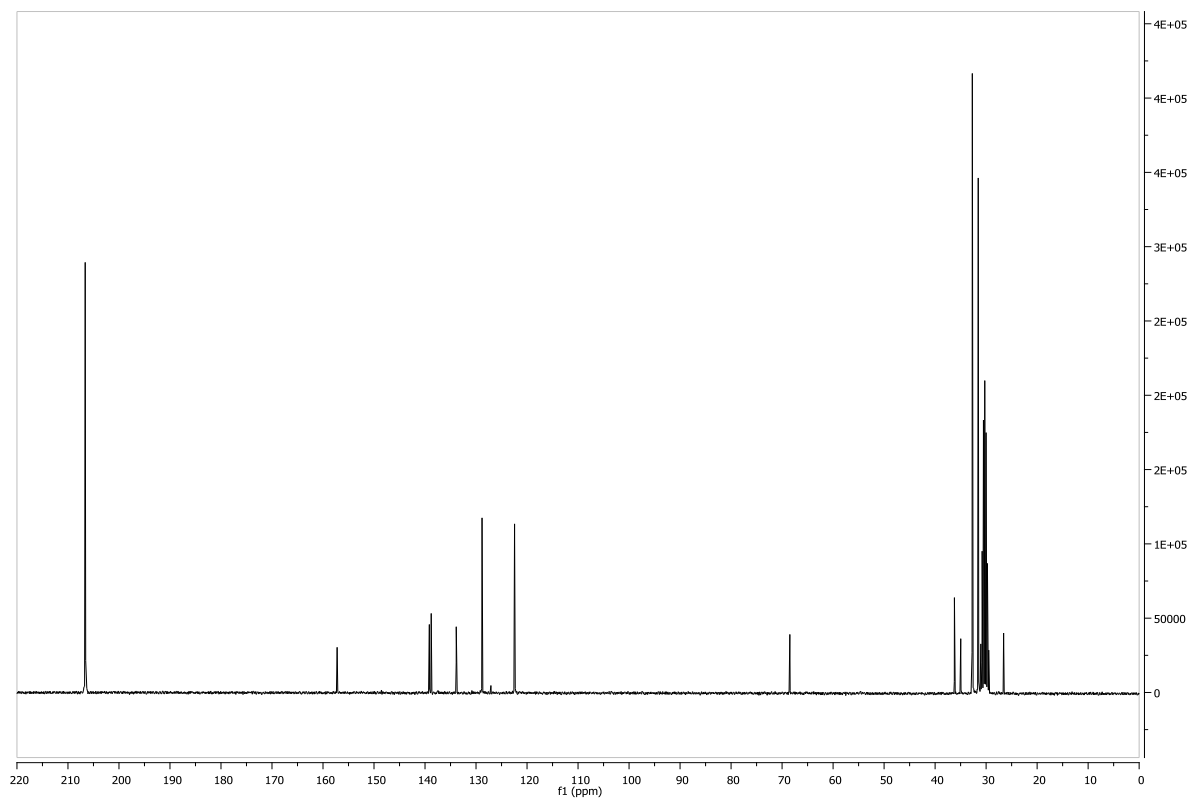


Abbildung 108: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 62.90 MHz, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat **116**

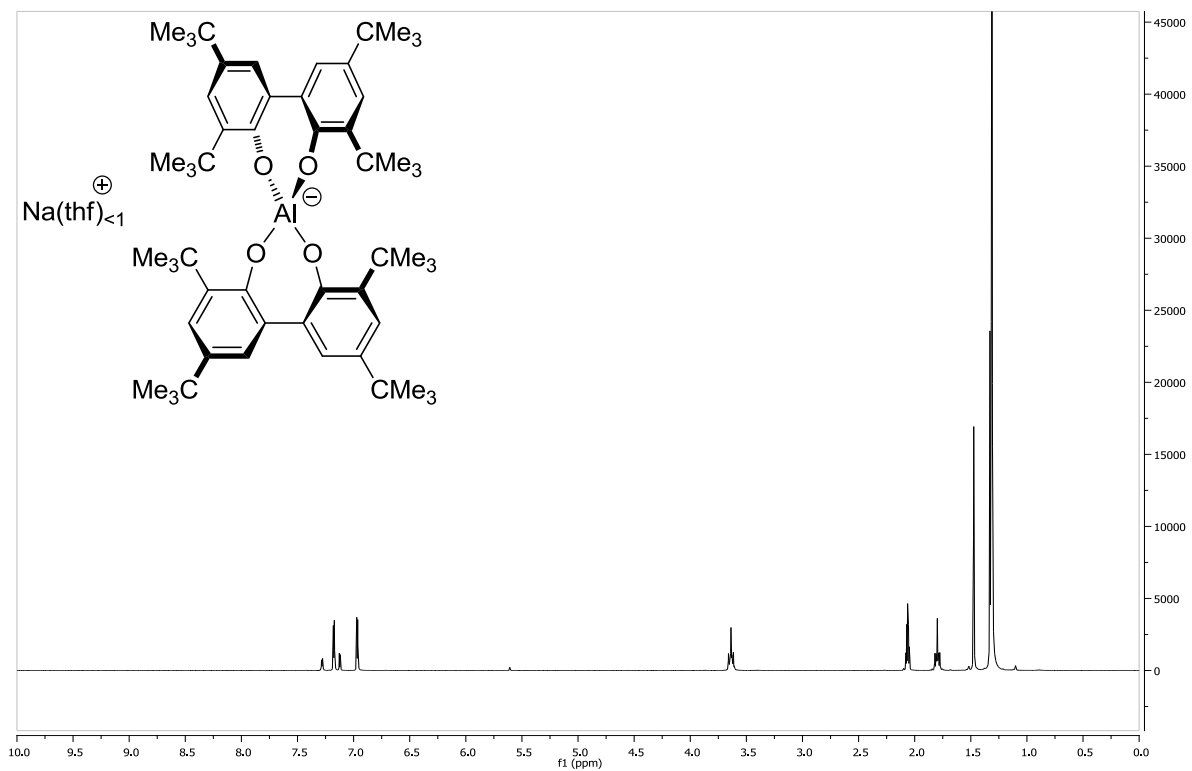


Abbildung 109: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_{0.4}$ -Altebat **117**

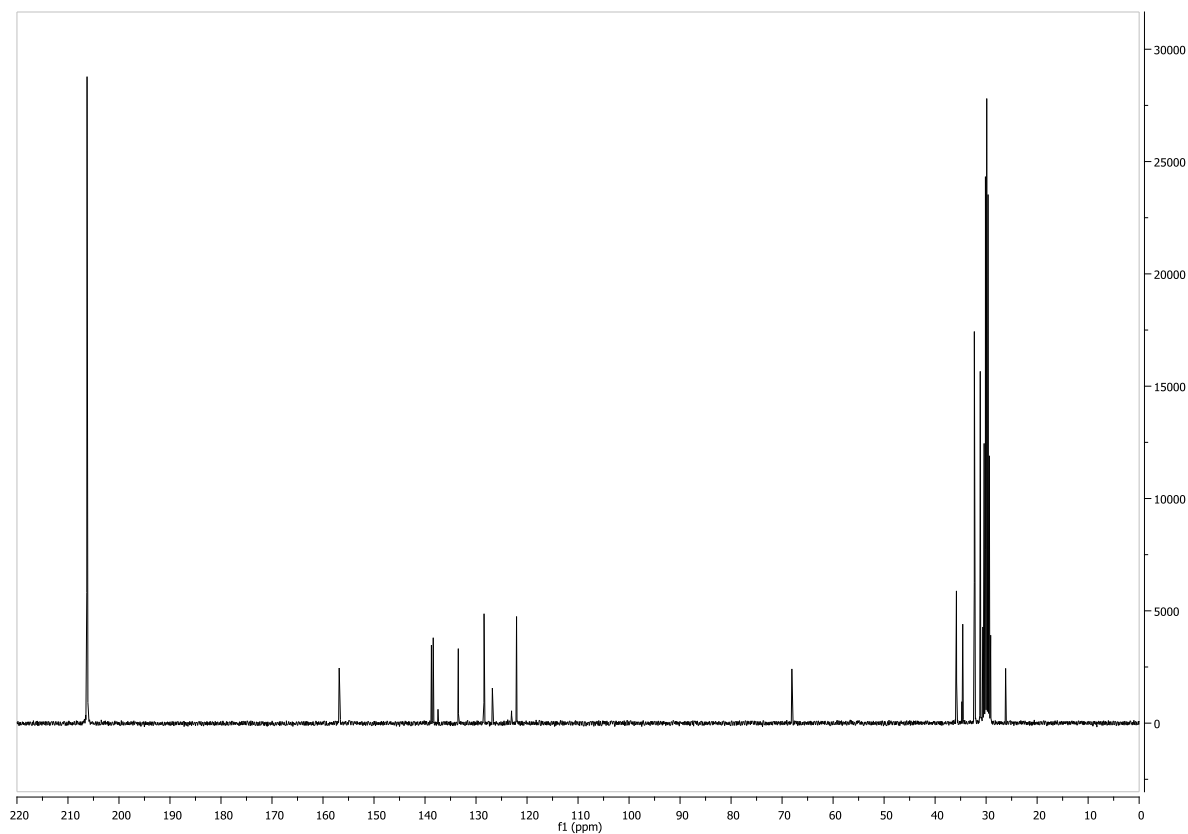


Abbildung 110: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_{0,4}$ -Altebat **117**

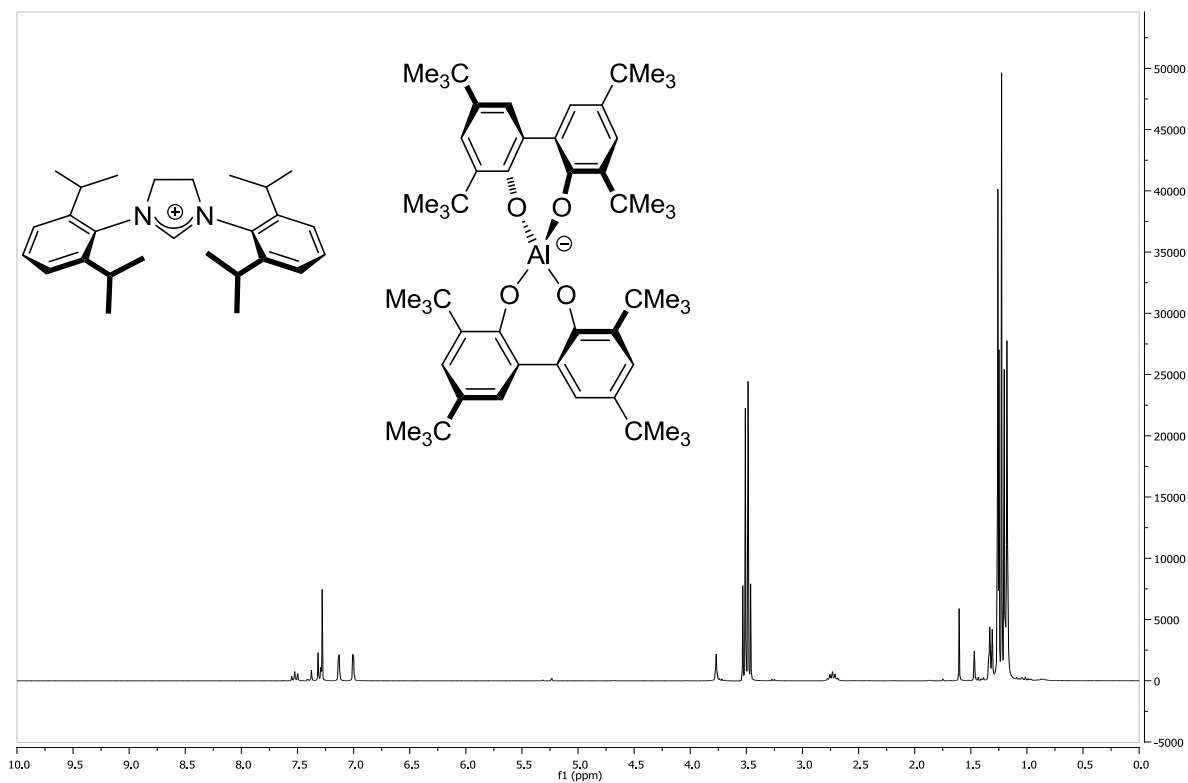


Abbildung 111: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumaltebat **119**

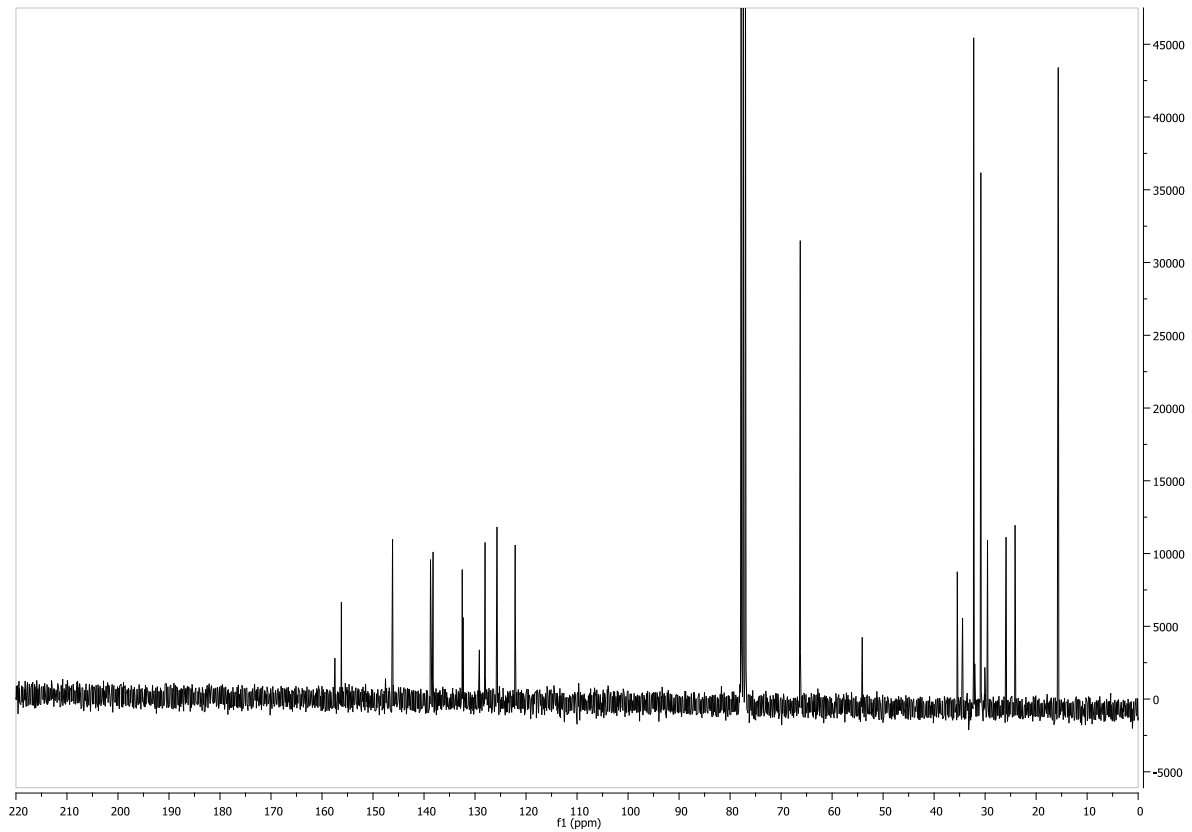


Abbildung 112: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumalatebat **119**

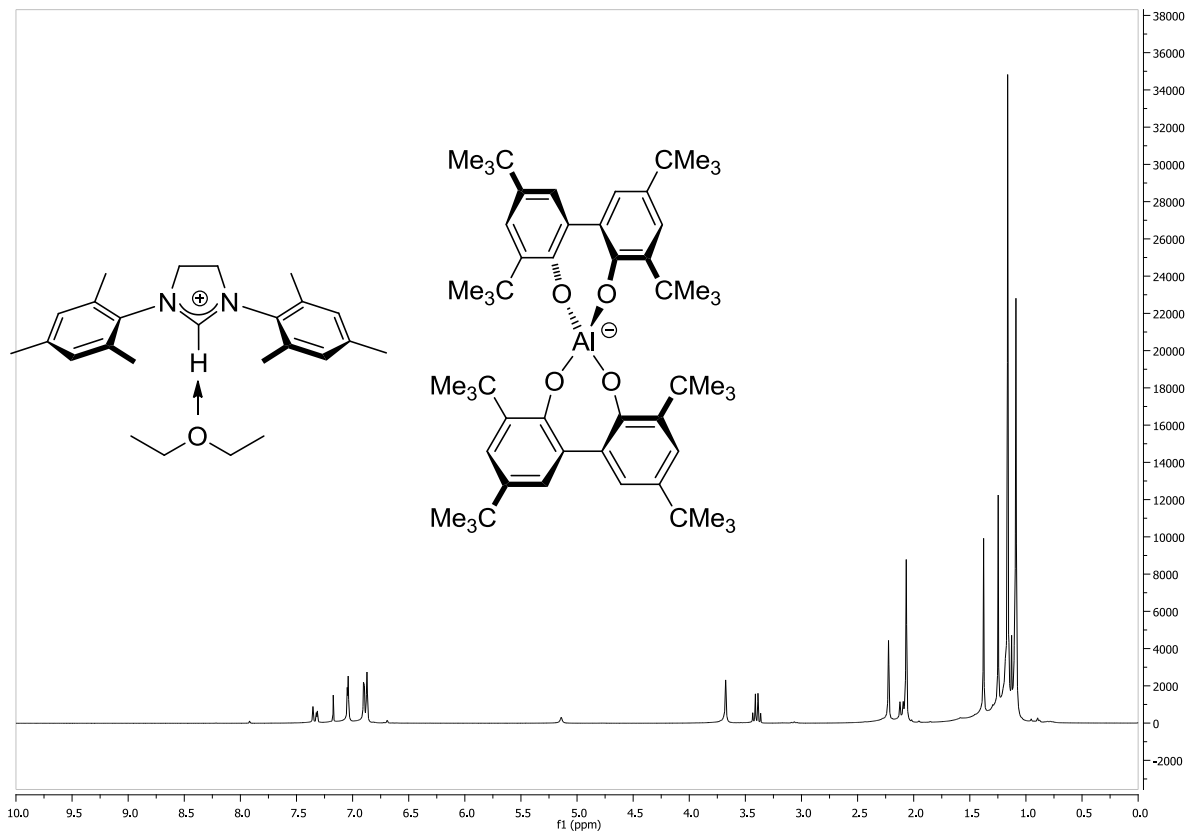


Abbildung 113: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumalatebat **118**

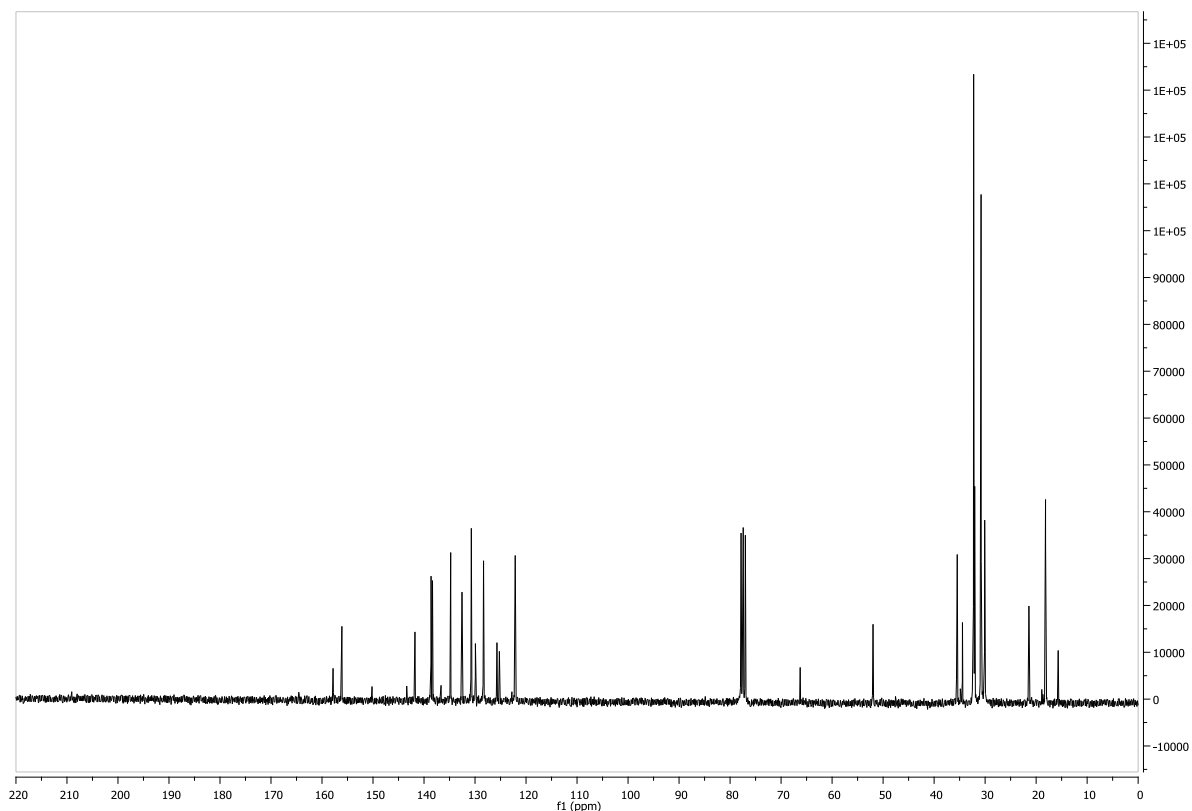


Abbildung 114: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliniumalthebat **118**

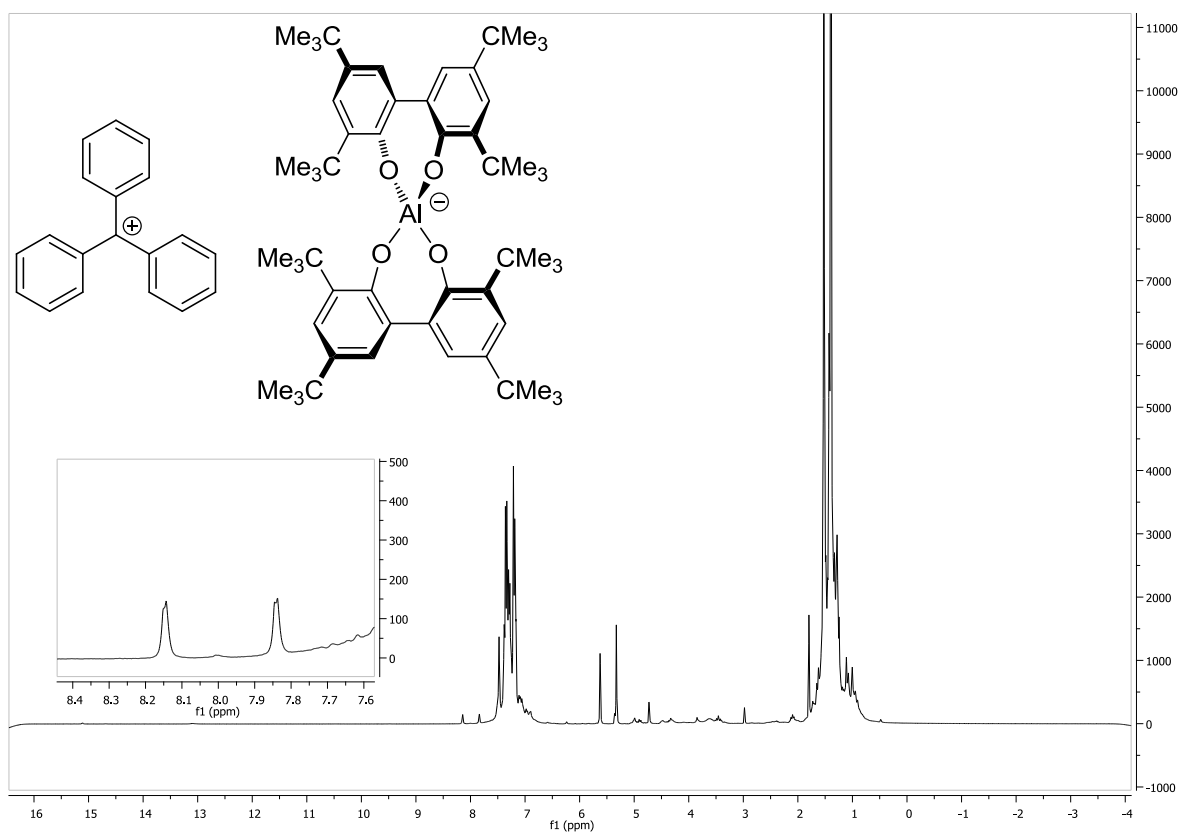


Abbildung 115: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von Tritylalthebat **122**

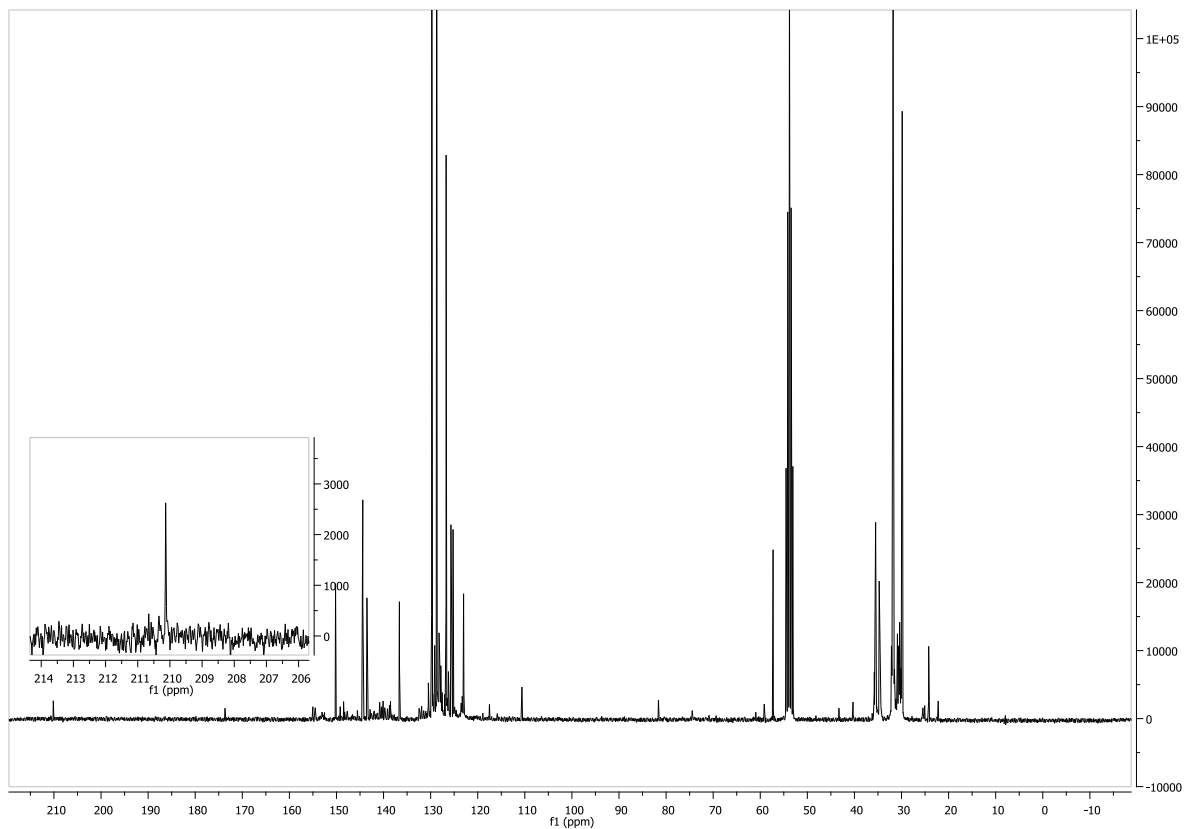


Abbildung 116: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tritylaltebat **122**

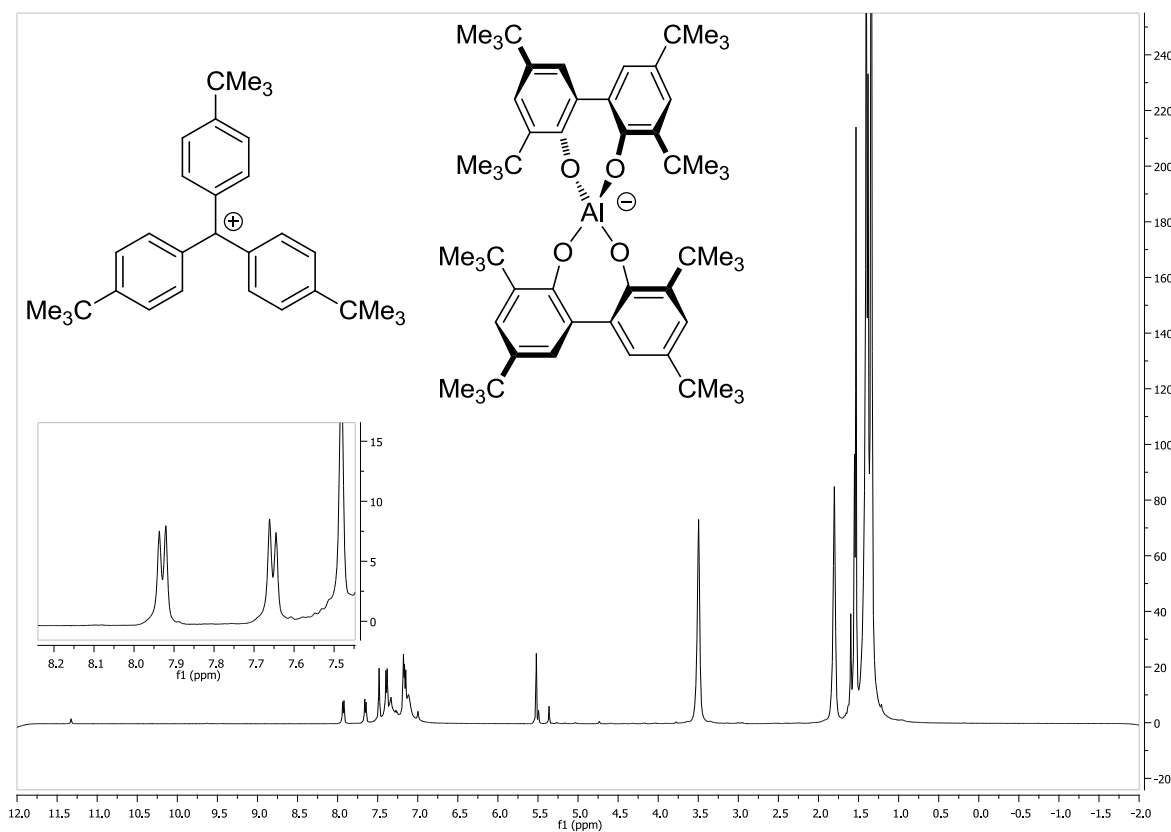


Abbildung 117: ^1H -NMR: (CD_2Cl_2 , 500.13 MHz, 25 °C) von 4,4',4''-Tris(4-*tert*-butylphenyl)methylumaltebat **123**

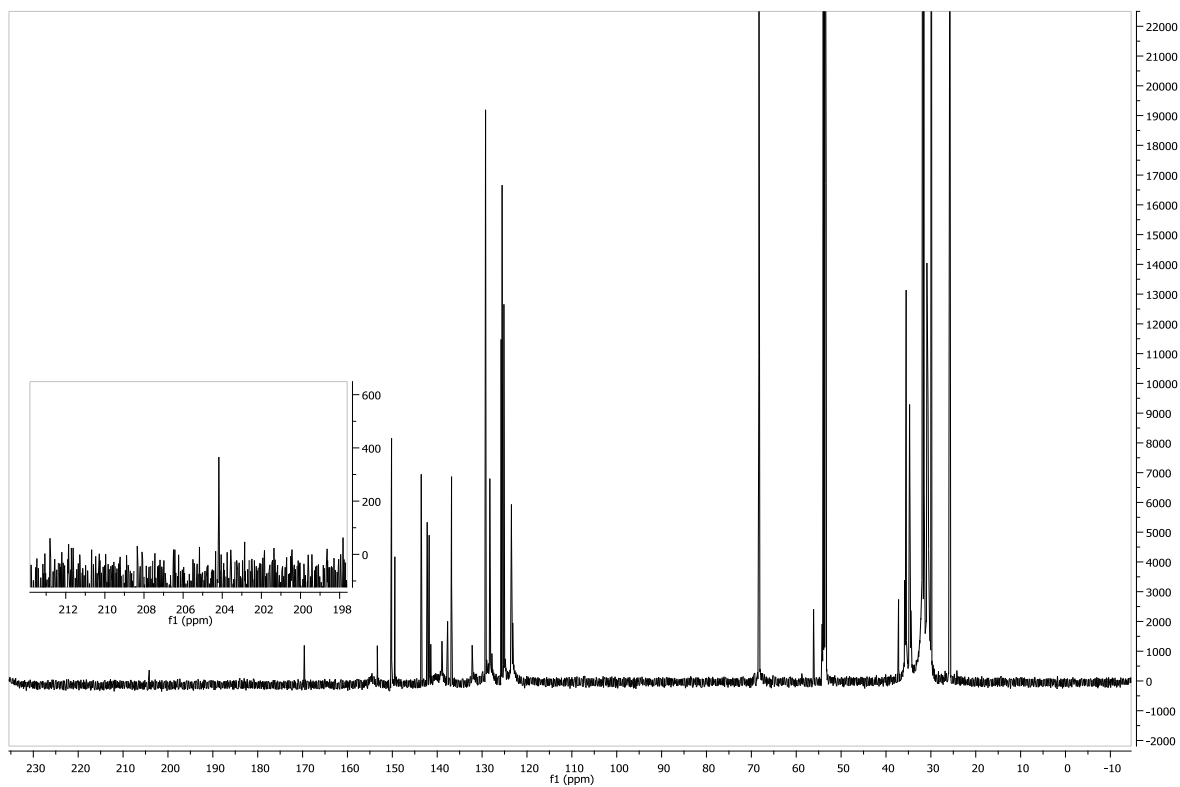


Abbildung 18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.76 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 4,4',4''-Tris(4-*tert*-butylphenyl)methylumalbat **123**

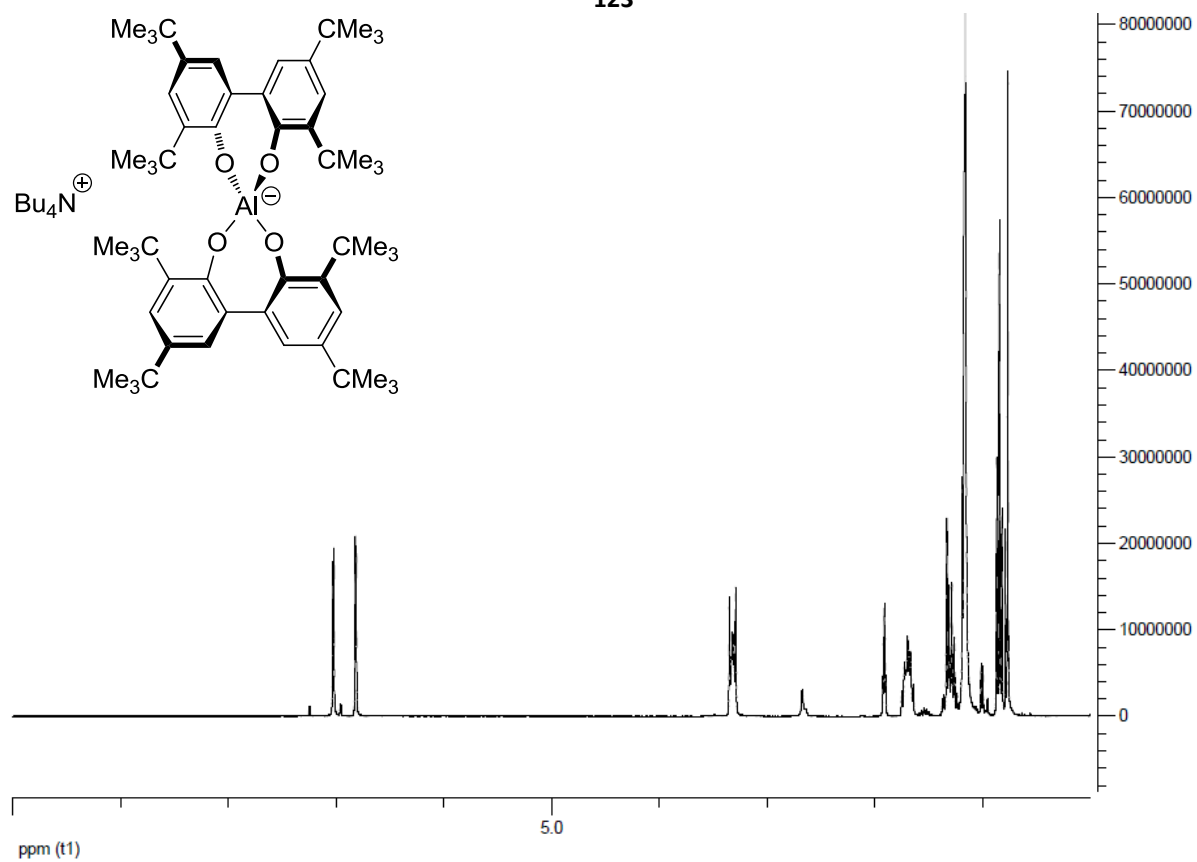


Abbildung 19: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetrabutylammoniumalbat **120**

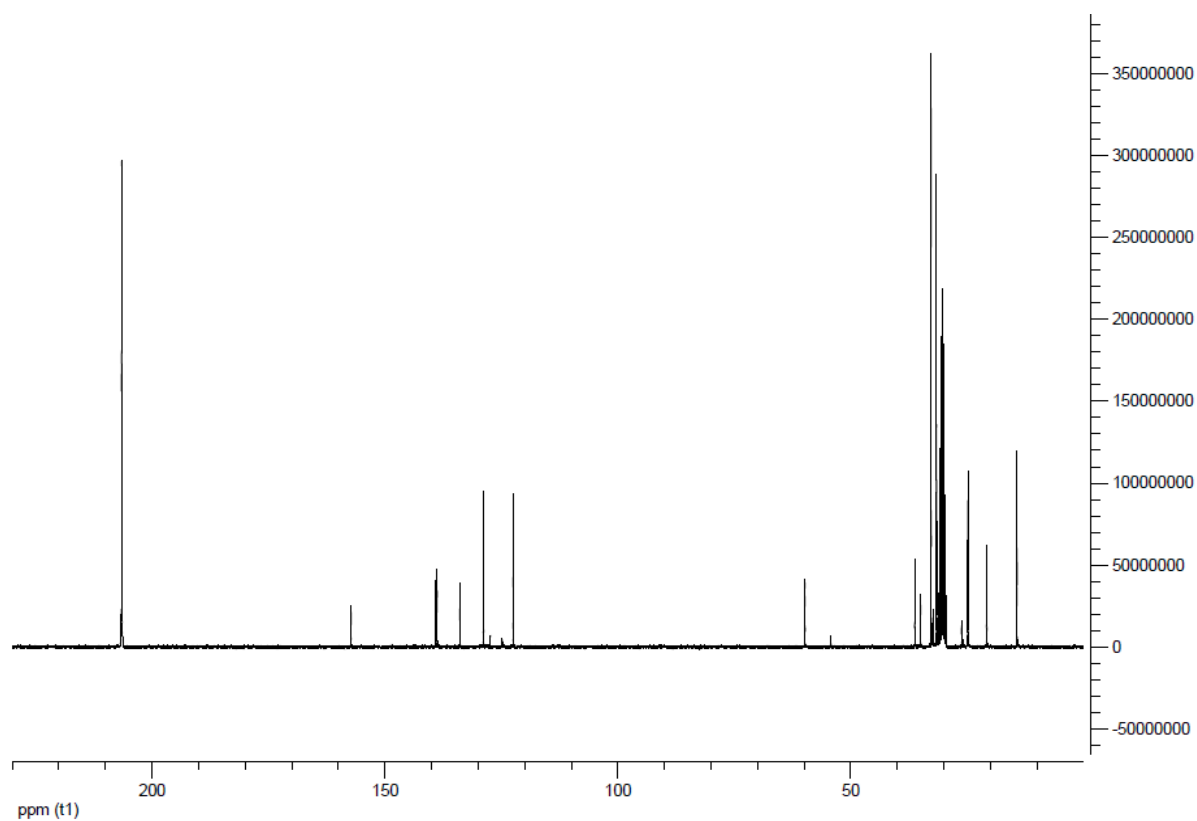


Abbildung 120: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetrabutylammoniumsalz **120**

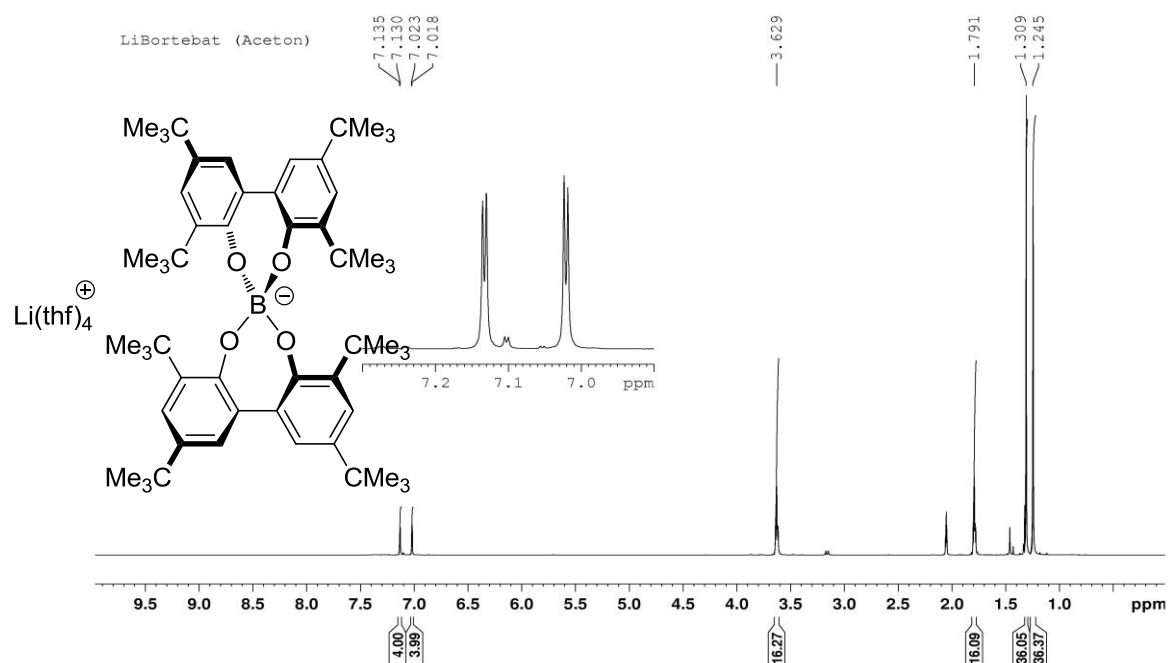


Abbildung 121: ^1H -NMR: (500.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Boratecat **129**

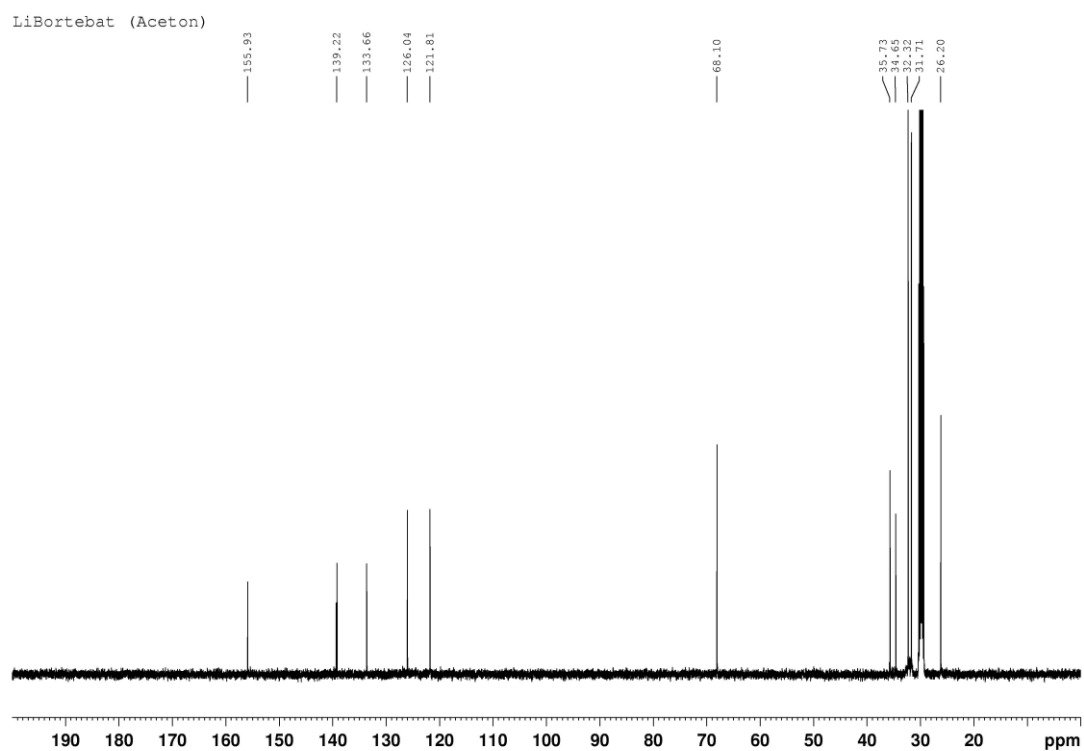


Abbildung 122: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat **129**

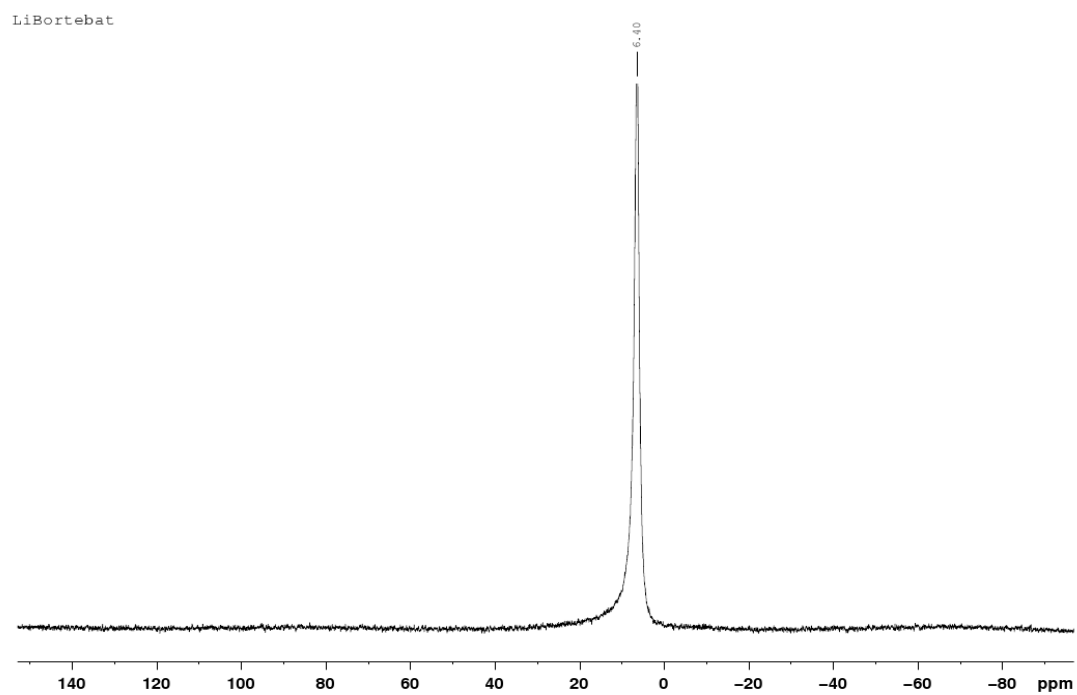


Abbildung 123: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 64.14 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -Bortebat **129**

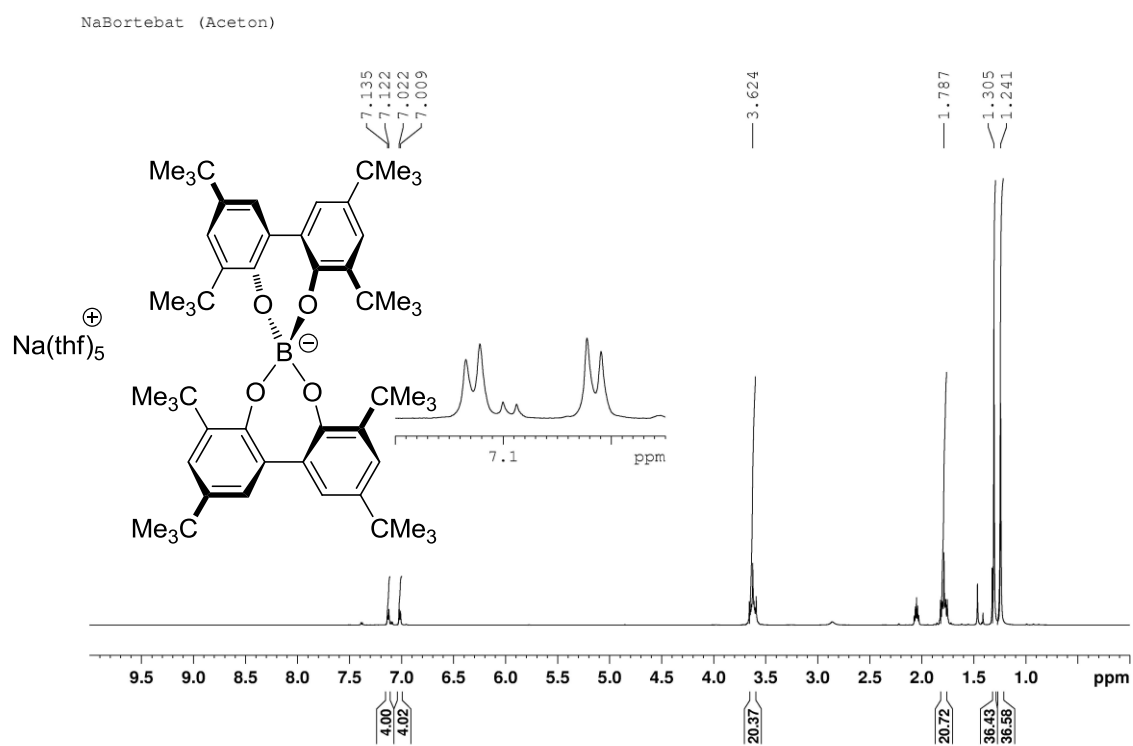


Abbildung 124: ¹H-NMR: (199.92 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) von Na(thf)₅-Bortebat 130

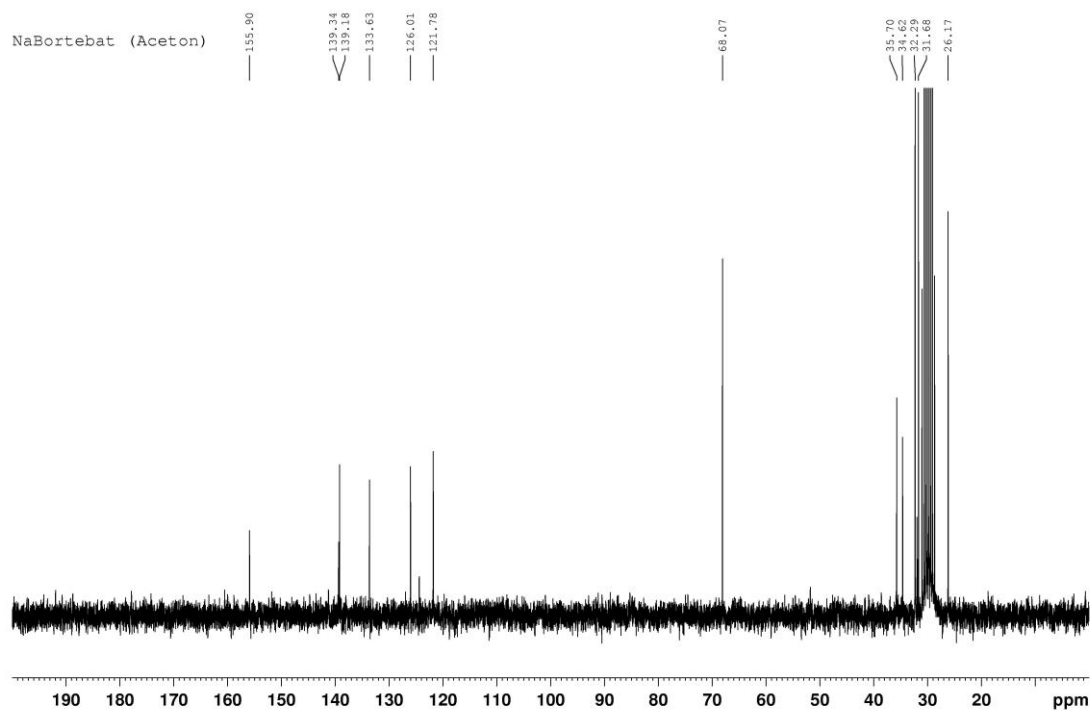


Abbildung 125: ¹³C{¹H}-NMR: (50.27 MHz, d₆-Aceton, 25 °C) von Na(thf)₅-Bortebat 130

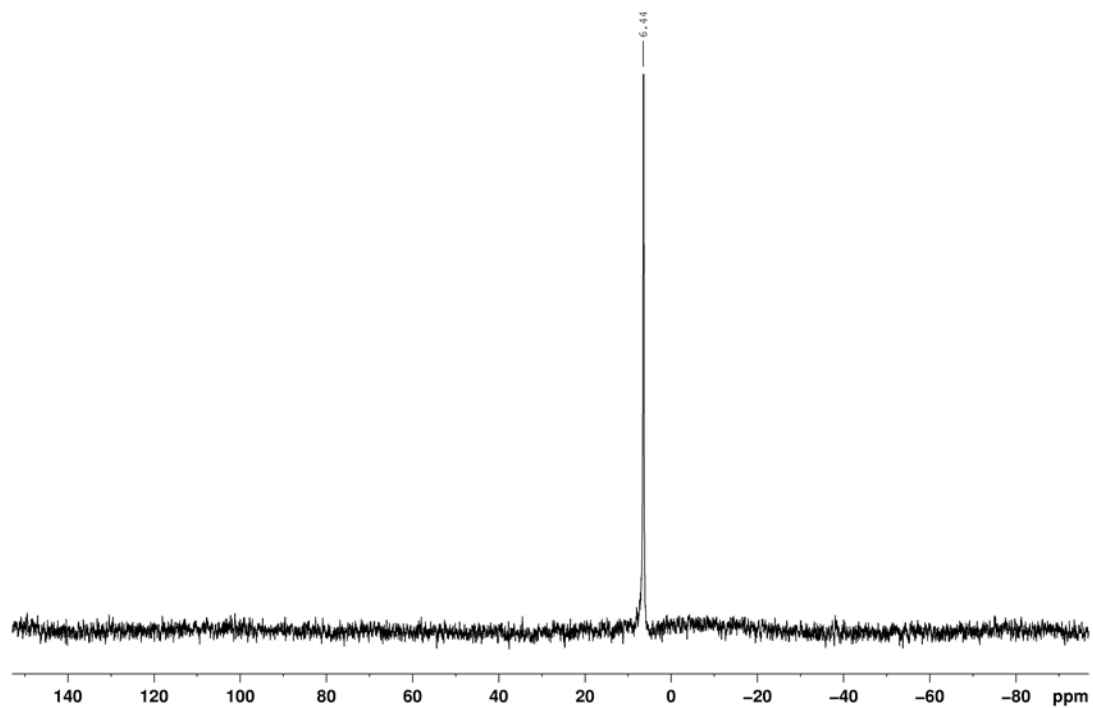


Abbildung 126: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (64.14 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Bortebat **130**

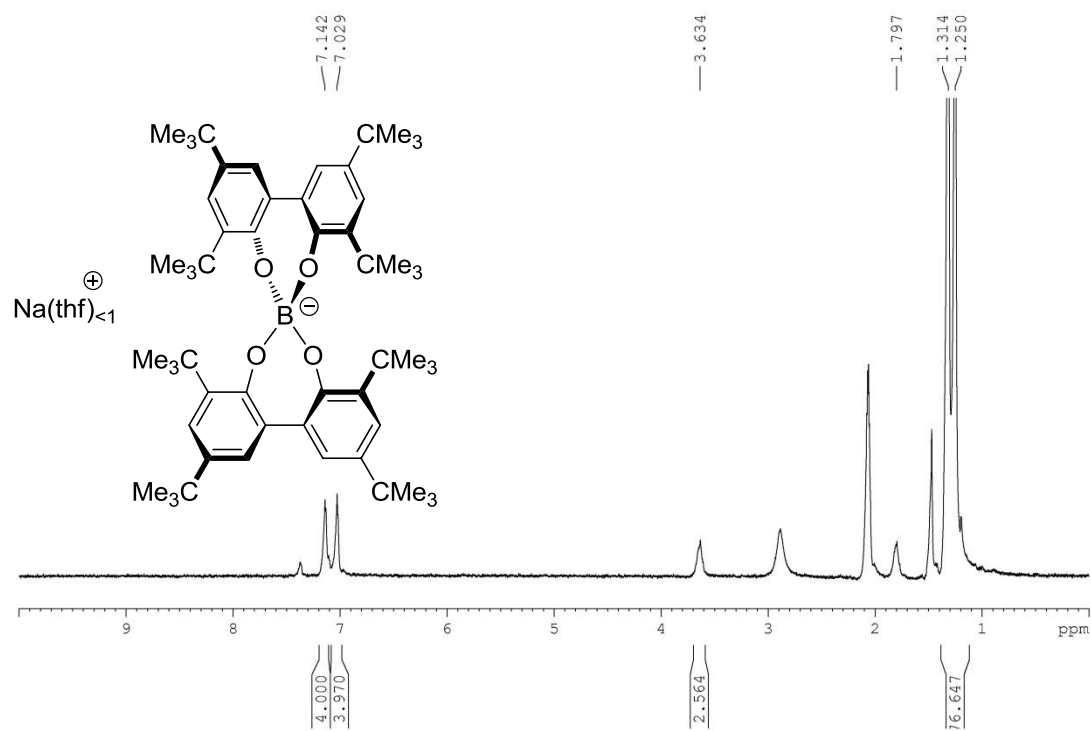


Abbildung 127: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Na}(\text{thf})_4$ -Bortebat **131**

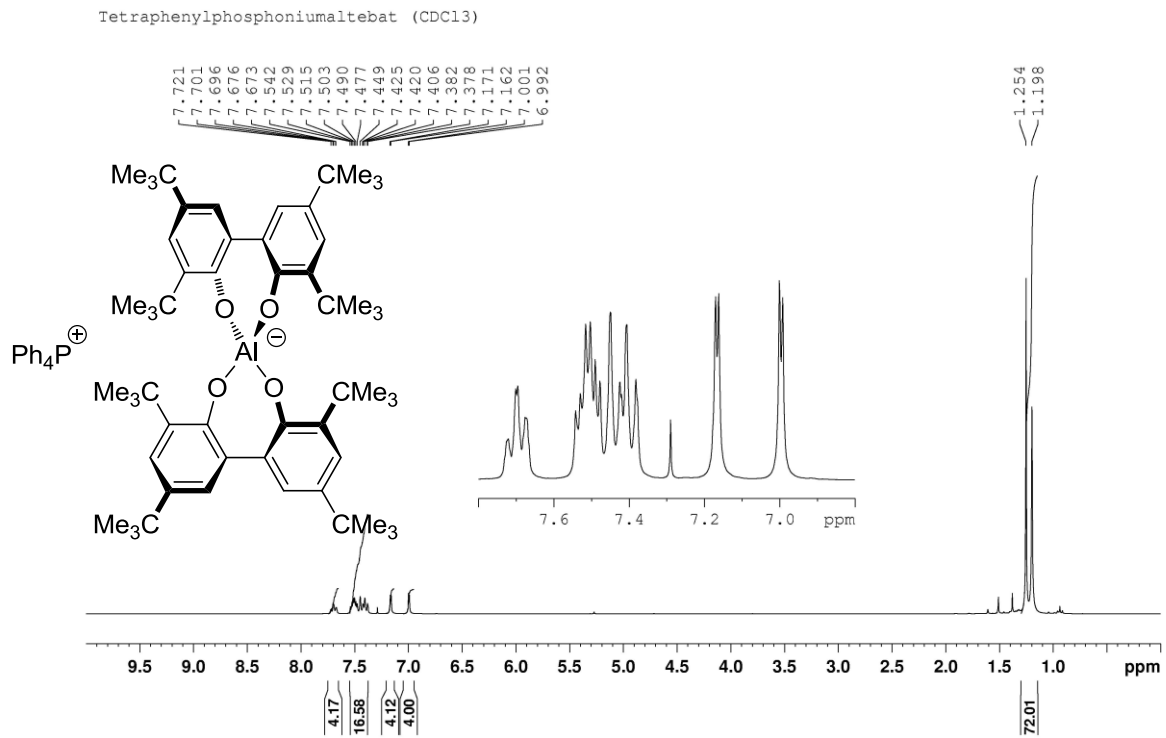


Abbildung 128: $^1\text{H-NMR}$: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumalthebat **121**

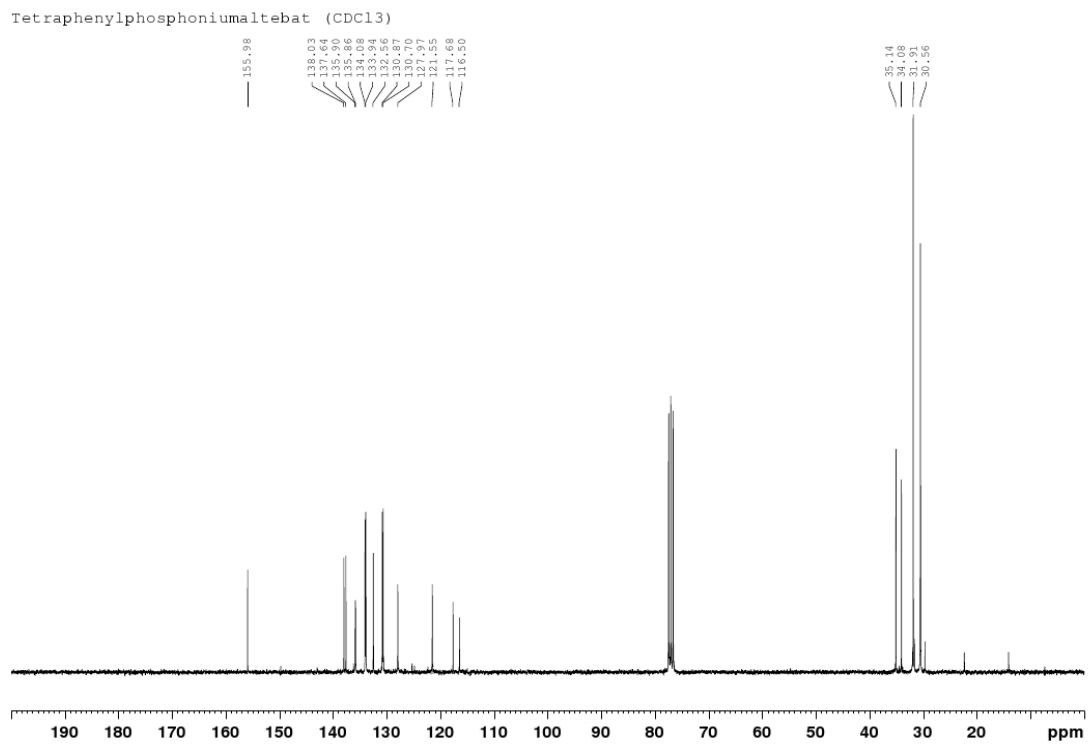


Abbildung 129: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumalthebat **121**

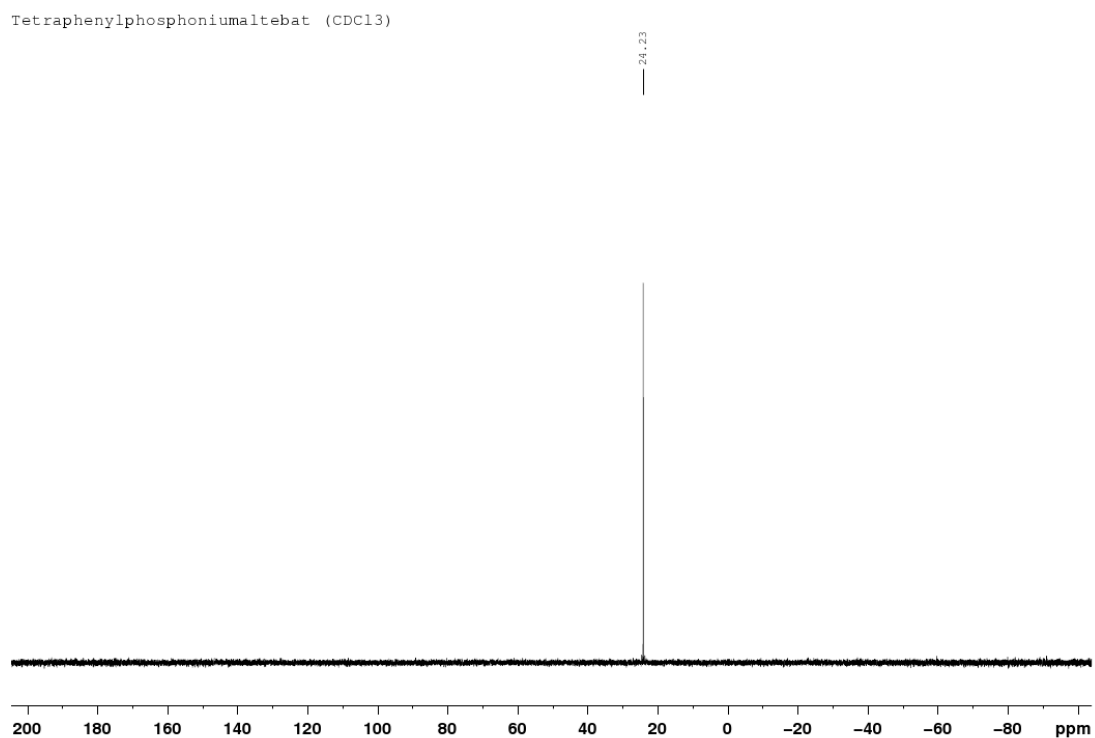


Abbildung 130: ³¹P NMR (101.26 MHz, CDCl₃, 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumalthebat **121**

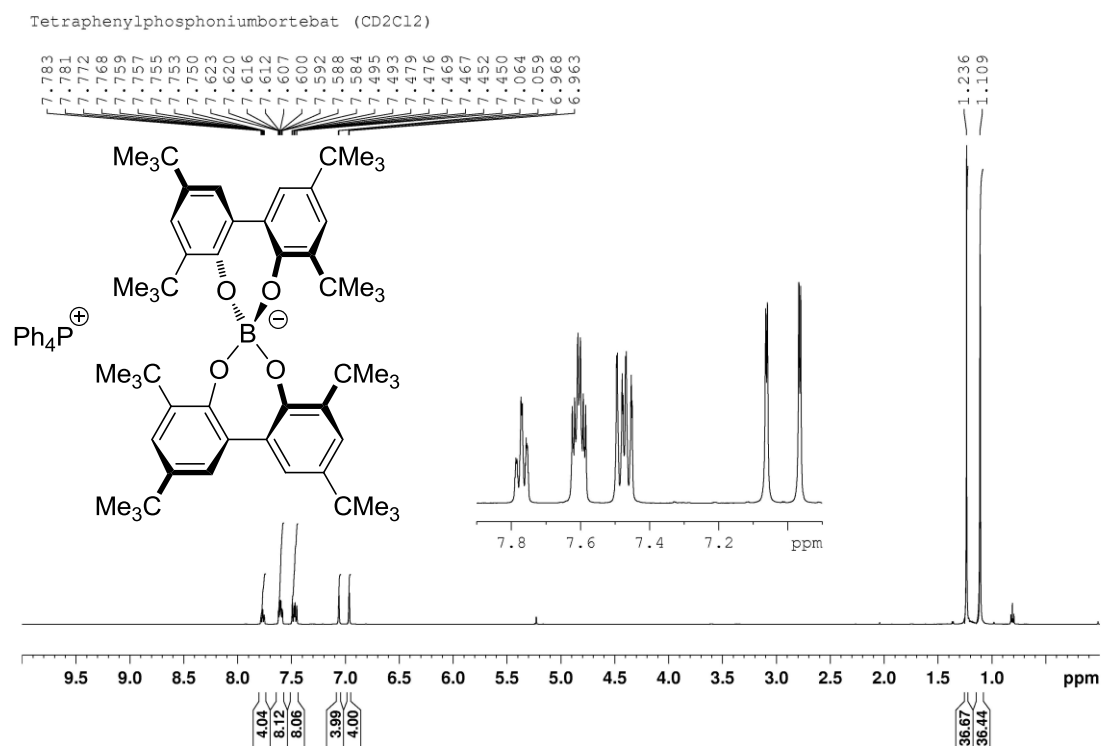


Abbildung 131: ¹H-NMR: (500.13 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**

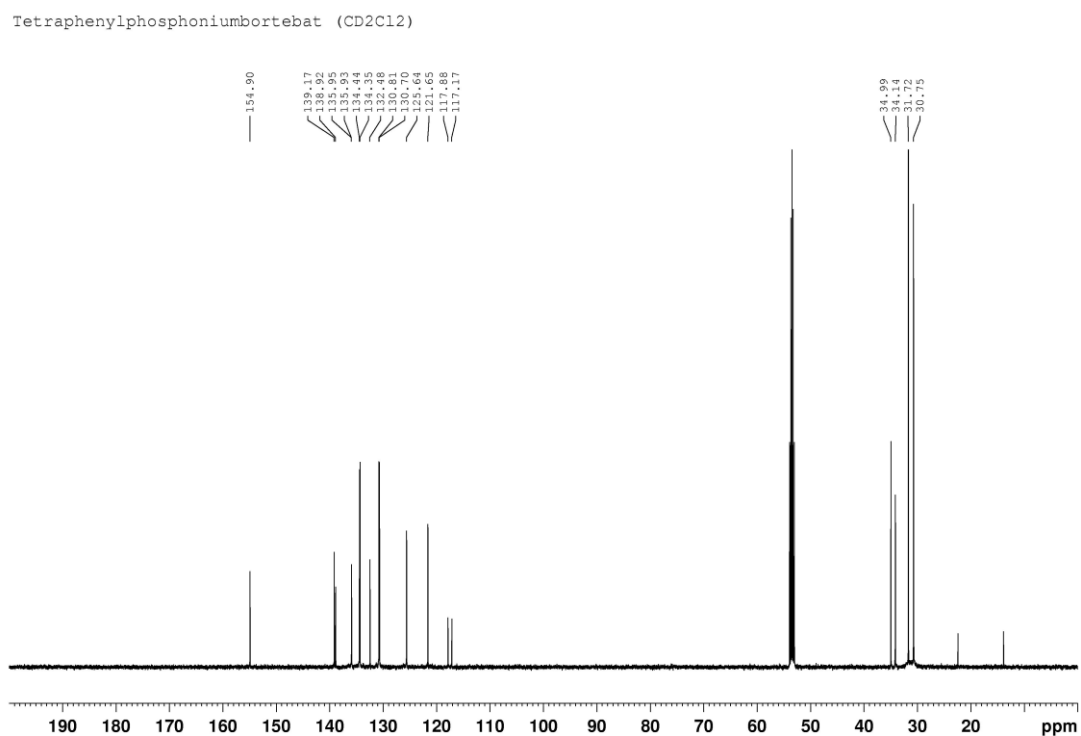


Abbildung 132: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (125.77 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**

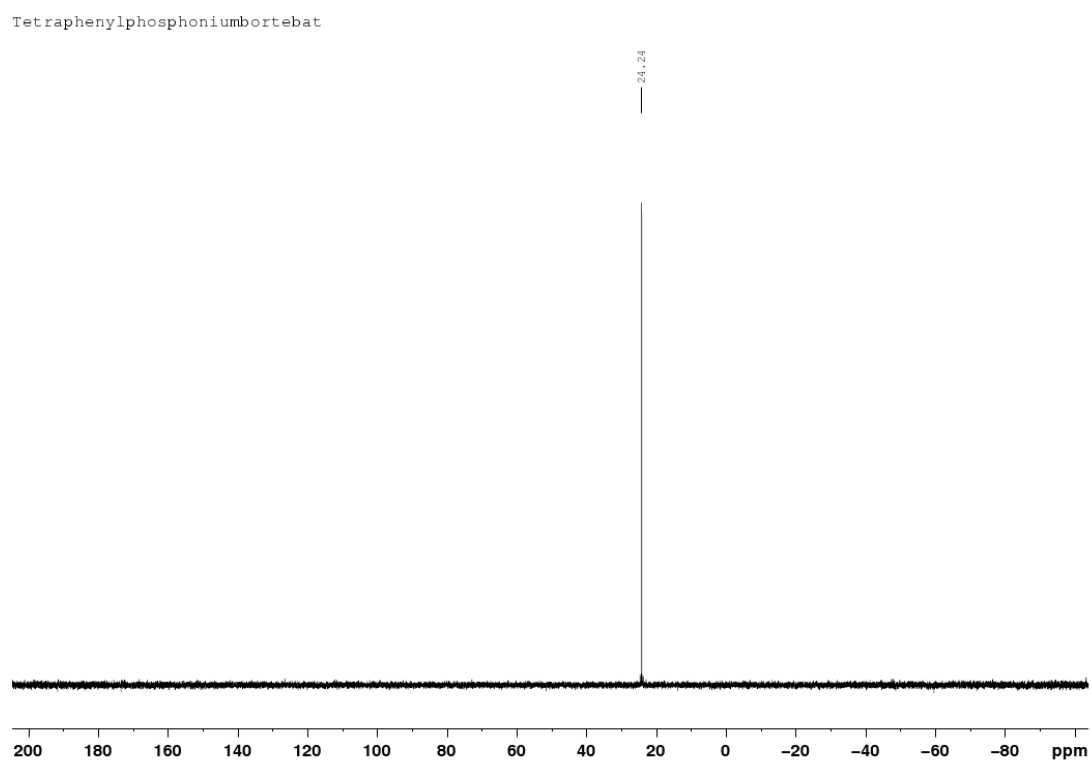
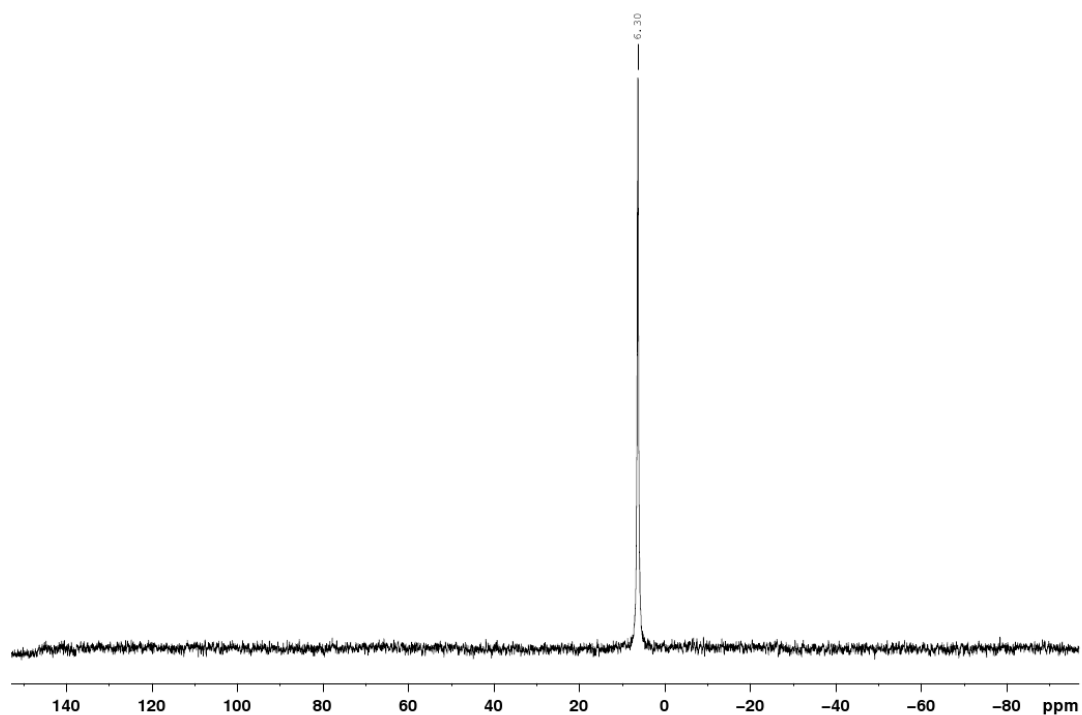
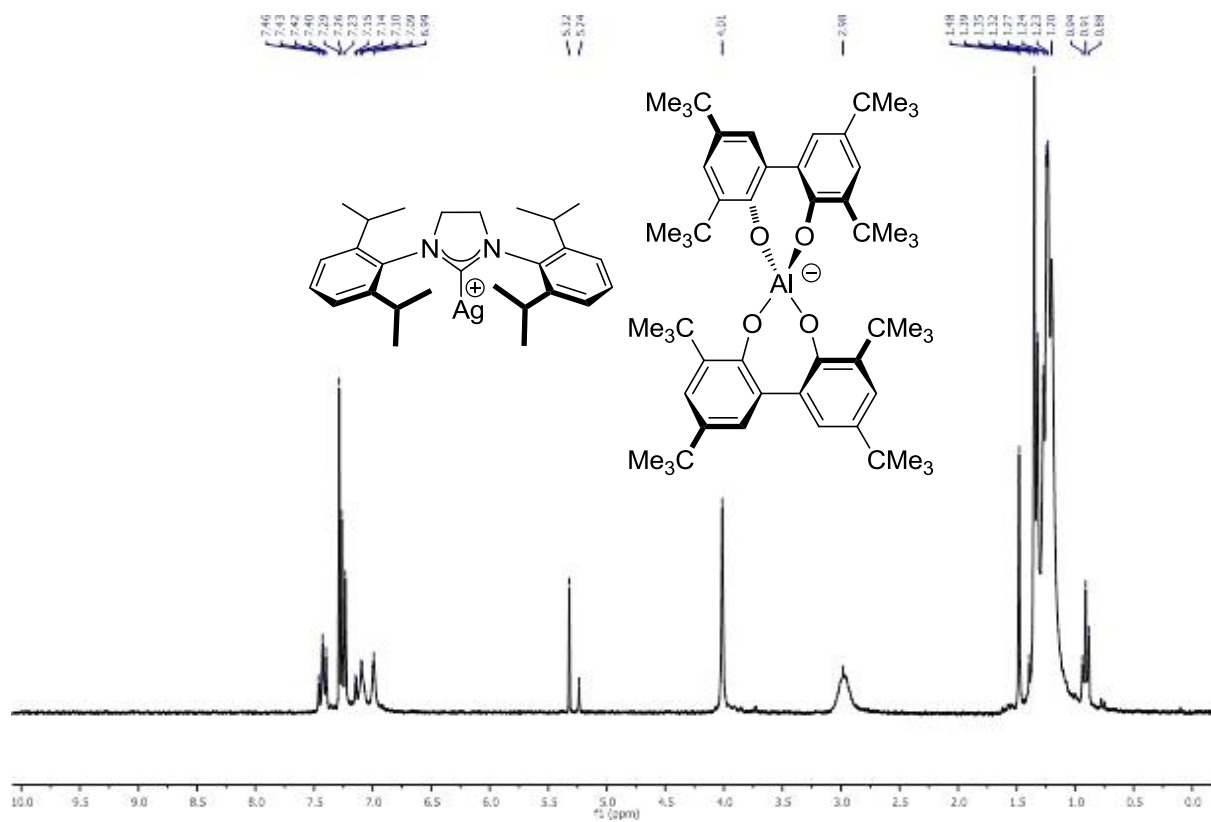


Abbildung 133: ^{31}P -NMR: (202.47 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**

Tetraphenylphosphoniumbortebat (CD₂Cl₂)Abbildung 134: ¹¹B{¹H}-NMR: (64.14 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C) von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**Abbildung 135 ¹H-NMR: (250.13 MHz, CDCl₃, 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)albat **125**

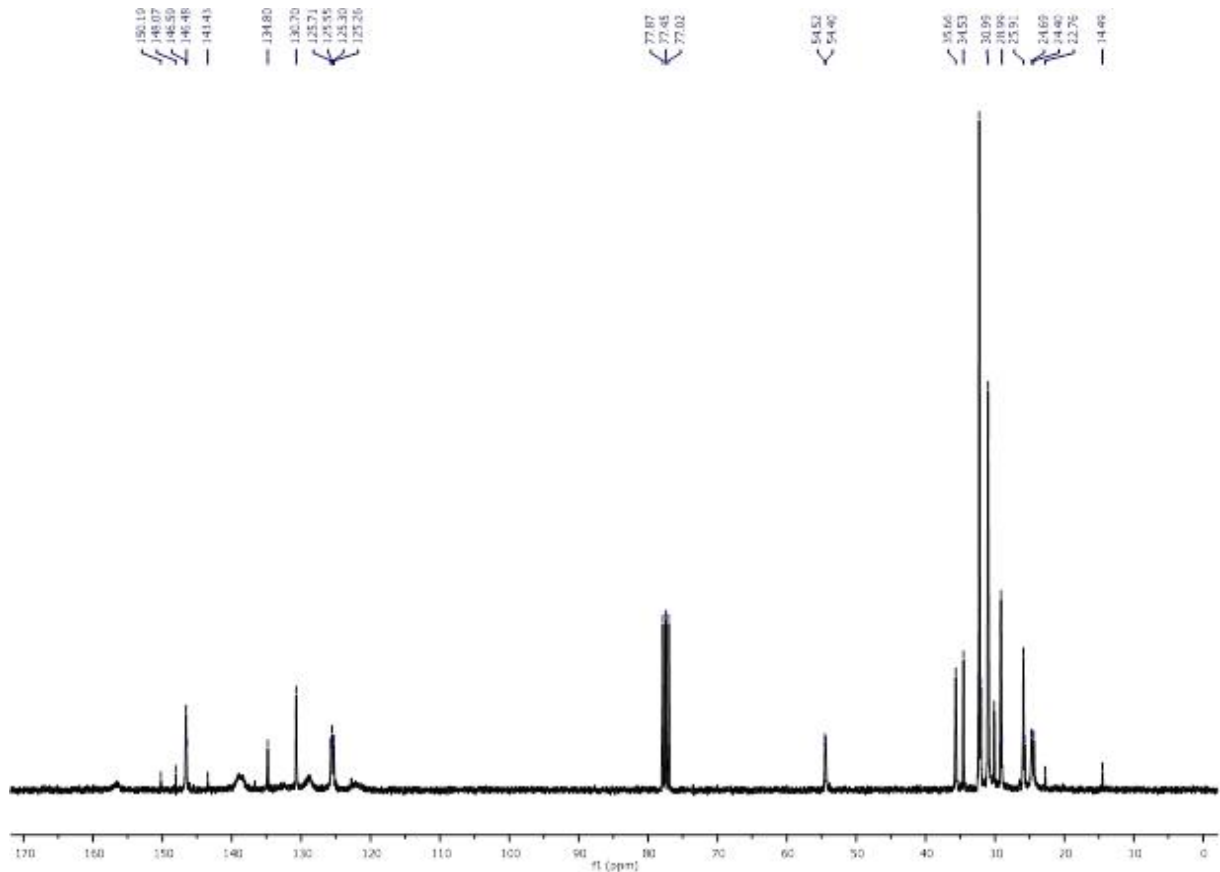


Abbildung 136: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (CDCl_3 , 75.48 MHz, 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-silber(I)albebat **125**

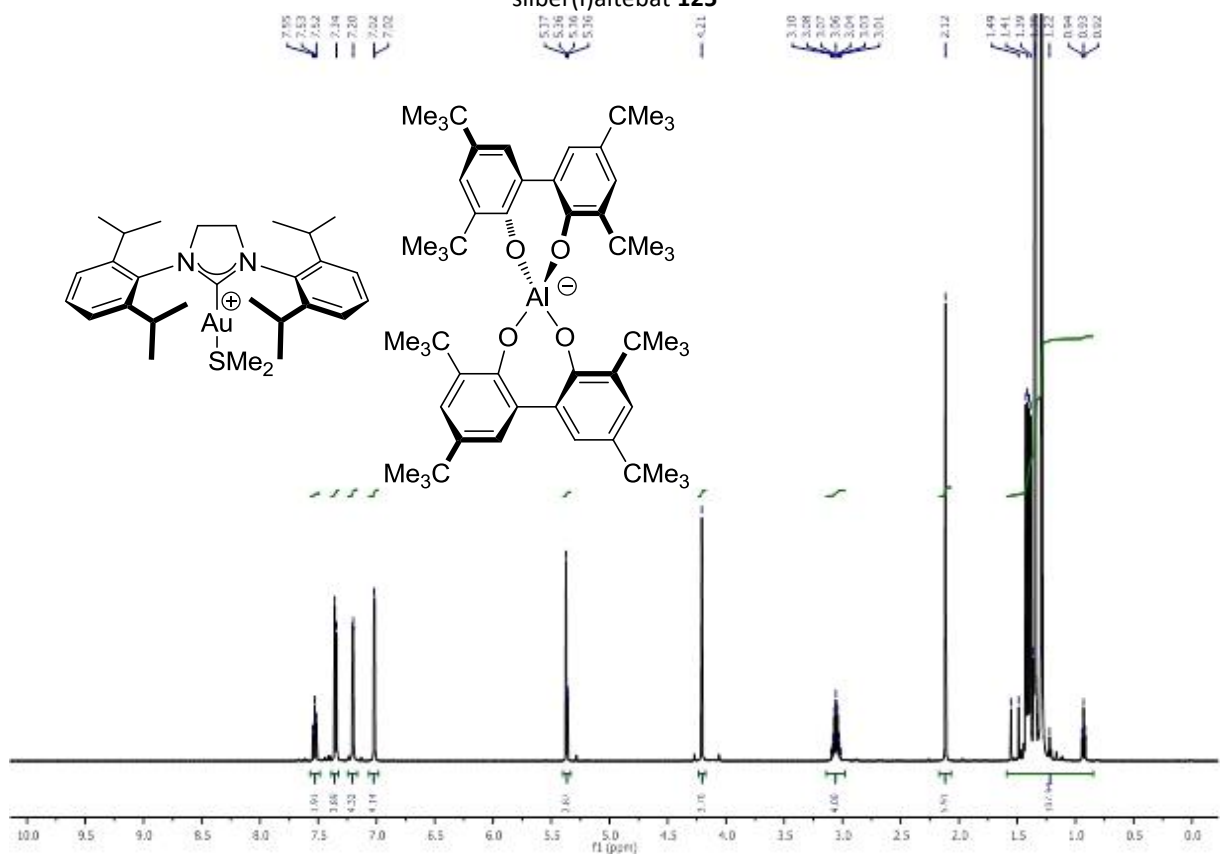


Abbildung 137: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-dimethylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)albebat **124**

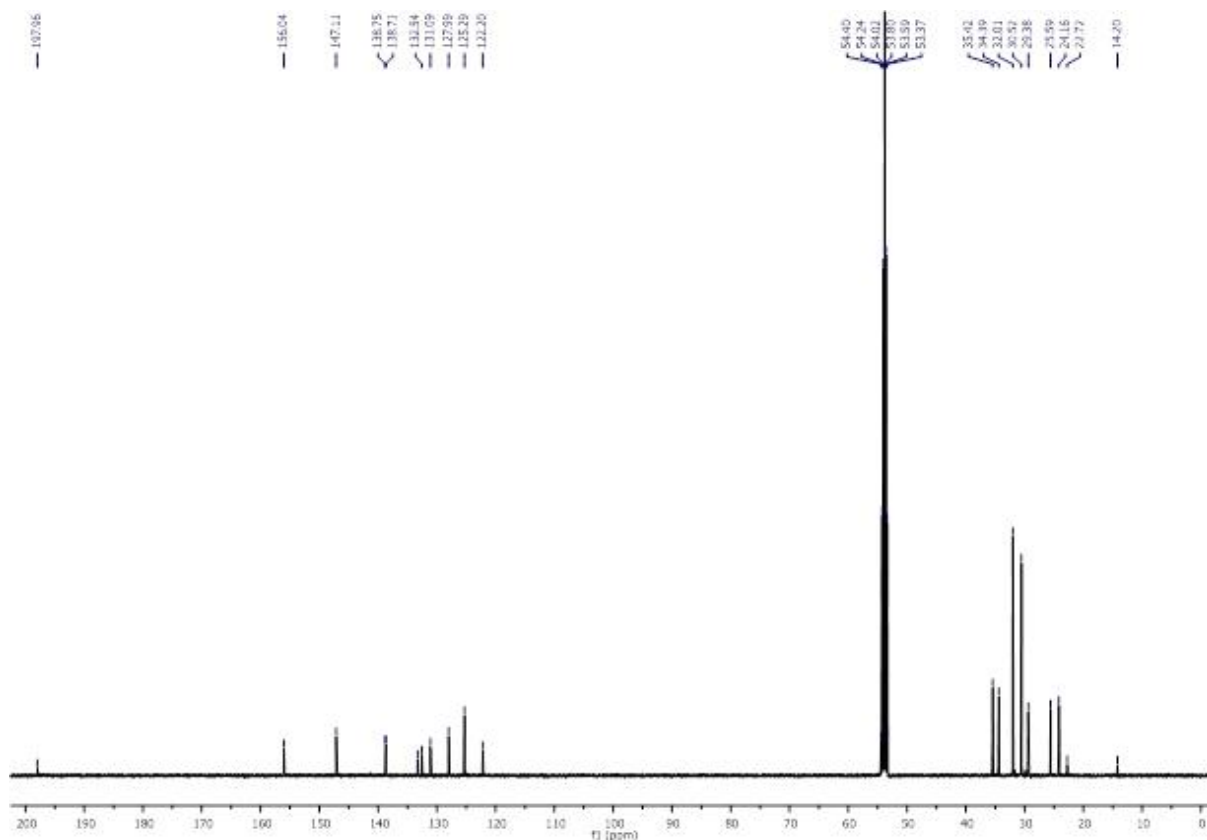


Abbildung 138: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (75.48 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat **124**

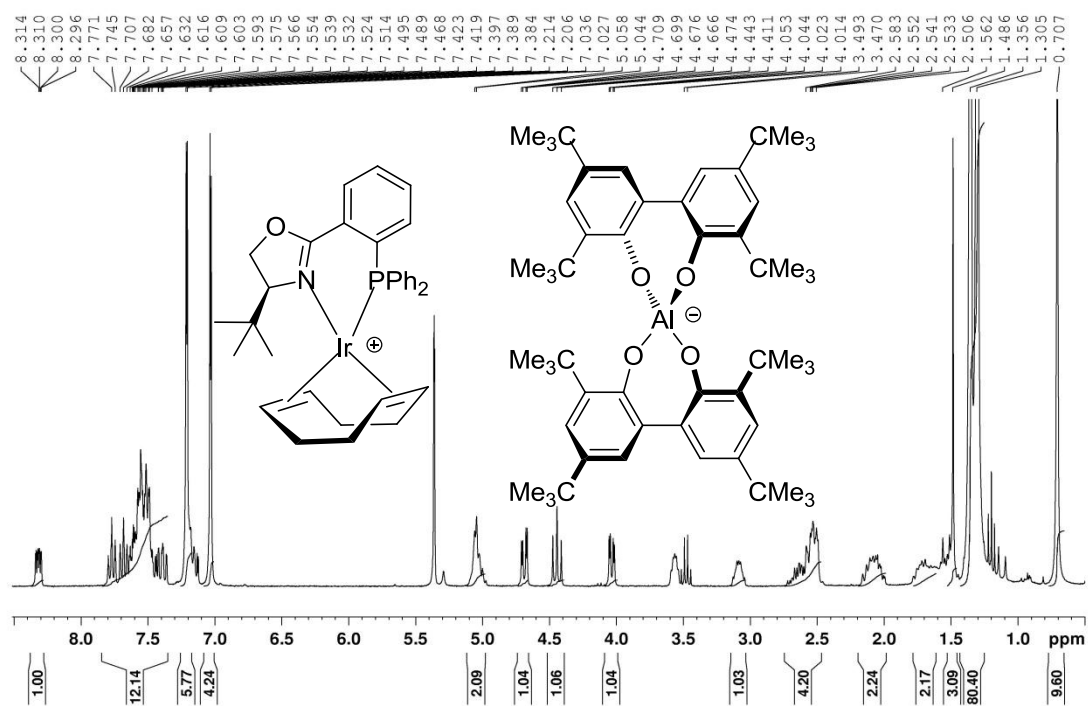


Abbildung 139: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)- $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2\text{-}(\text{di}(\text{phenylphosphino})\text{phenyl})\text{-}4,5\text{-dihydro-}4\text{-tert-butyl-oxazol})\text{iridium(I)}]\text{altebat } \mathbf{127}$

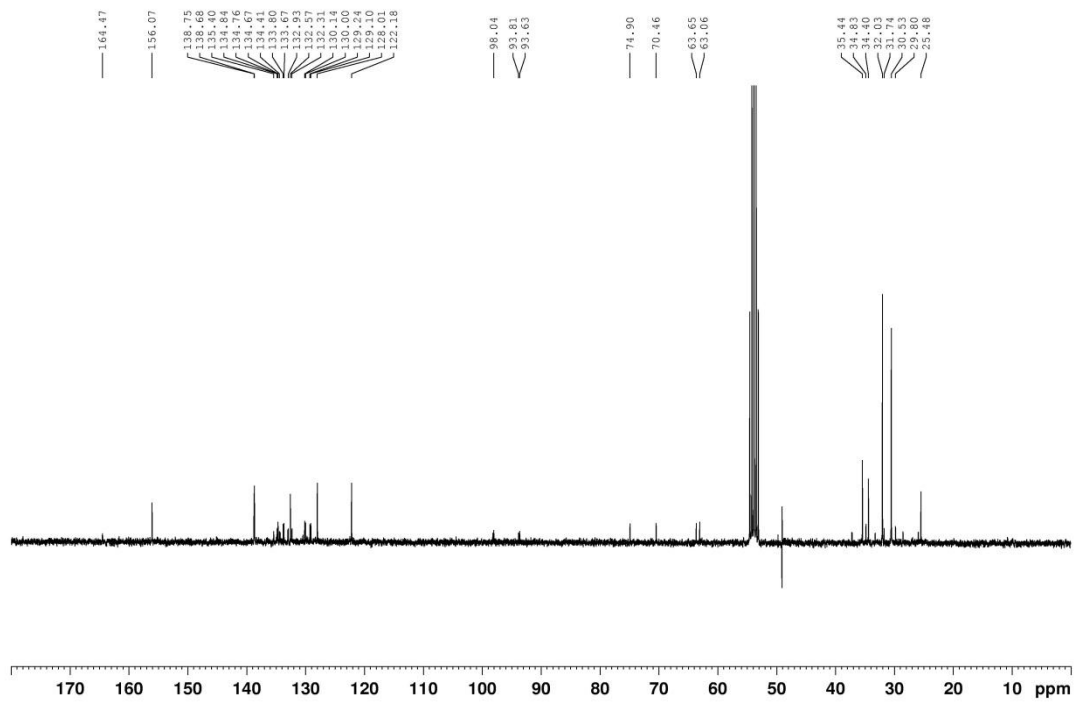


Abbildung 140: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)- $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})\text{-}4,5\text{-dihydro-}4\text{-tert-butyl-oxazol}]\text{iridium(I)}]\text{]al\text{tebat } \mathbf{127}$

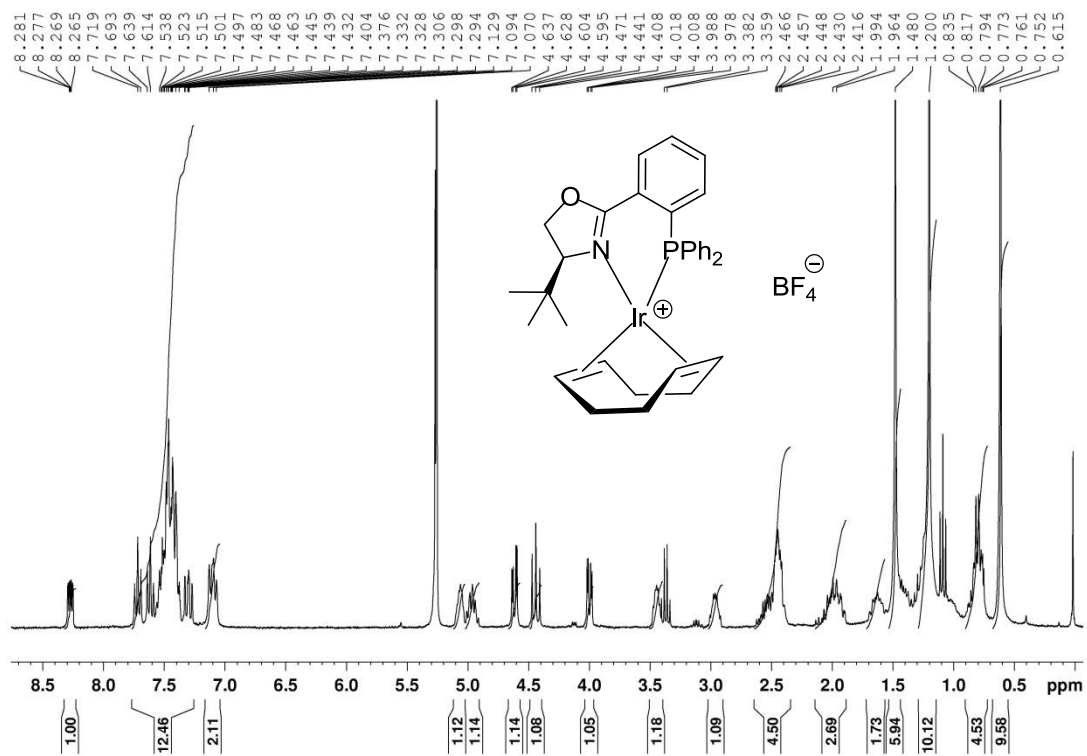


Abbildung 141: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von (-)- $[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\{(\text{4S})\text{-}2\text{-}[(2(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})\text{-}4,5\text{-dihydro-}4\text{-tert-butyl-oxazol}]\text{iridium(I)}]\text{]tetrafluoroborat } \mathbf{171}$

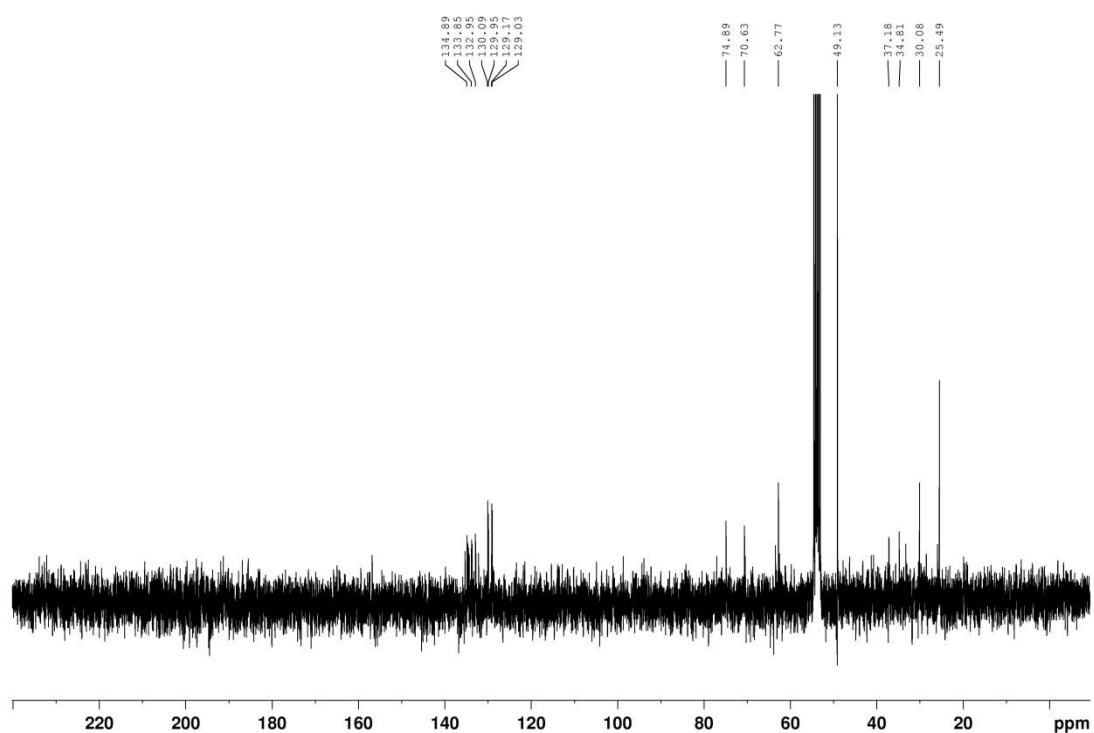


Abbildung 142: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) von $(-)-[(\eta^4\text{-}1,5\text{-Cyclooctadien})\text{-}\{(4\text{S})\text{-}2\text{-}[(2(\text{diphenylphosphino})\text{phenyl})\text{-}4,5\text{-dihydro-}4\text{-tert-butyl-oxazol}]\text{iridium(I)}]\text{tetrafluorborat } \mathbf{171}$

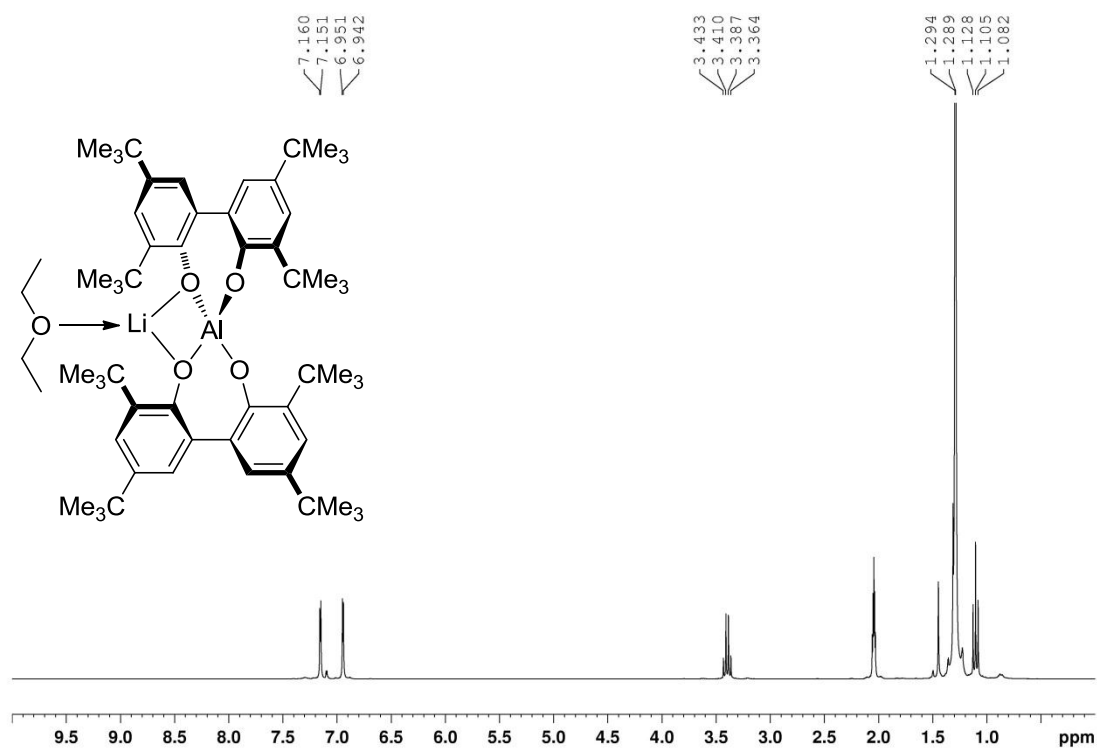


Abbildung 143: ^1H -NMR: (d_6 -Aceton, 300.19 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1\text{-Altebat } \mathbf{79}$

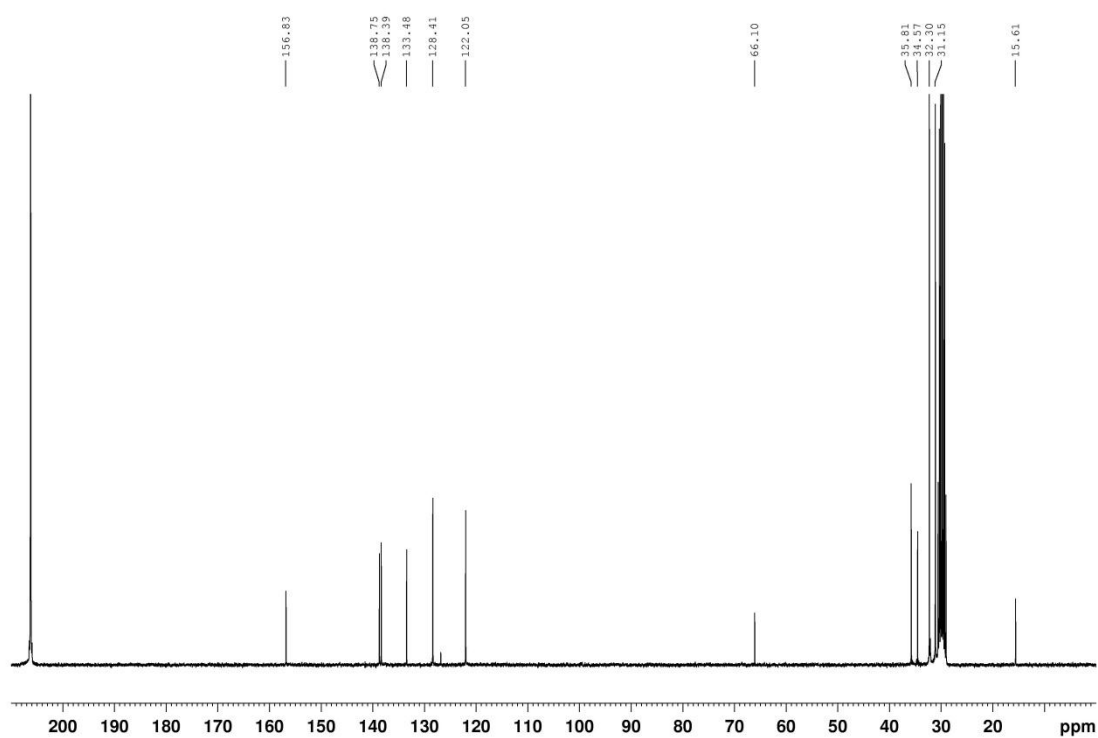


Abbildung 144: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (d_6 -Aceton, 75.48 MHz, 25 °C) von $\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_1$ -Altebat **79**

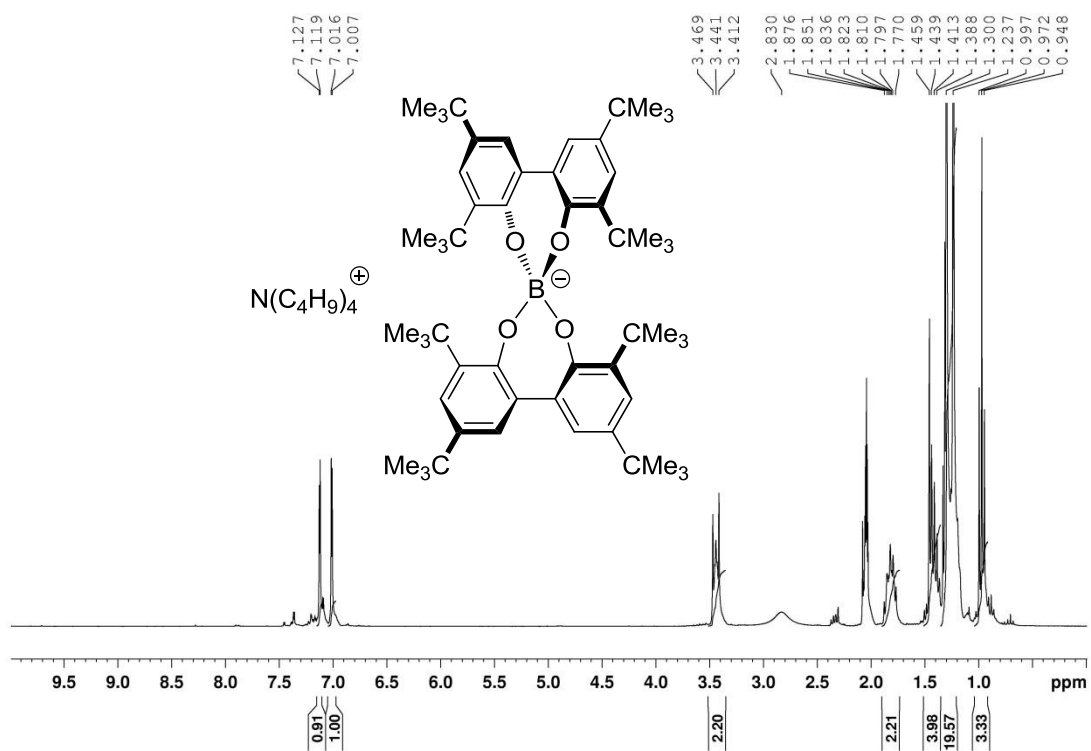


Abbildung 145: ^1H -NMR: (300.19 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetra(*n*-butyl)ammoniumbortebat **133**

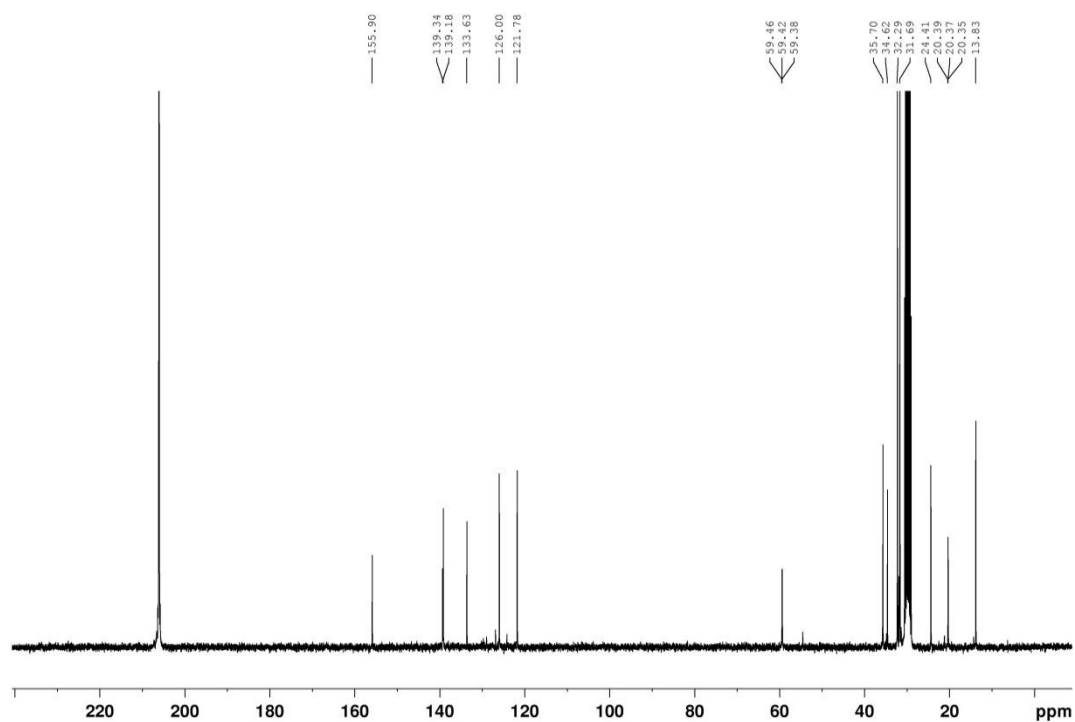


Abbildung 146: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von Tetra(n-butyl)ammoniumborat **133**

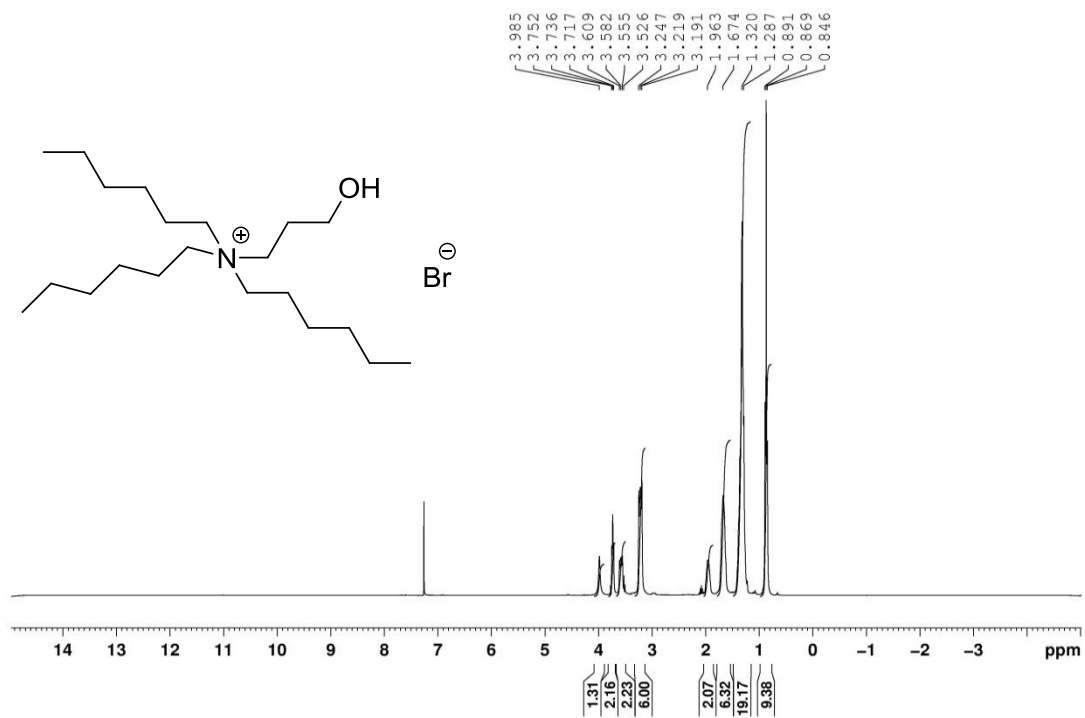


Abbildung 147: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) *N*-(3-Hydroxypropyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid **143**

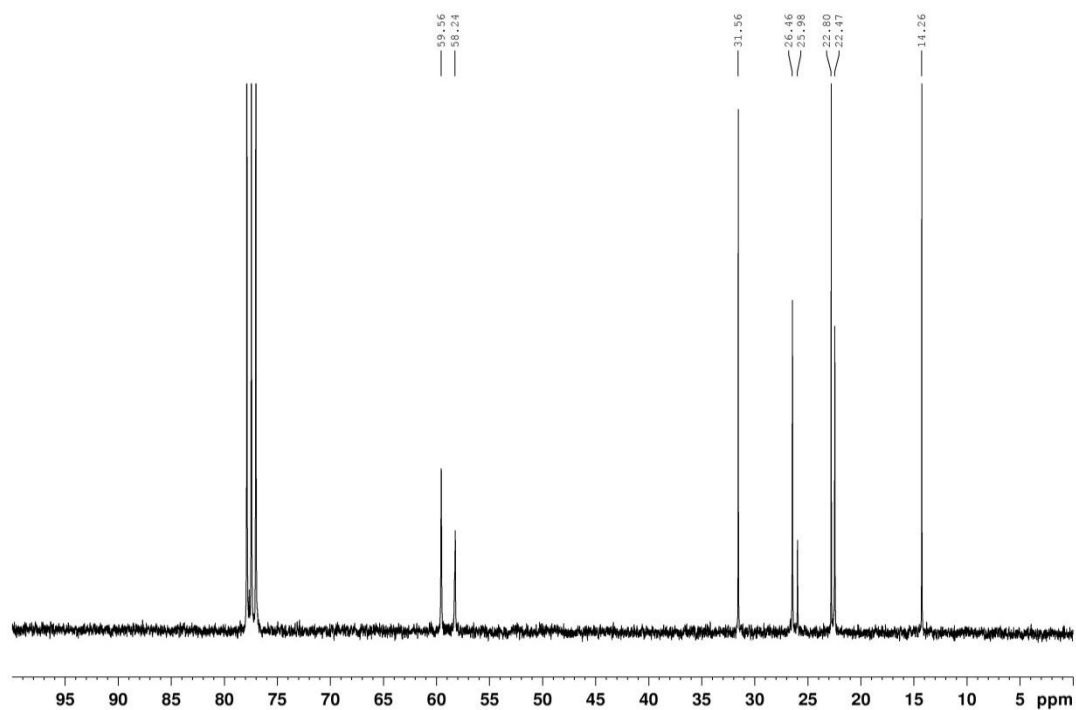


Abbildung 148: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) *N*-(3-Hydroxypropyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid **143**

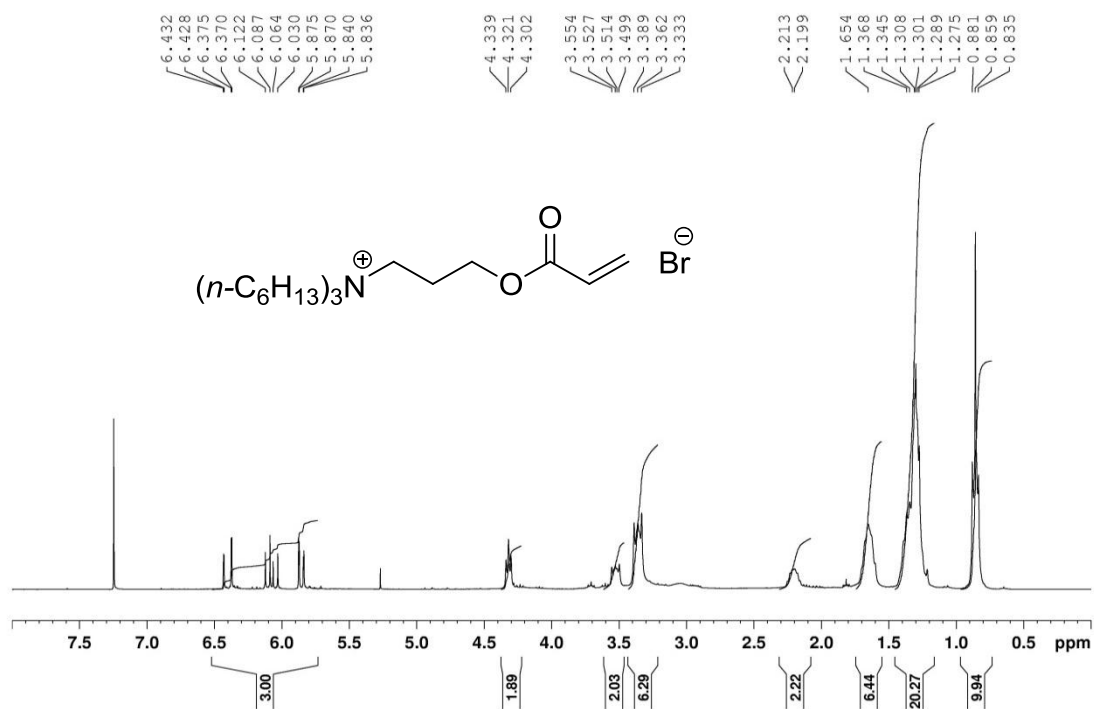


Abbildung 149: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid **147**

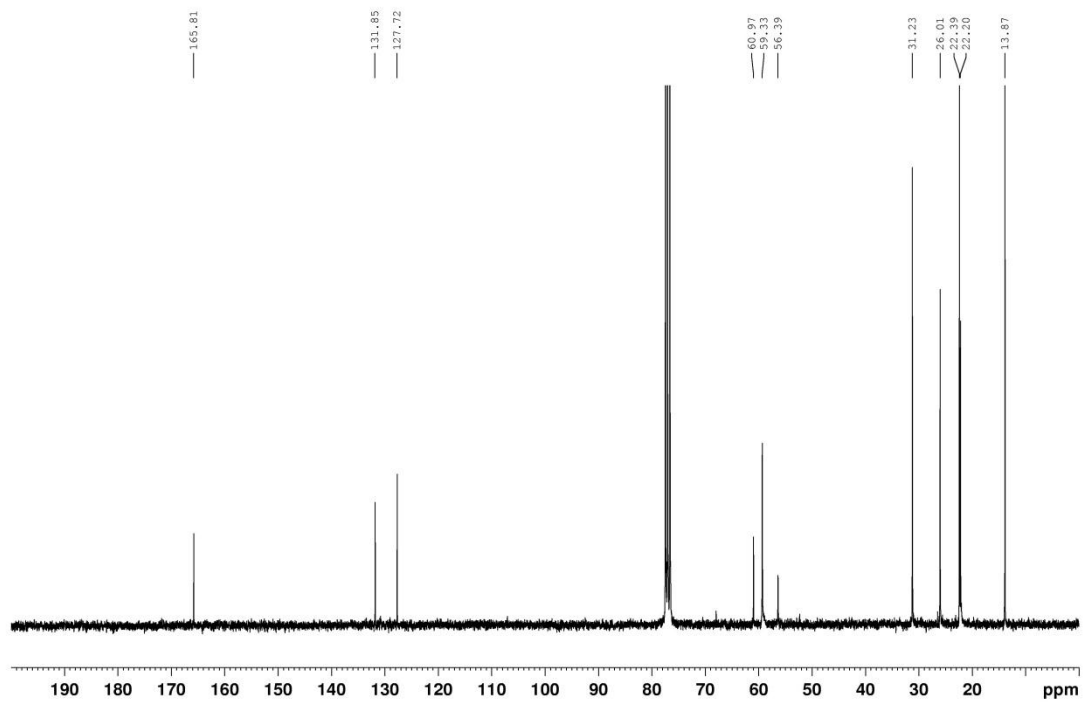


Abbildung 150: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid **147**

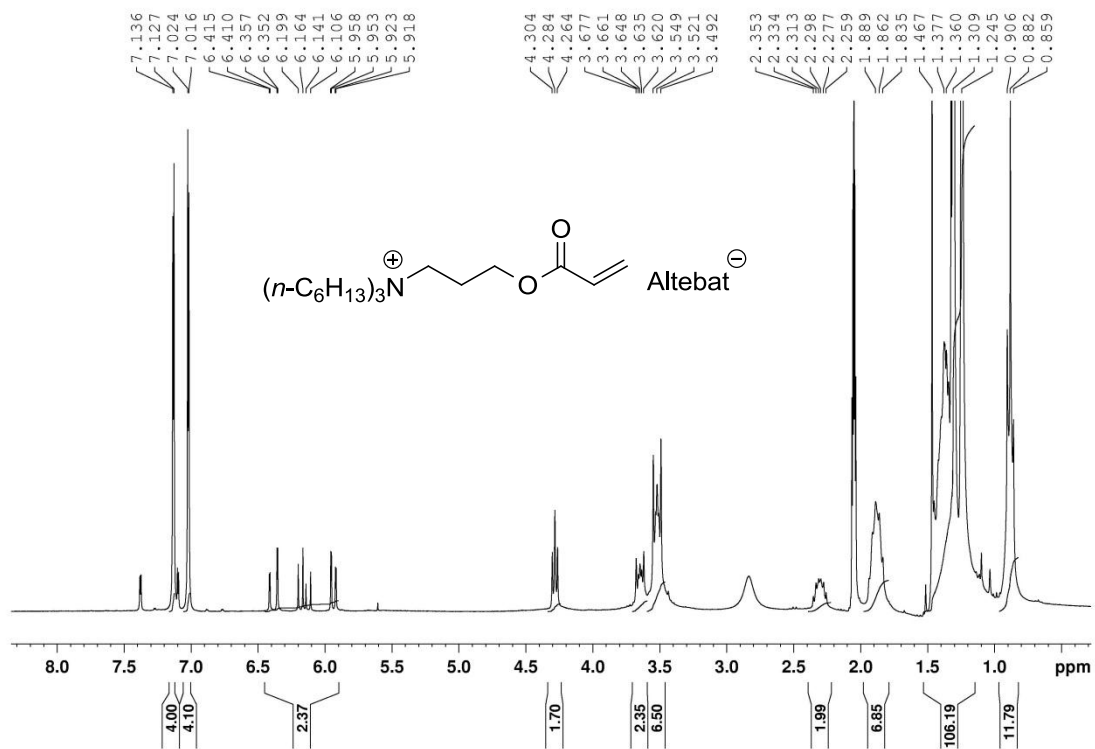


Abbildung 151: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumalbat **151**

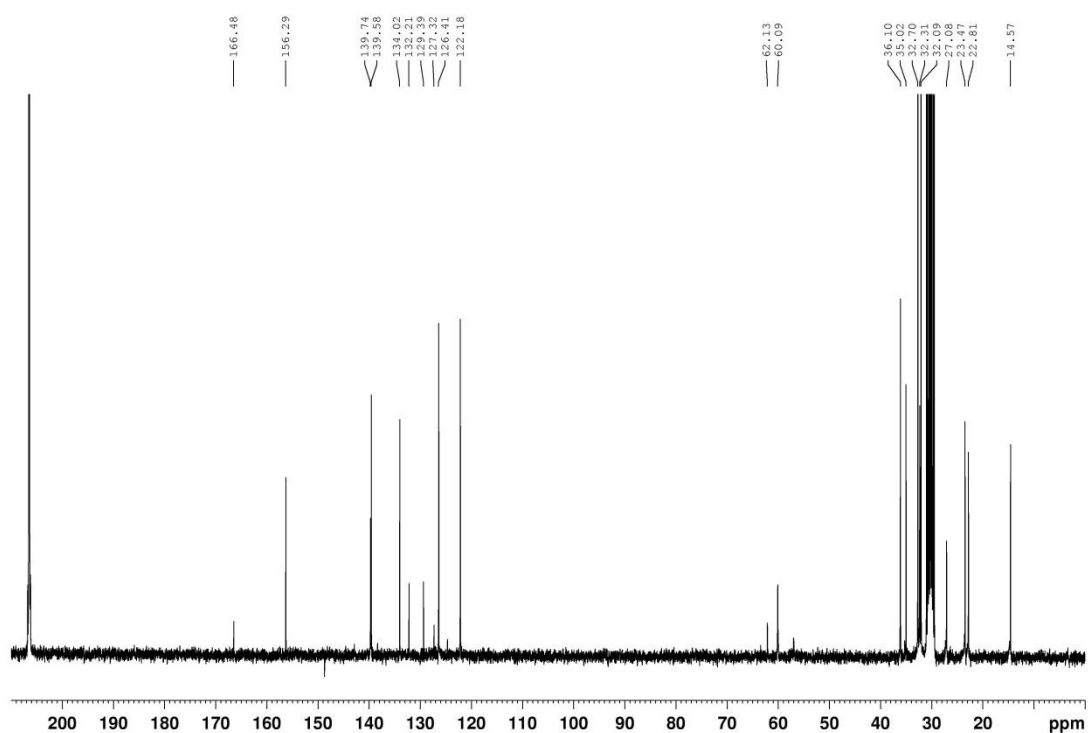


Abbildung 152: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumalbat **151**

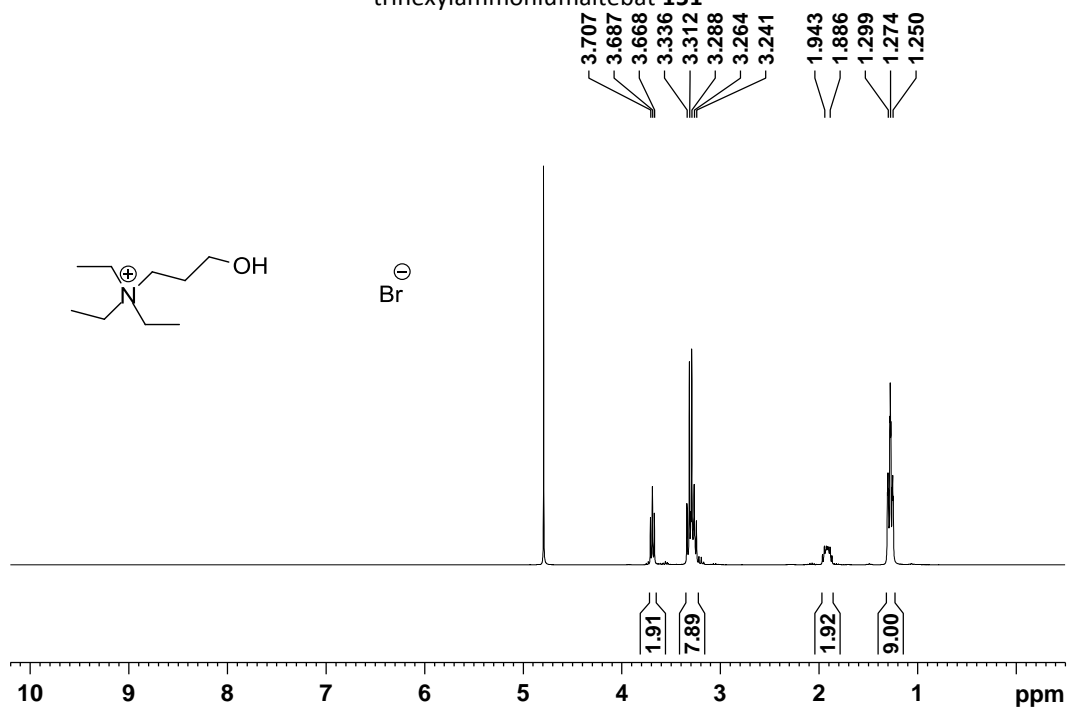


Abbildung 153: ^1H -NMR: (300.13 MHz, D_2O , 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromid **143**

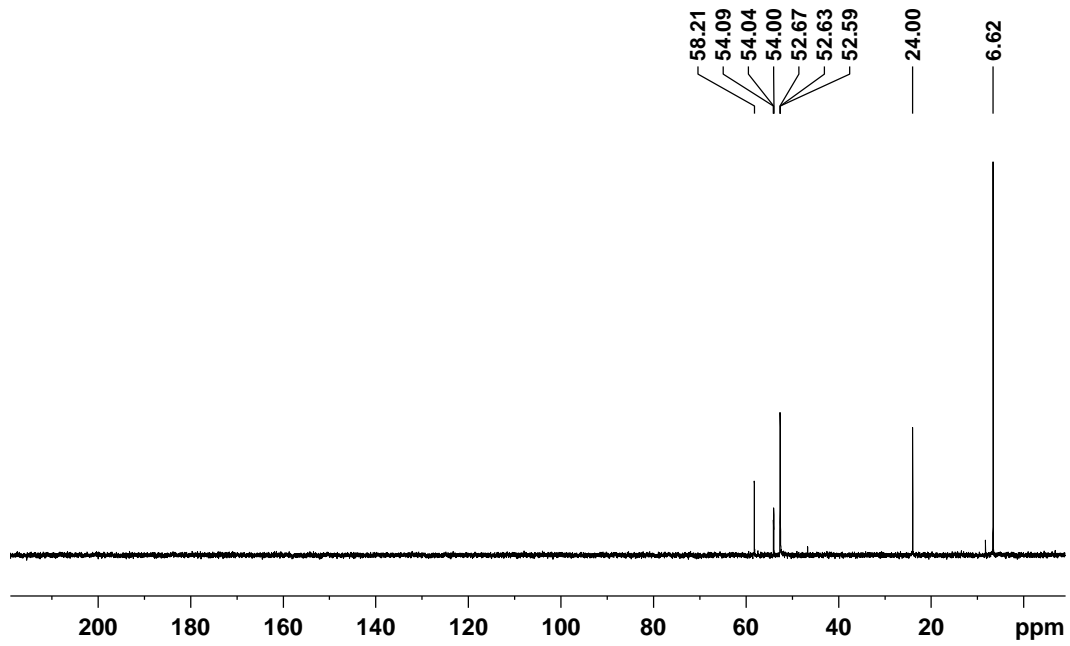


Abbildung 154: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, D_2O , 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromid **143**

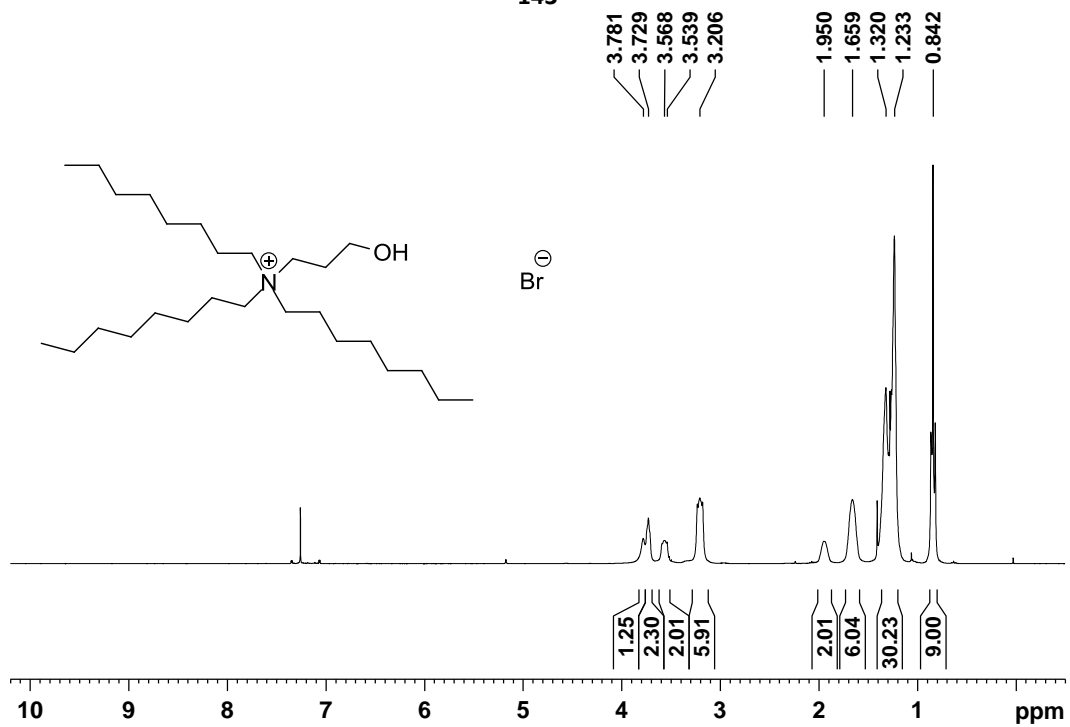


Abbildung 155: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid **144**

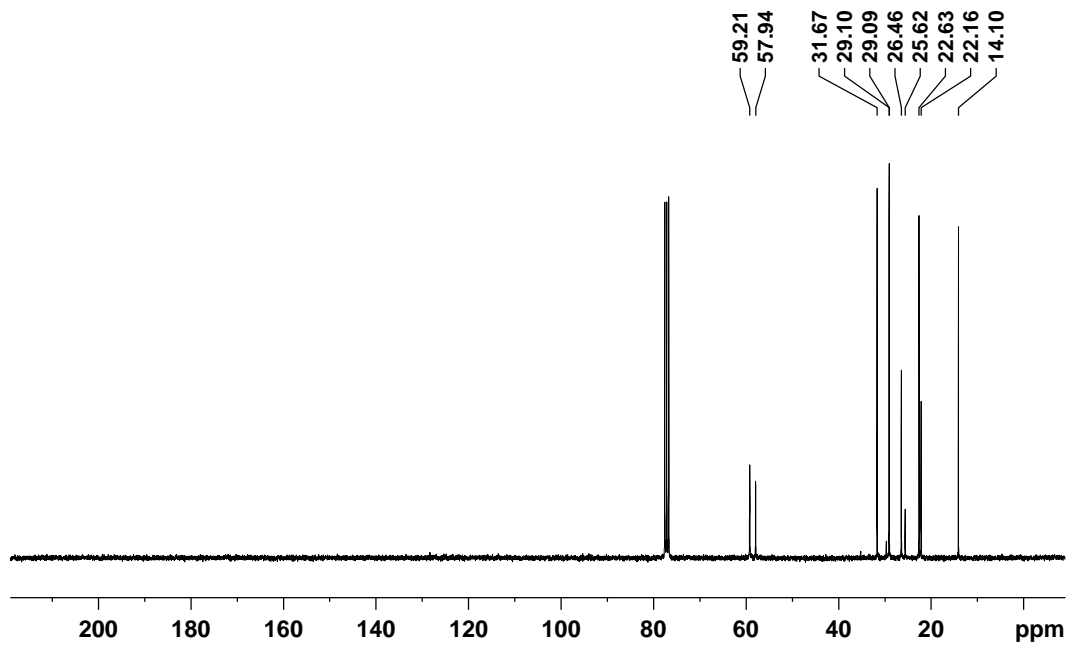


Abbildung 156: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammonium-bromid **144**

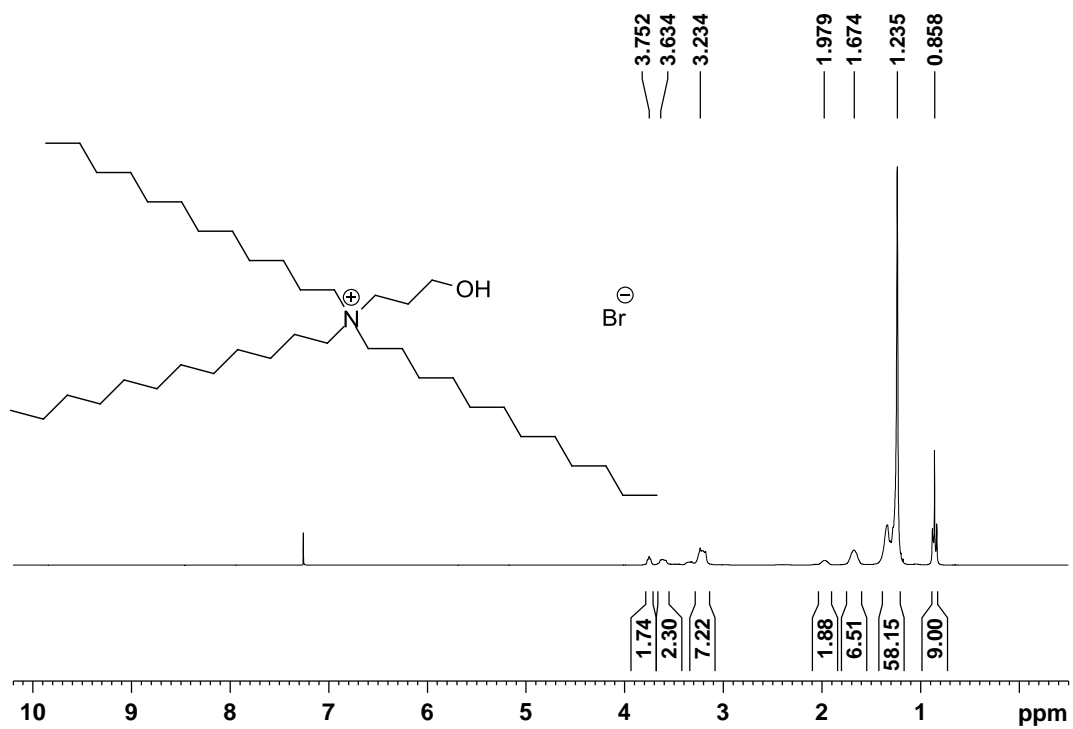


Abbildung 157: ^1H -NMR (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammonium-bromid **145**

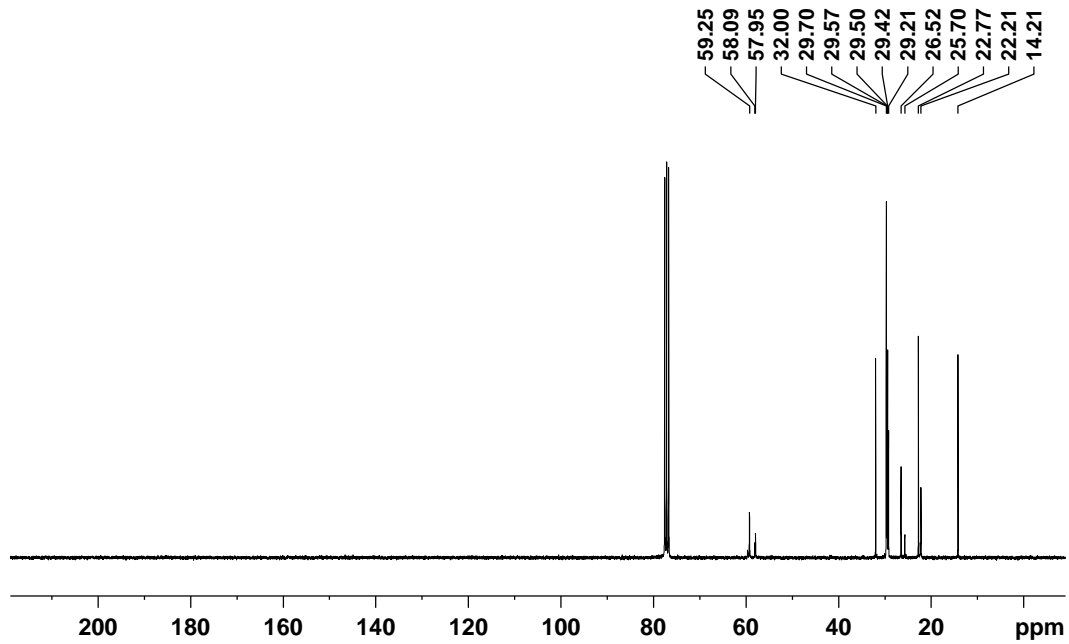


Abbildung 158: ¹³C{¹H}-NMR: (75.47 MHz, CDCl₃, 25 °C) von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **145**

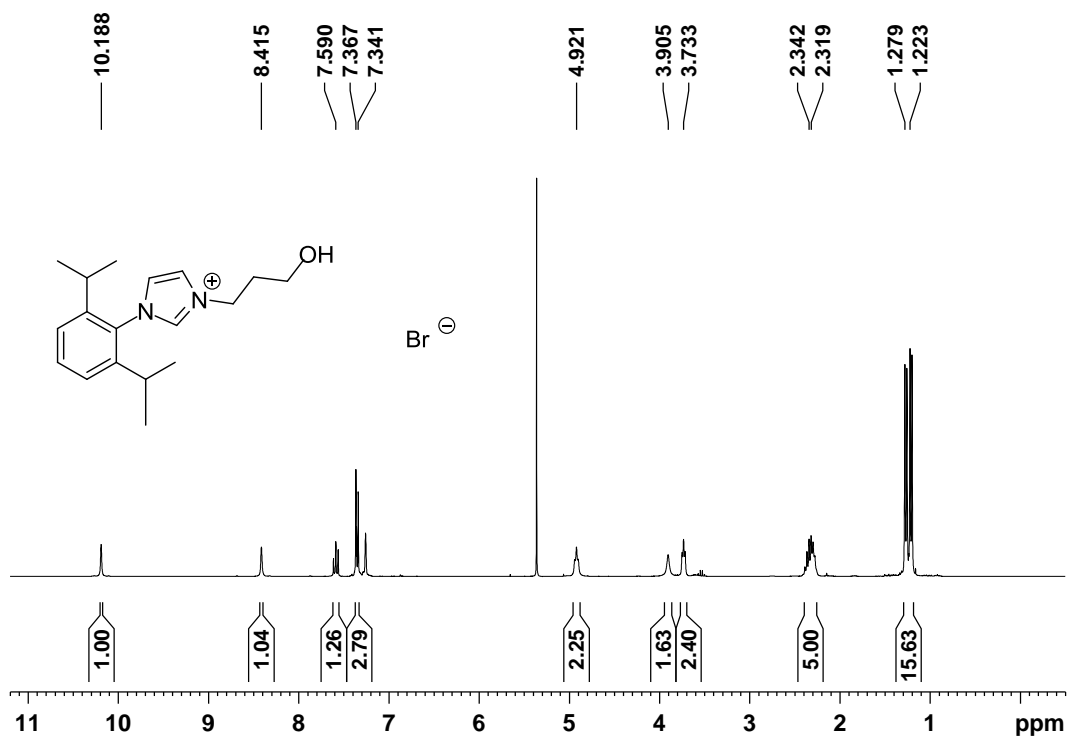


Abbildung 159: ¹H-NMR: (300.19 MHz, CDCl₃, 25 °C) von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazoliumbromid **146**

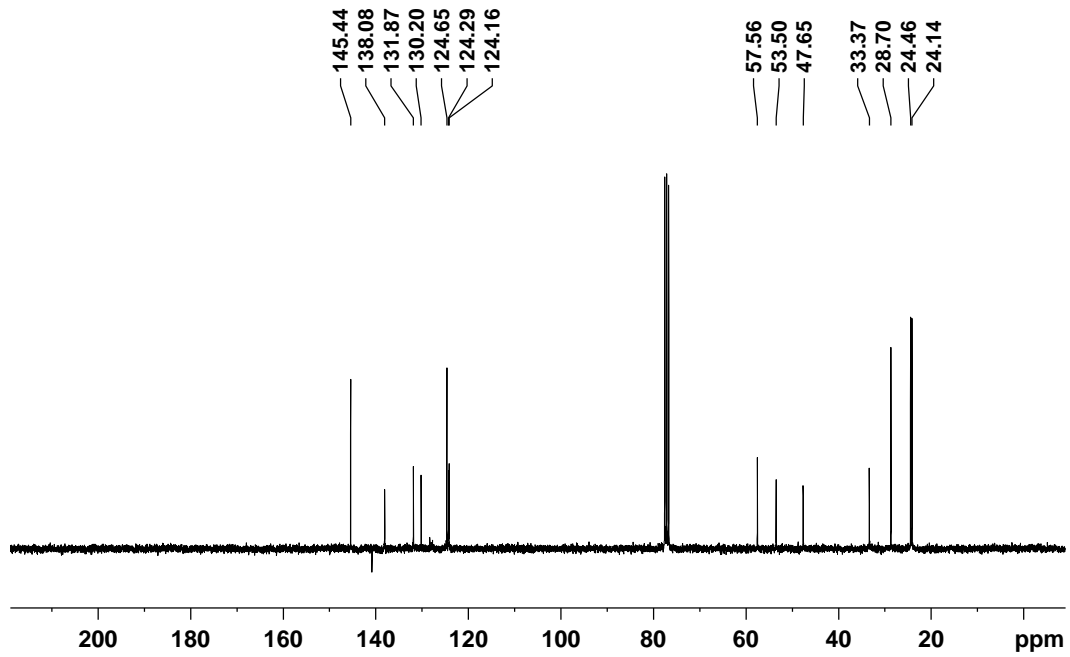


Abbildung 160: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.48 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazoliumbromid **146**

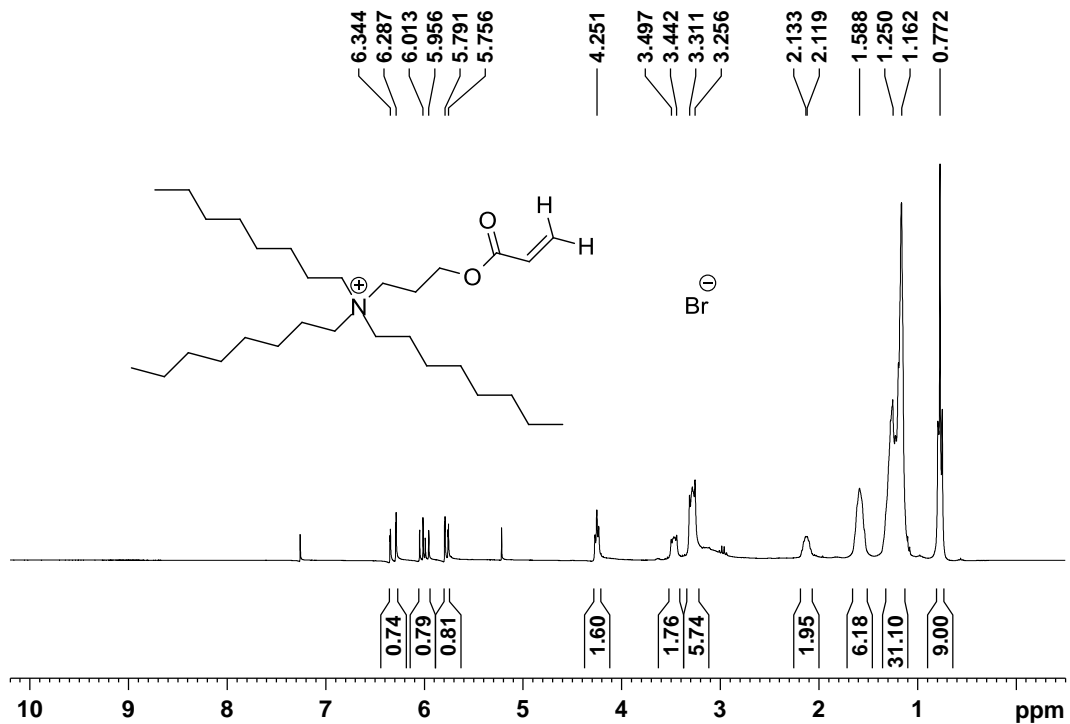


Abbildung 161: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid **148**

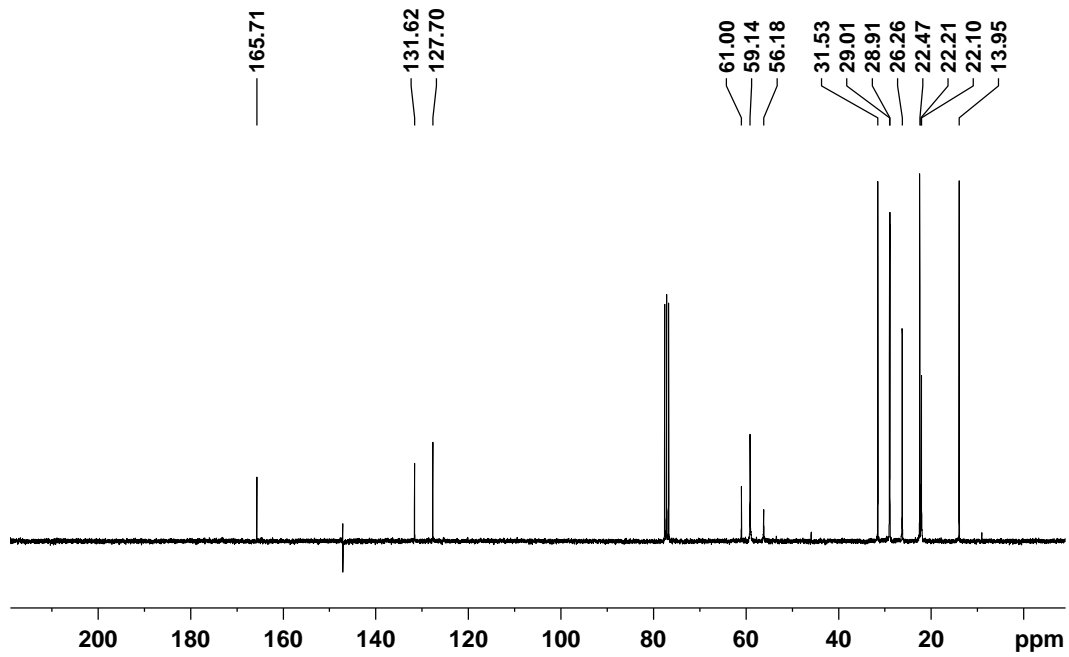


Abbildung 162: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid **148**

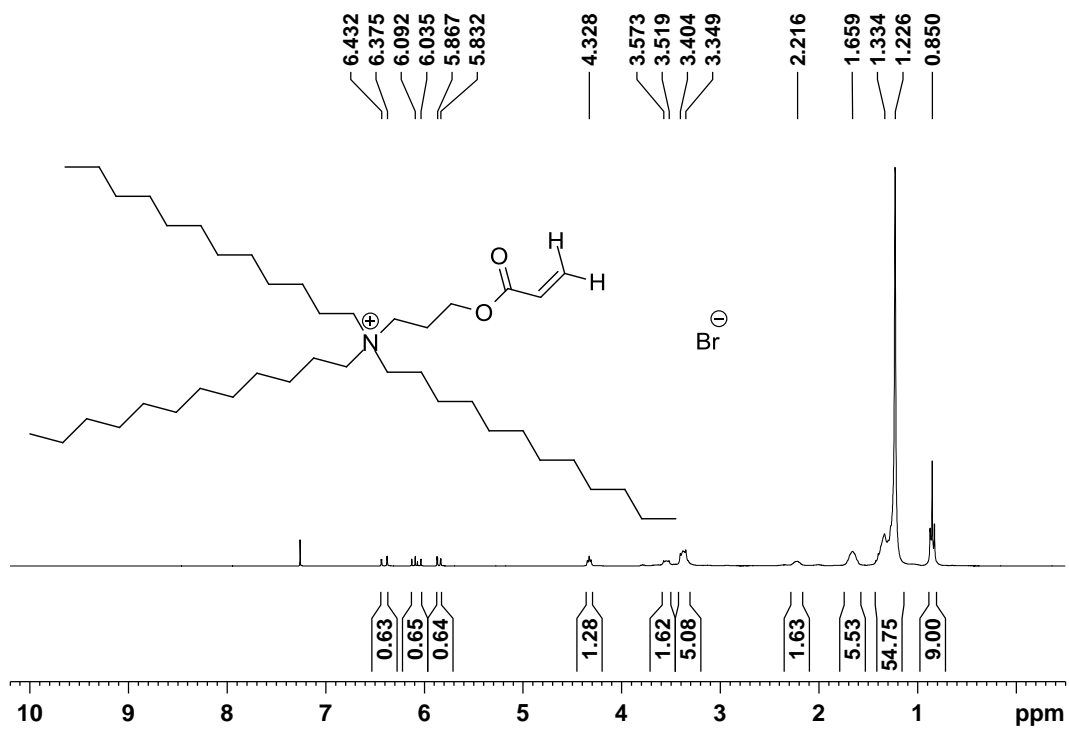


Abbildung 163: ^1H -NMR: (300.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **149**

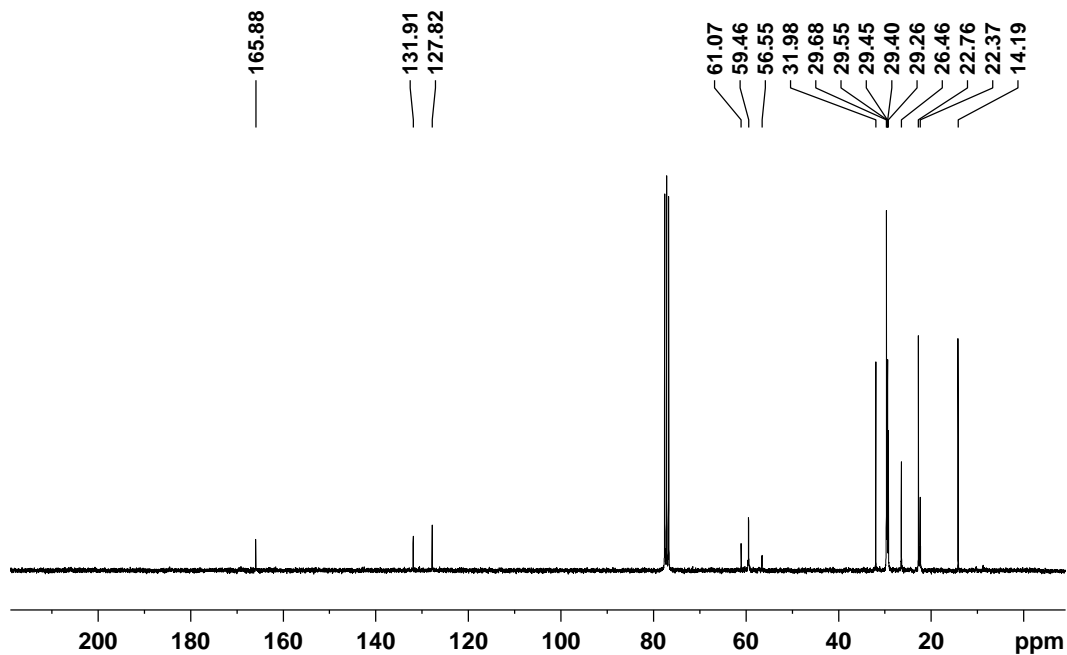


Abbildung 164: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **149**

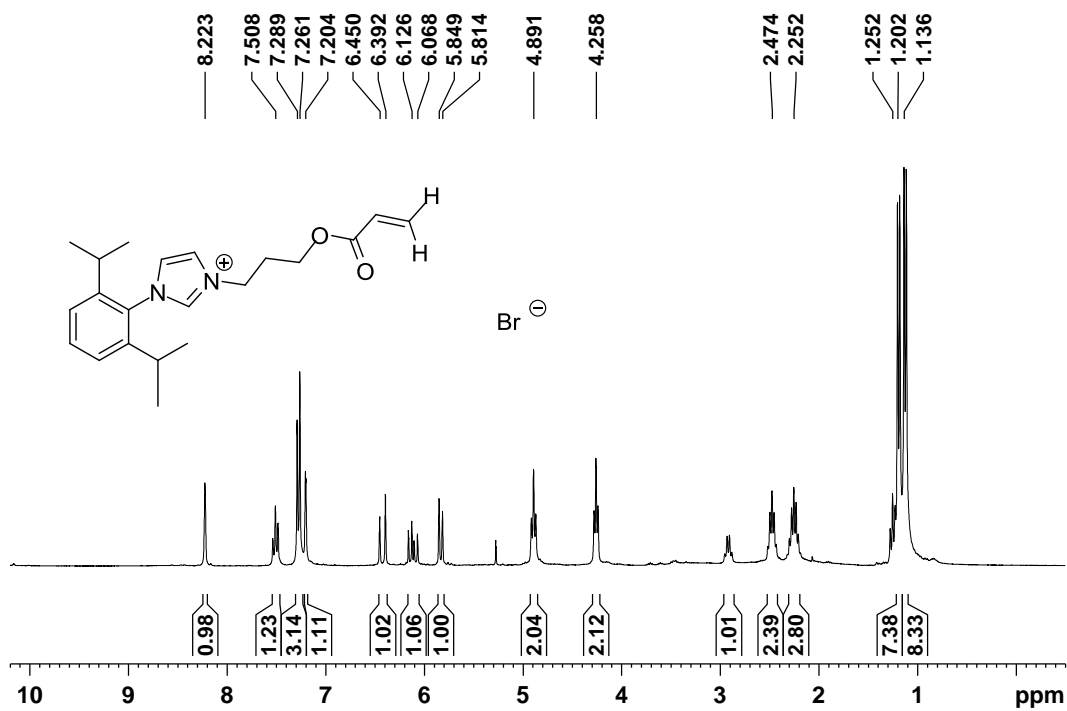


Abbildung 165: ^1H -NMR: (300.08 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **150**

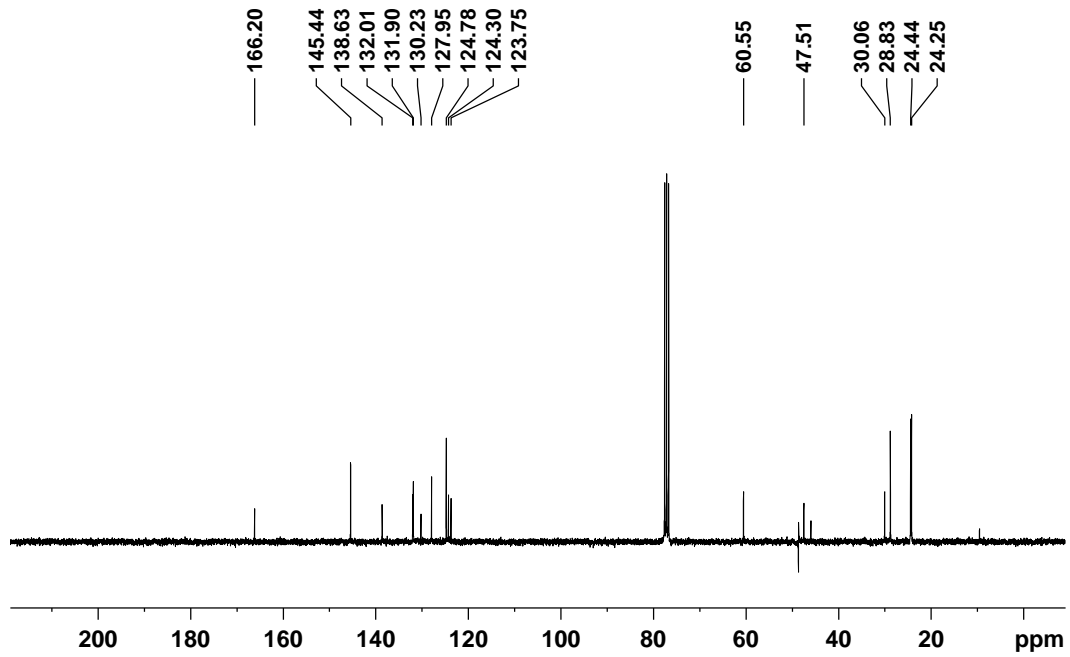


Abbildung 166: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.46 MHz, CDCl_3 , 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **150**

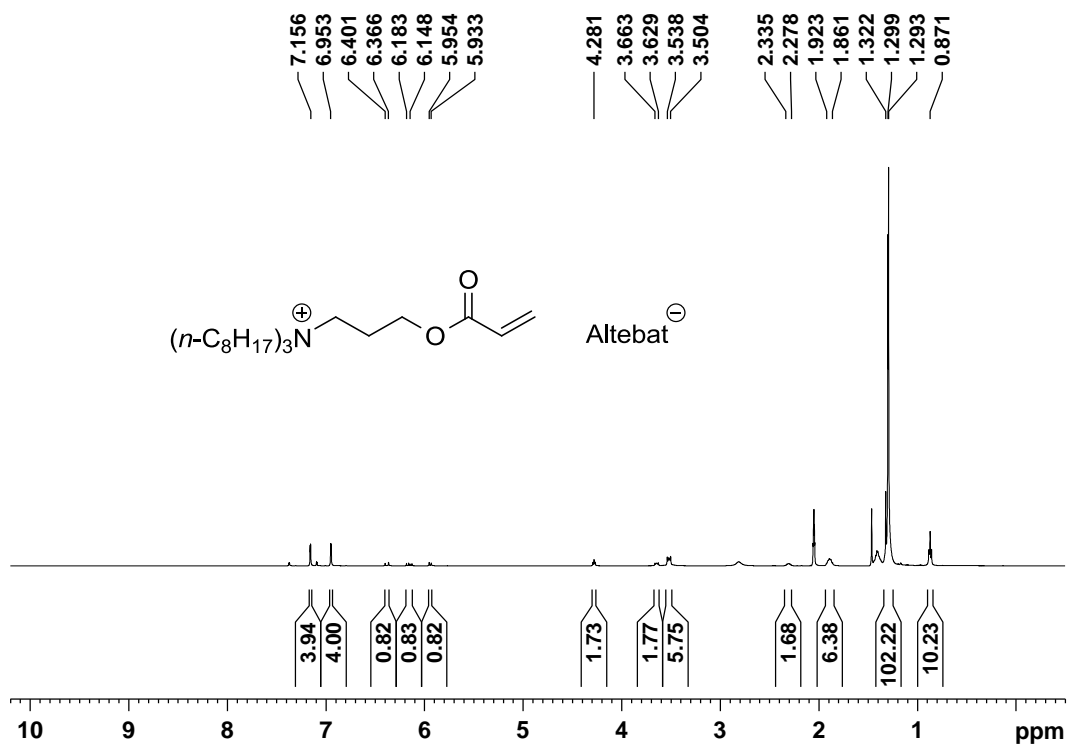


Abbildung 167: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumaltebat **152**

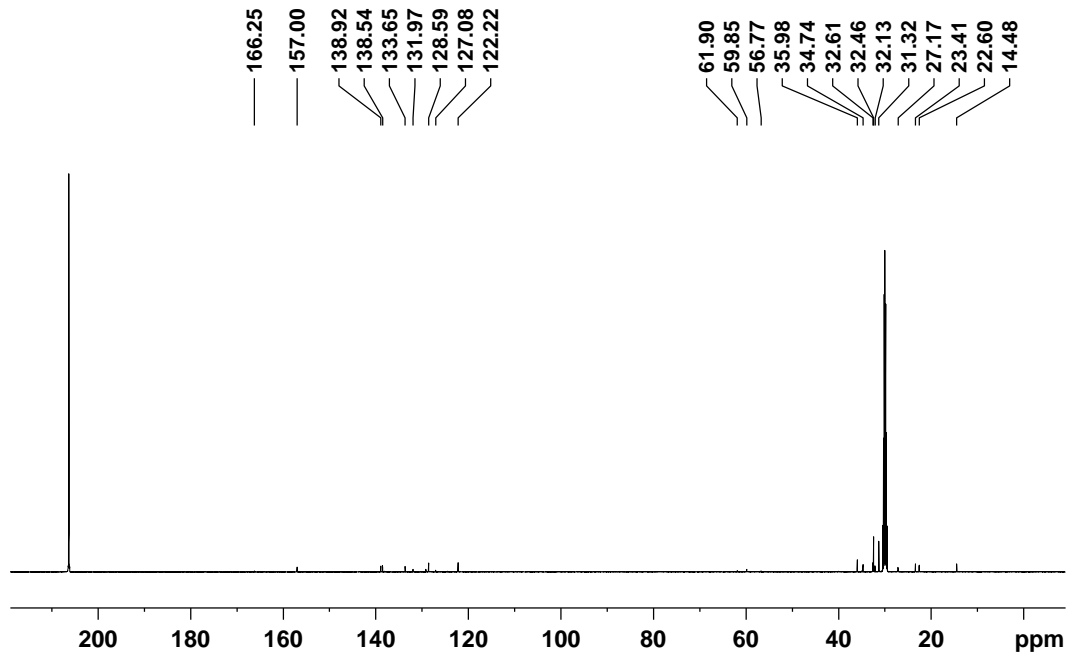


Abbildung 168: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumaltebat **152**

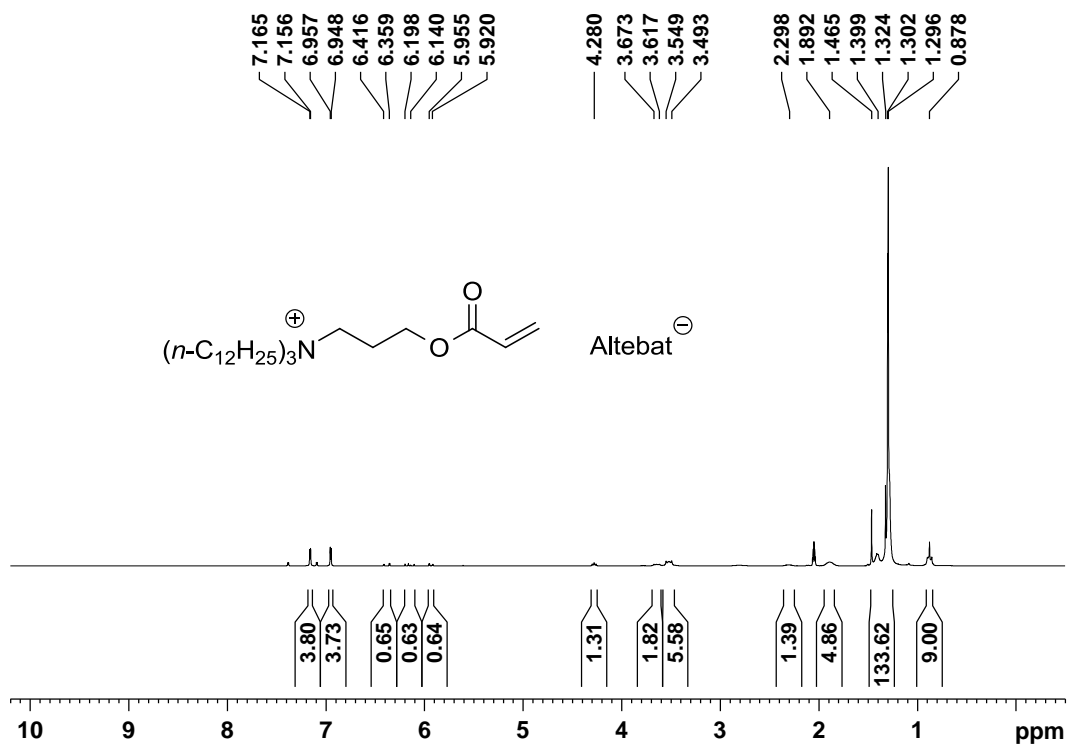


Abbildung 169: ^1H -NMR: (300.13 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumaltebat **153**

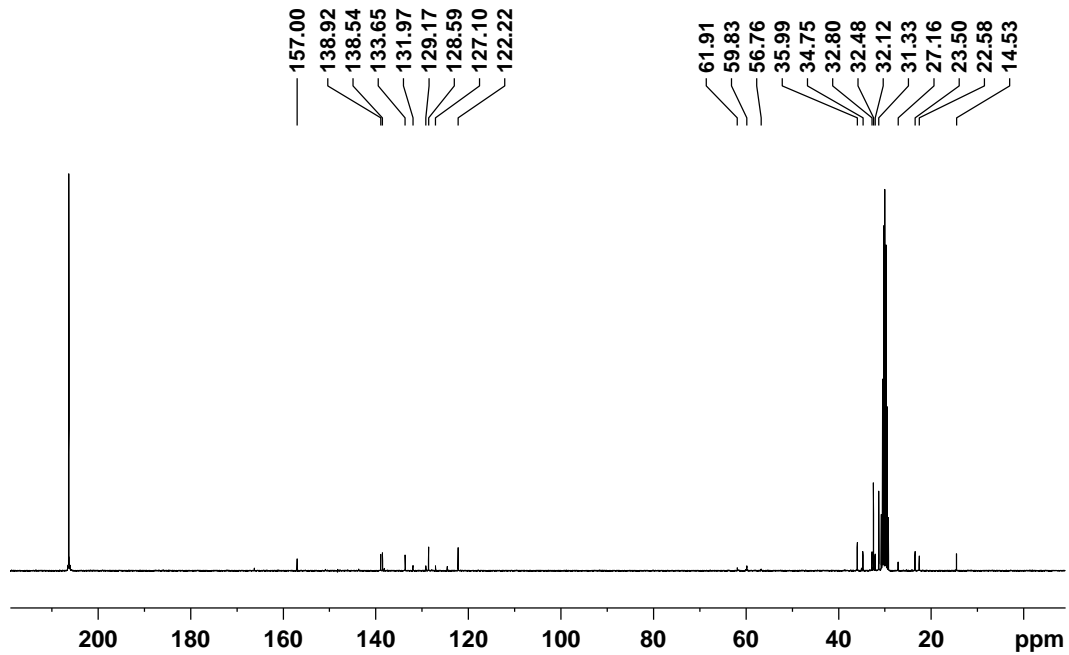


Abbildung 170: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von *N*-3-Acryloyloxypropyl-*N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumaltebat **153**

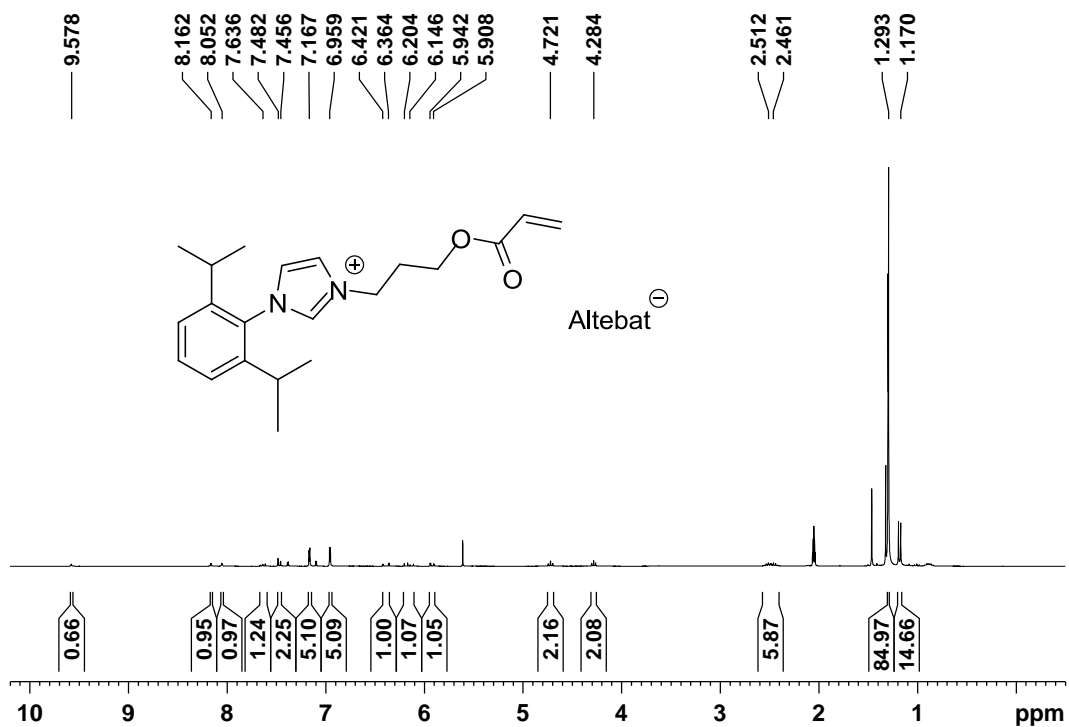


Abbildung 171: ^1H -NMR: (300.19 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(*iso*-propyl)phenyl]-imidazoliumaltebat **154**

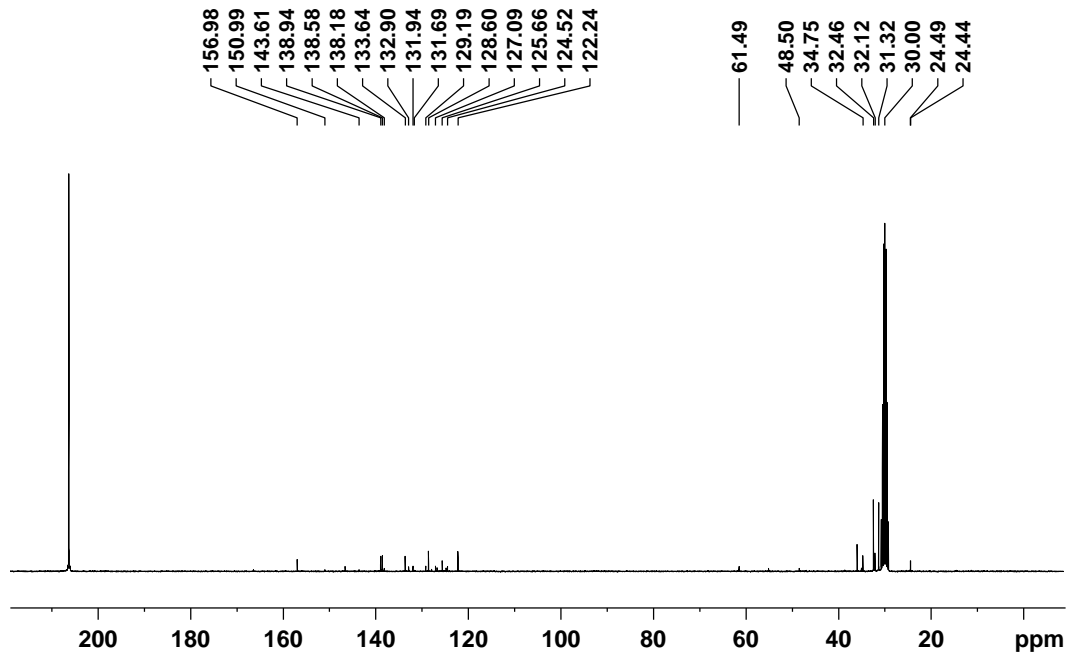


Abbildung 172: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (75.47 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-[2,6-di(*iso*-propyl)phenyl]-imidazoliumaltesbat **154**

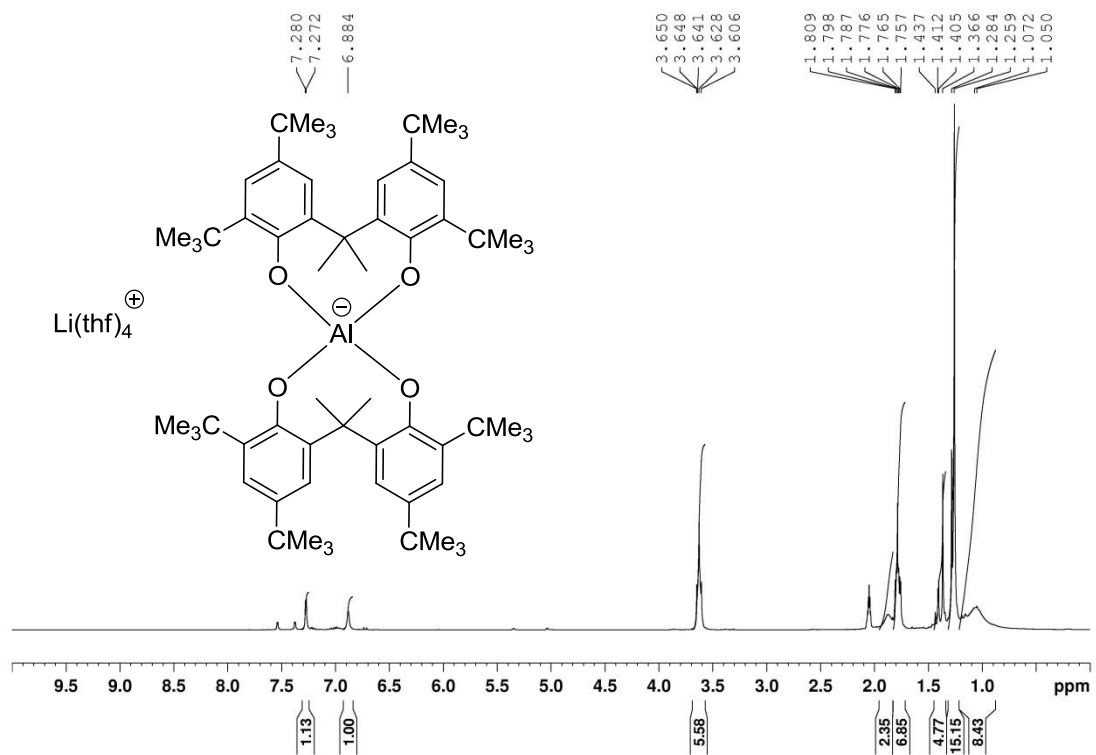


Abbildung 173: ^1H -NMR: (300.51 MHz, d_6 -Aceton, 25 °C) von $\text{Li}(\text{thf})_4$ -bis-6,6'-(propan-2,2-diyl)bis(2,4-di-*tert*-butylphenolat)aluminat(III) **208**

14.2 IR-Spektren

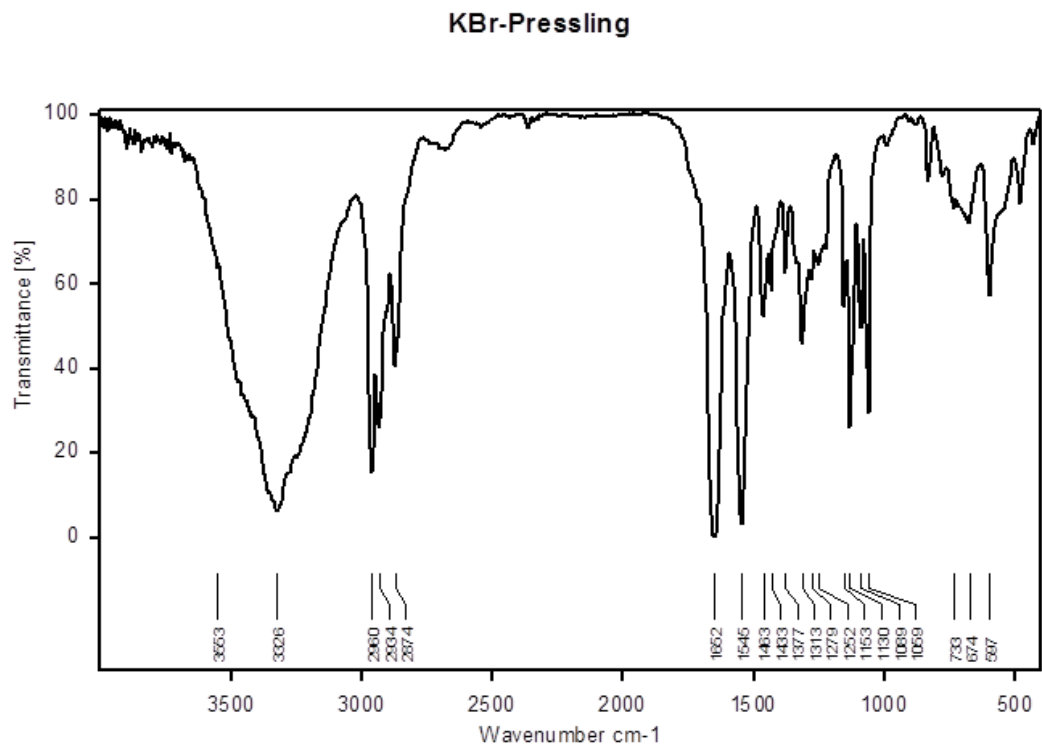


Abbildung 174: IR-Spektrum von $(2R,3R)$ - N,N' -Dibutyl-2,3-dihydroxybutandiamid **91**

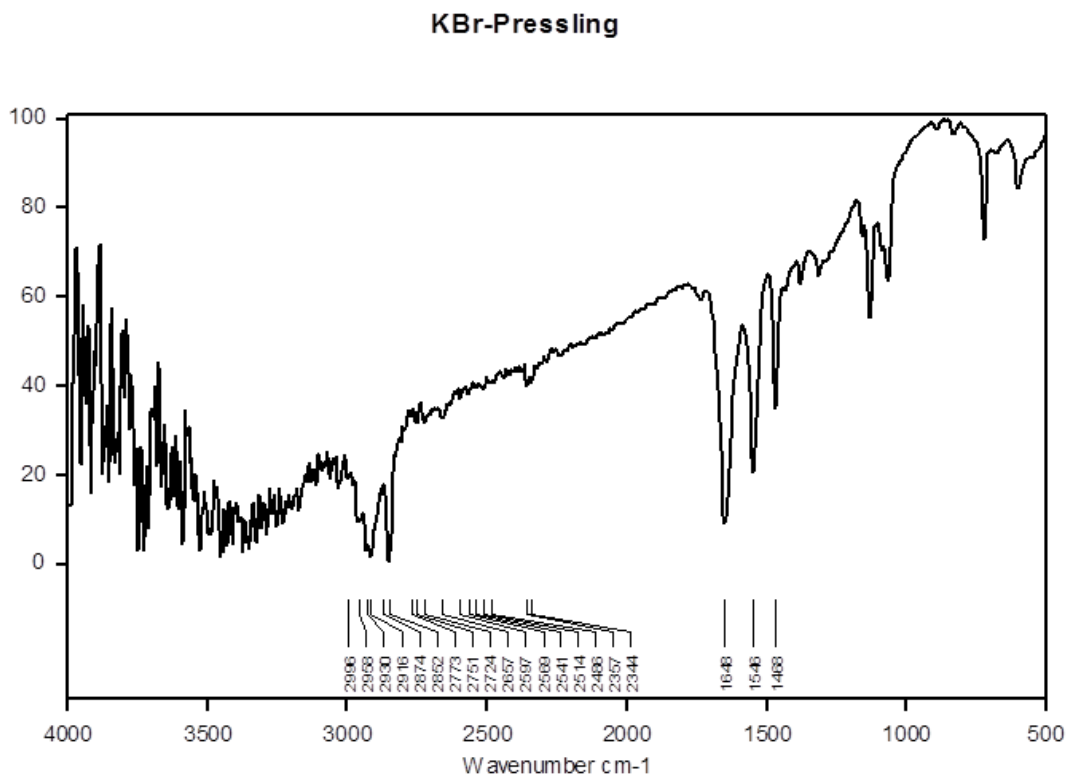


Abbildung 175: IR-Spektrum von $(2R,3R)$ - N,N' -Dioctadecyl-2,3-dihydroxybutandiamid **76**

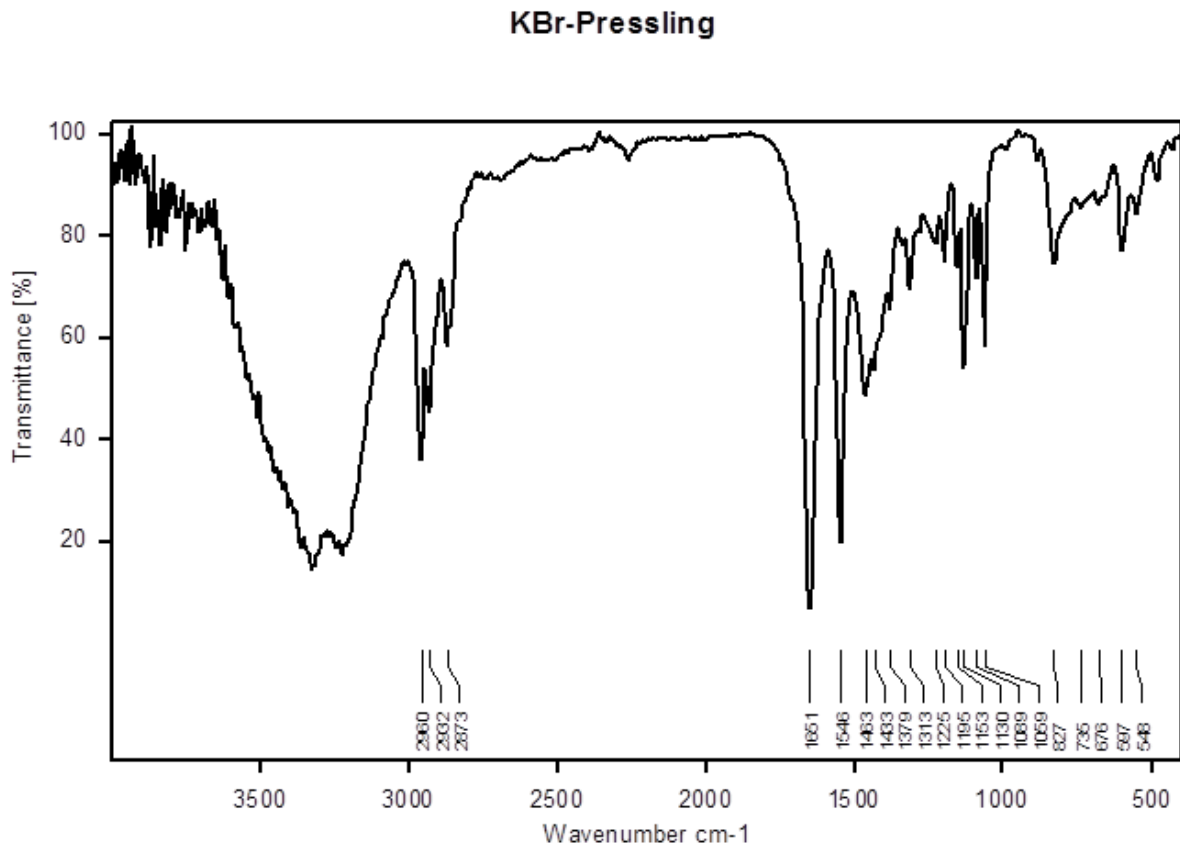


Abbildung 176: IR-Spektrum von *N,N'*-dibutyl-2-[3-(butylamino)-1-(butylcarbamoyl)-2-hydroxy-3-oxopropoxy]-1,3,2-dioxaborolan-4,5-dicarboxamid **92**
Film

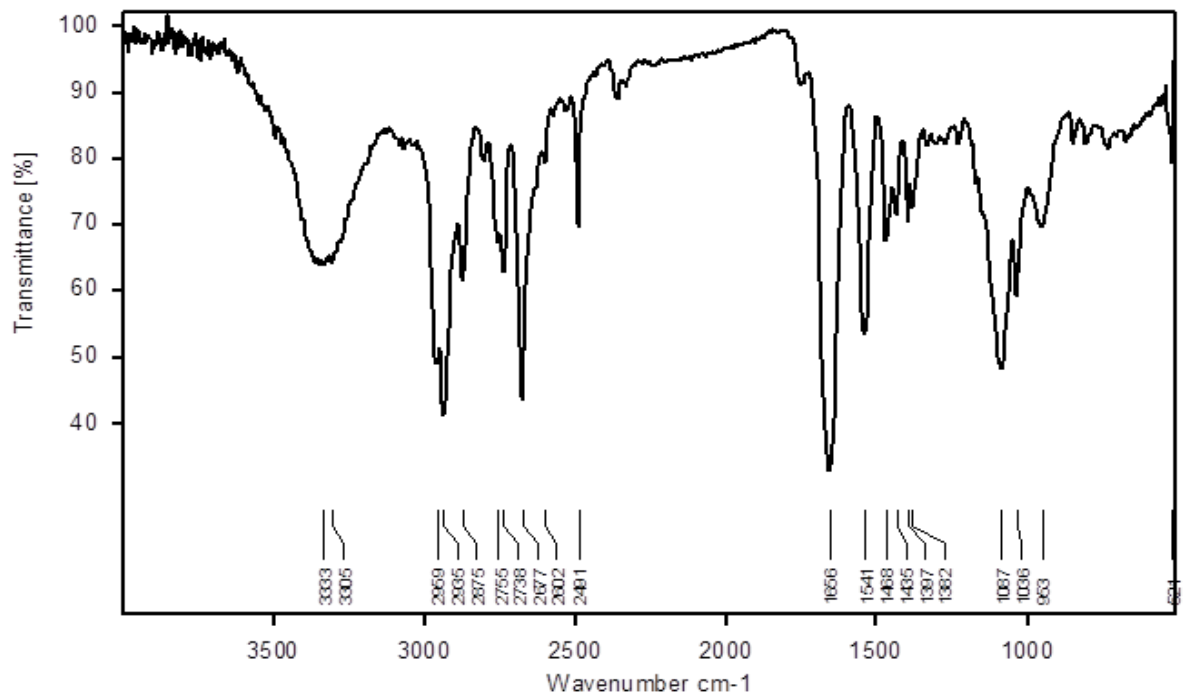


Abbildung 177: IR-Spektrum von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **167**

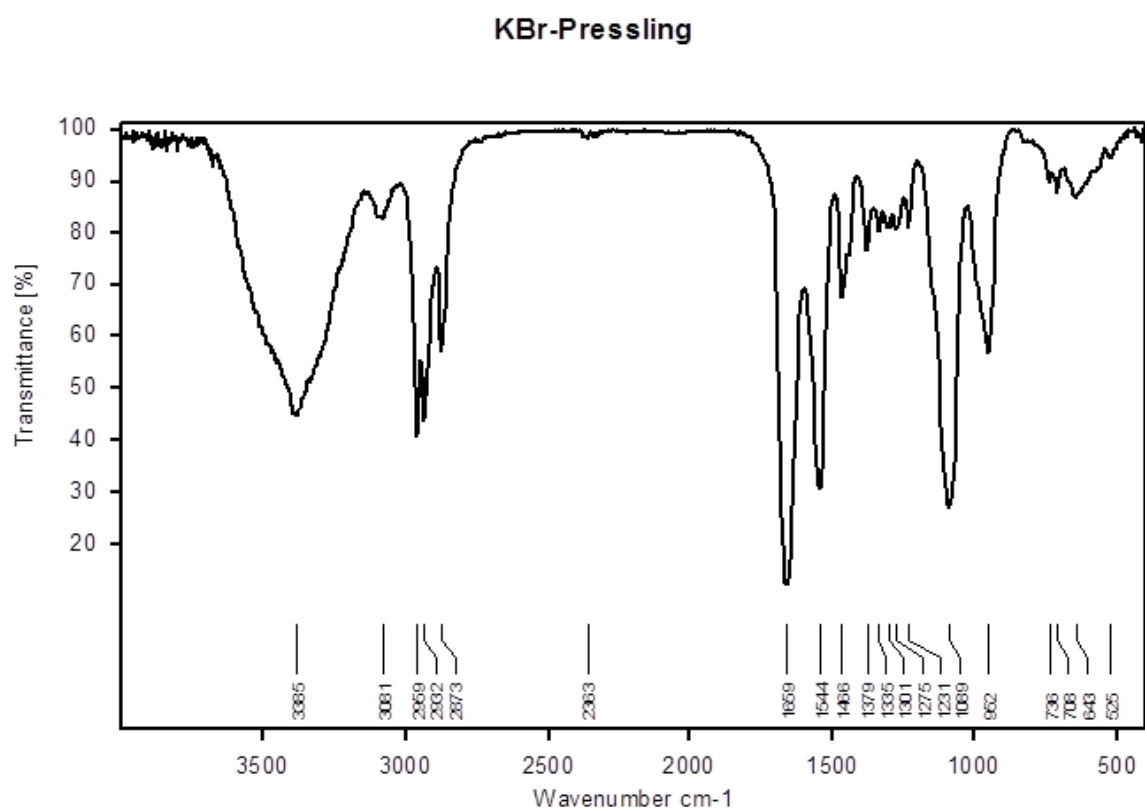


Abbildung 178: IR-Spektrum von Silber(I)-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **97**
KBr-Pressling

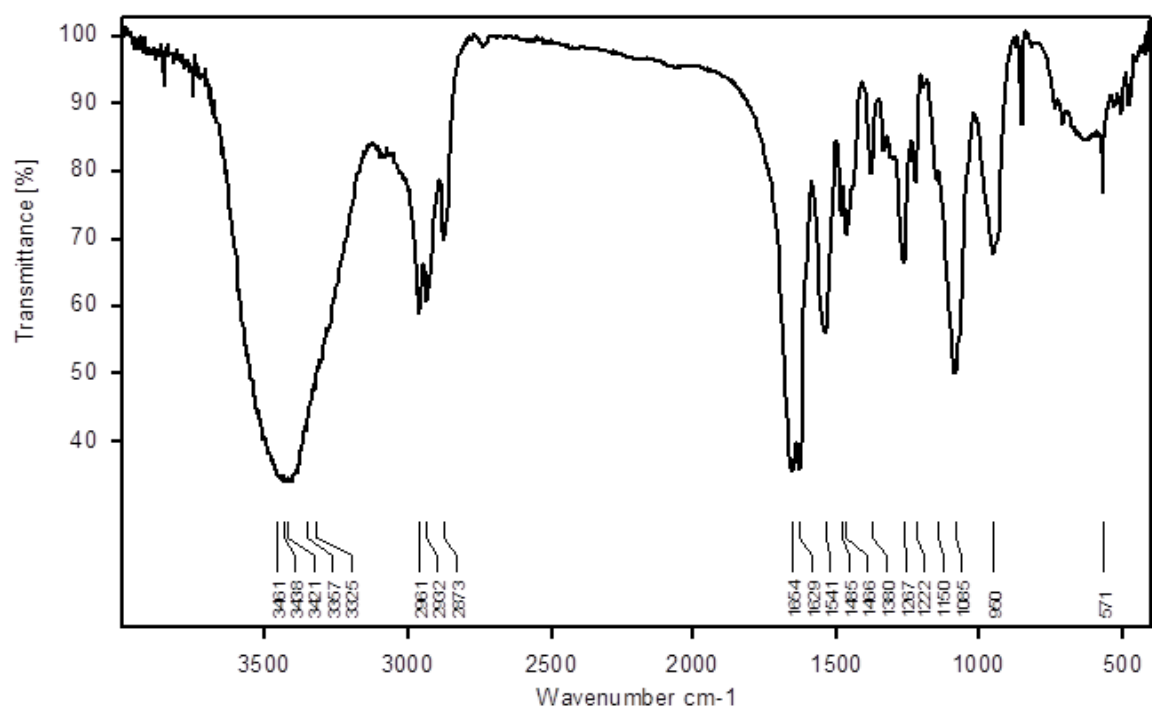


Abbildung 179: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **99**

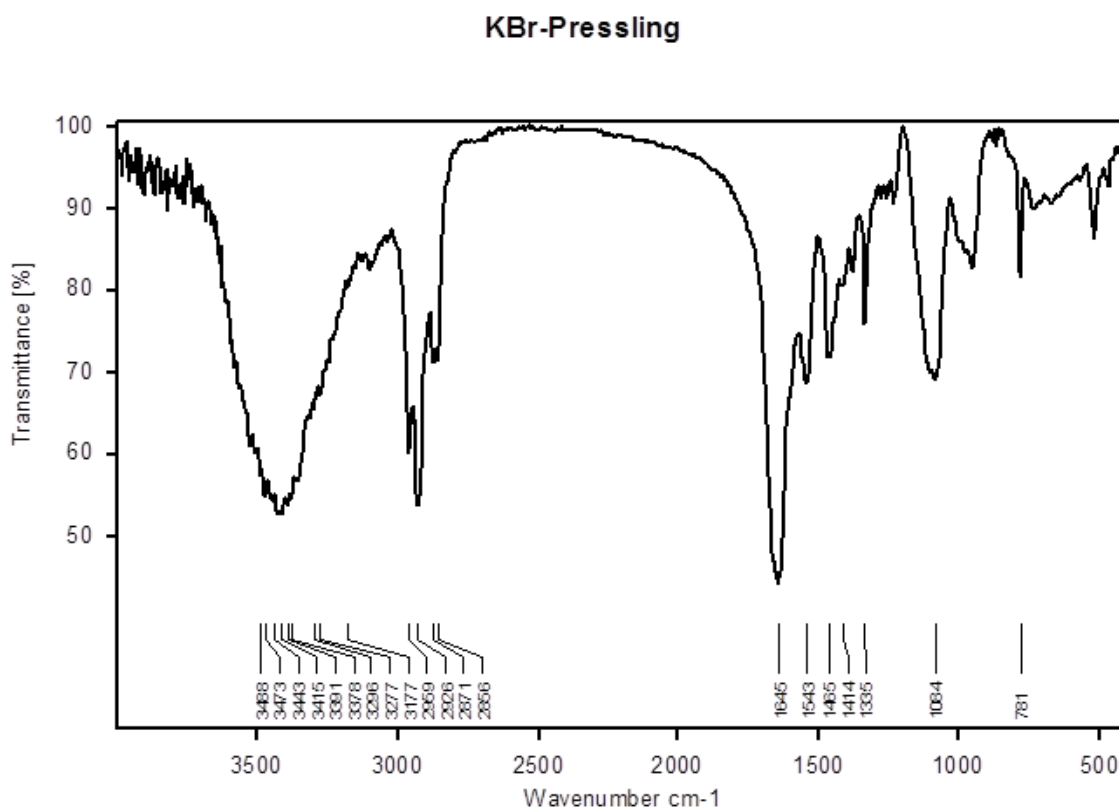


Abbildung 180: IR-Spektrum von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dibutylbutandiamidato]borat **168**
KBr-Pressling

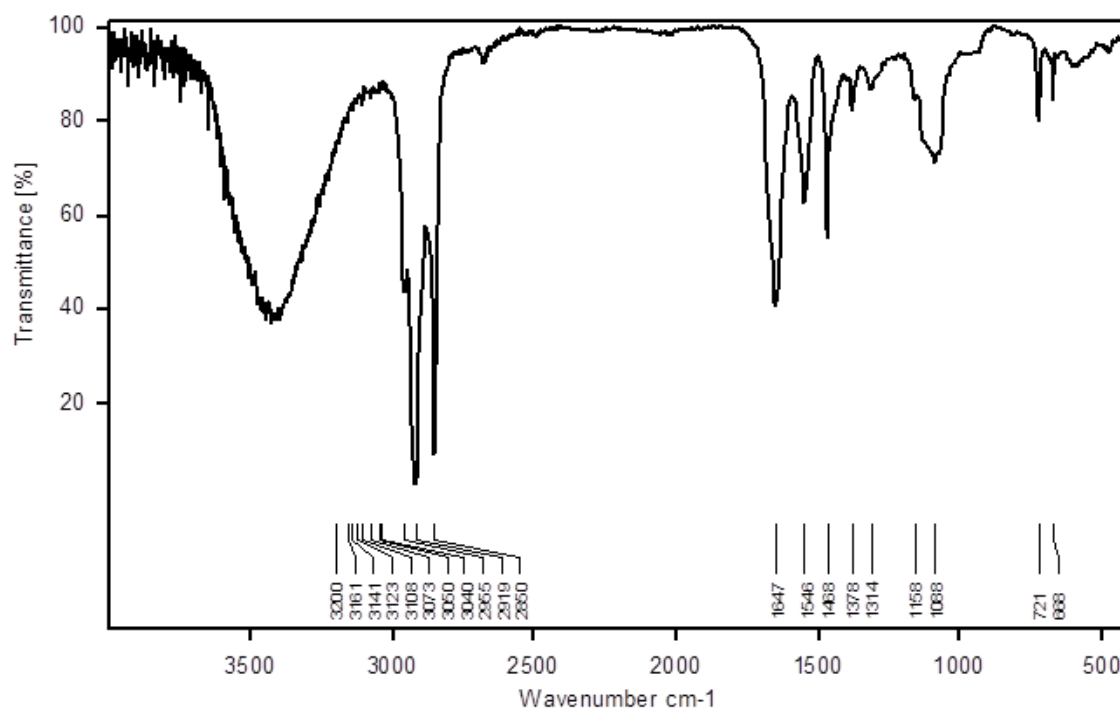


Abbildung 181: IR-Spektrum von Triethylammonium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **169**

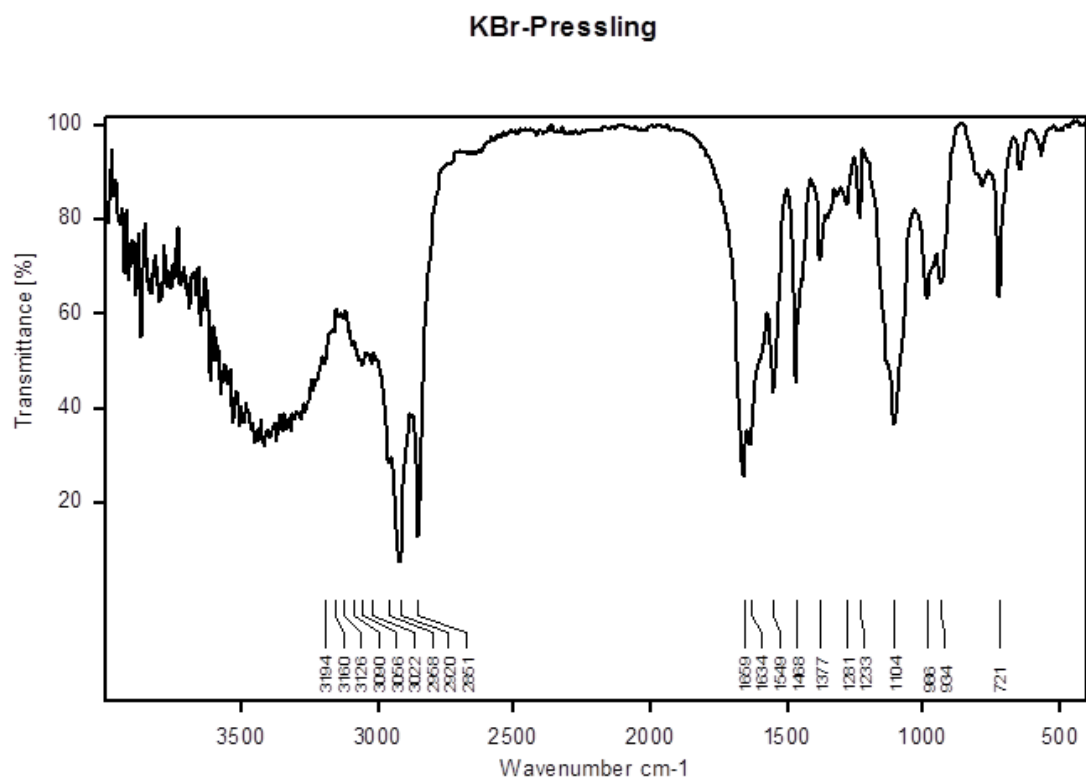


Abbildung 182: IR-Spektrum von Silber-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **96**
KBr-Pressling

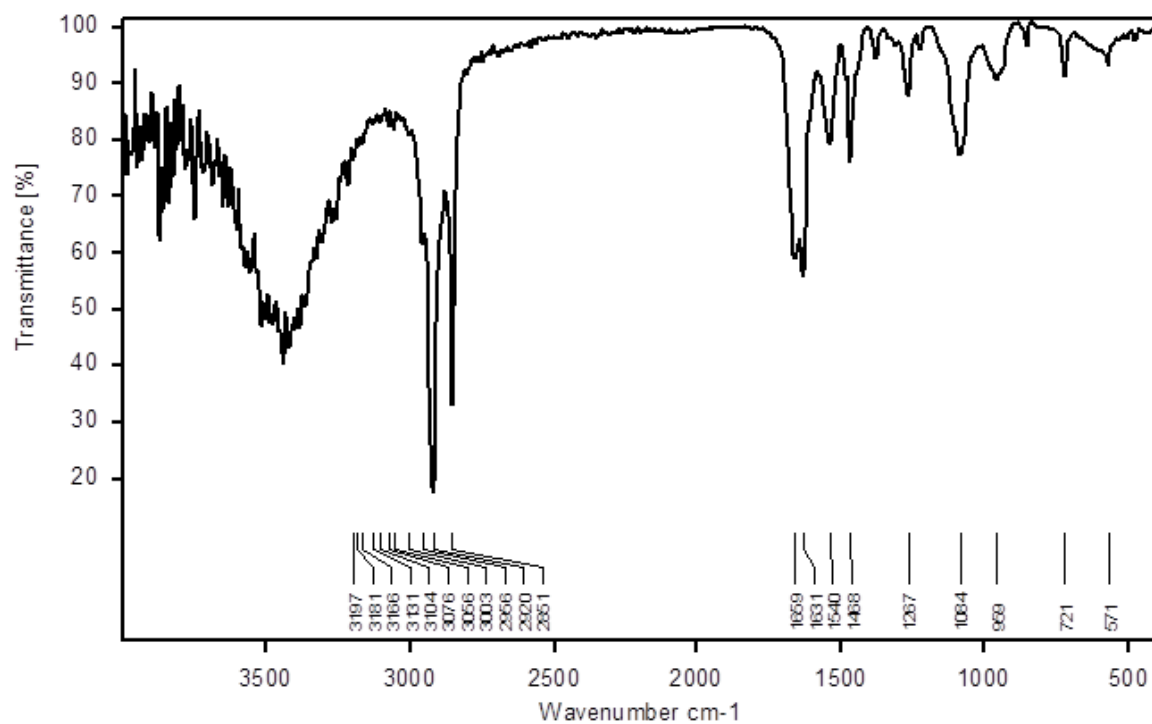


Abbildung 183: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydro-1*H*-imidazol-3-ium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **98**

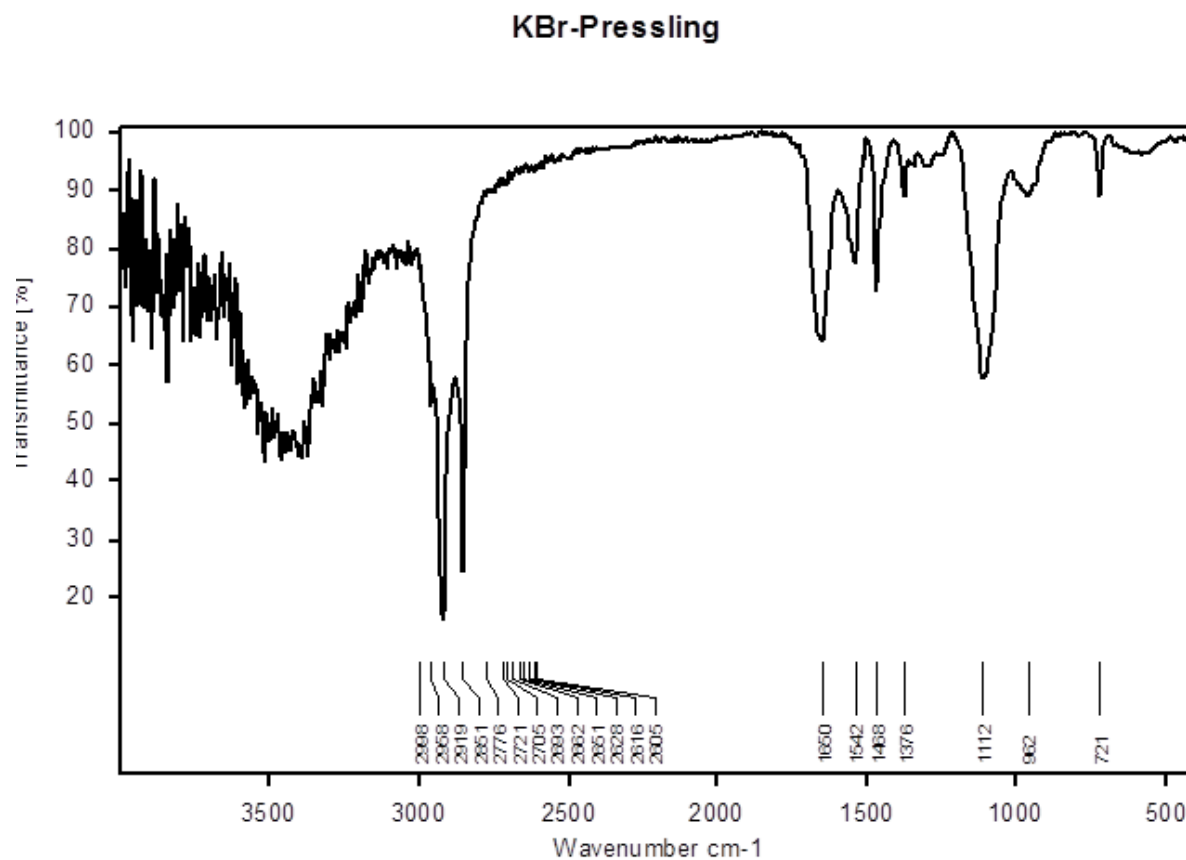


Abbildung 184: IR-Spektrum von Natrium-bis[2,3-di(hydroxy- κ O)-*N,N'*-dioctadecylbutandiamidato]borat **95**
KBr-Pressling

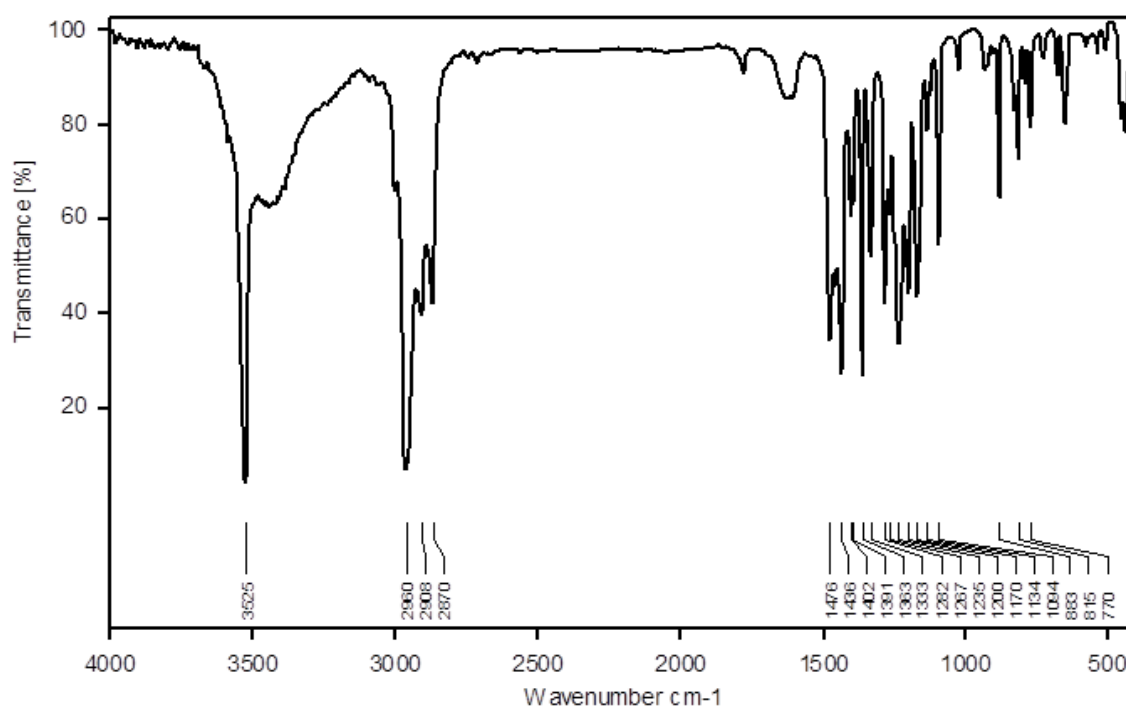


Abbildung 185: IR-Spektrum von 3,3',5,5'-Tetra-tert-butylbiphenyl-2,2'-diol **10**

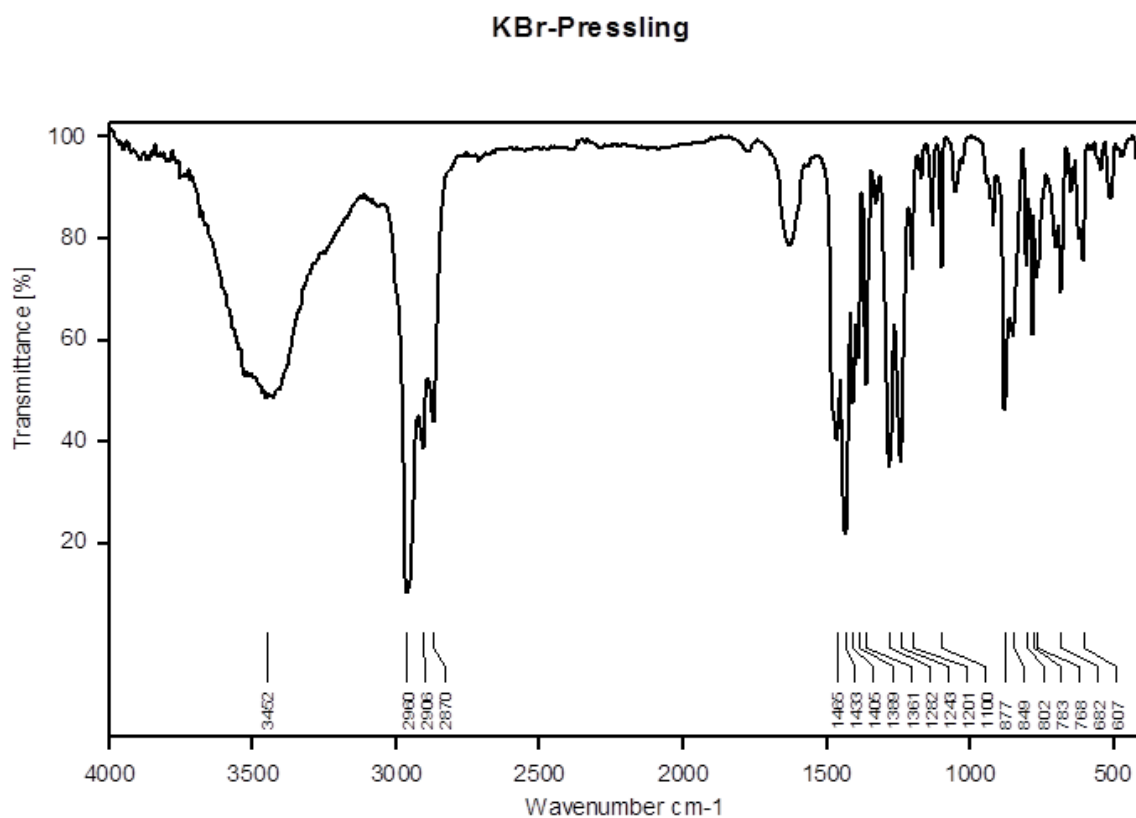


Abbildung 186: IR-Spektrum von $\text{Na}(\text{thf})_5$ -Altebat **116**
Film

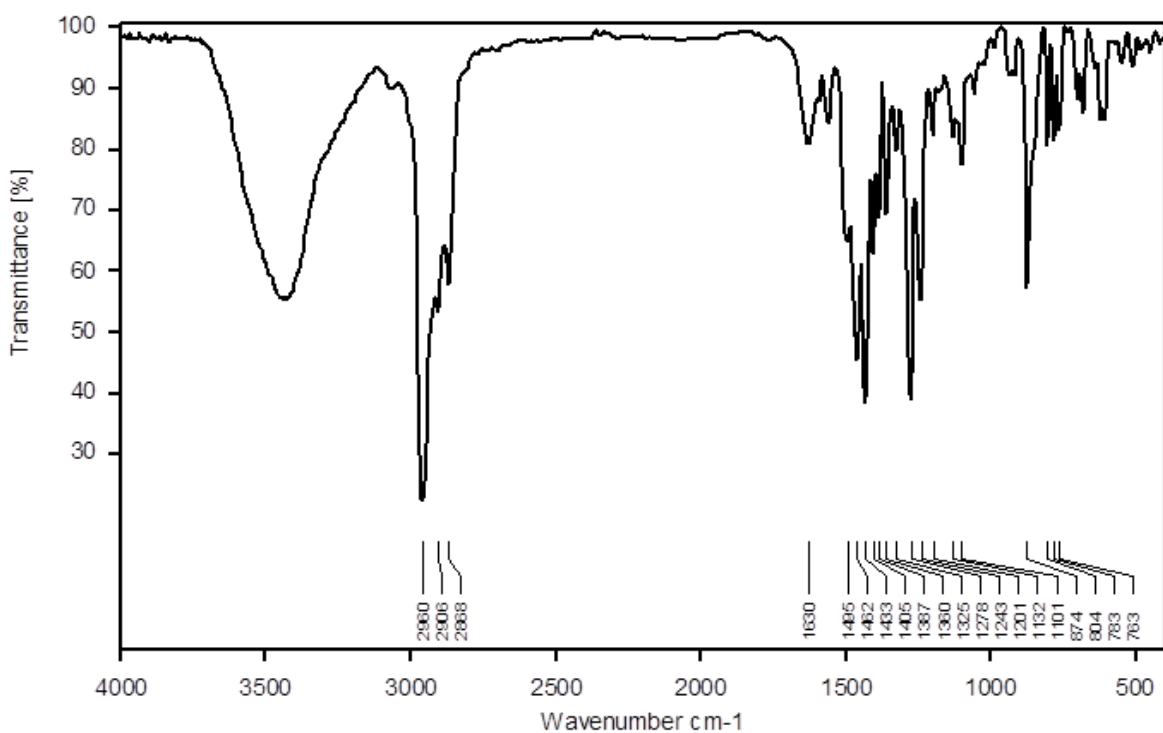


Abbildung 187: IR-Spektrum von 1,3-Bis-(2,6-diisopropylphenyl)imidazolin-2-yliden-gold(I)altebat **124**

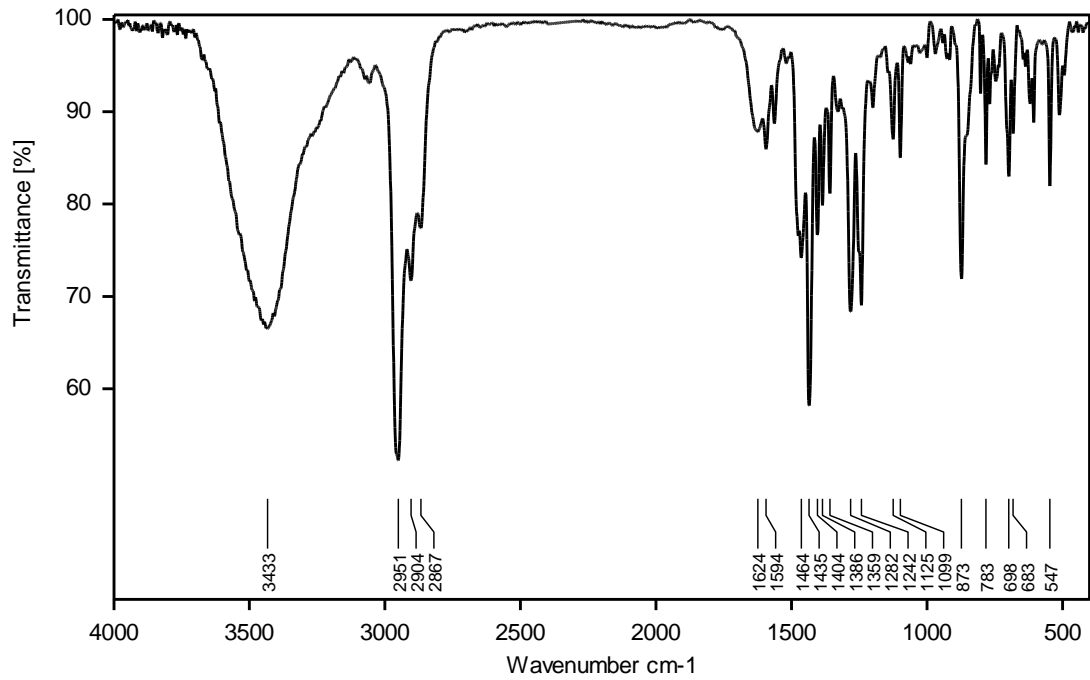


Abbildung 188: IR-Spektrum von (-)-[(η^4 -1,5-Cyclooctadien)-{(4S)-2-[(2(di-phenylphosphino)phenyl)-4,5-dihydro-4-*tert*-butyl-oxazol]iridium(I)]altebat **127**
KBr-Pressling

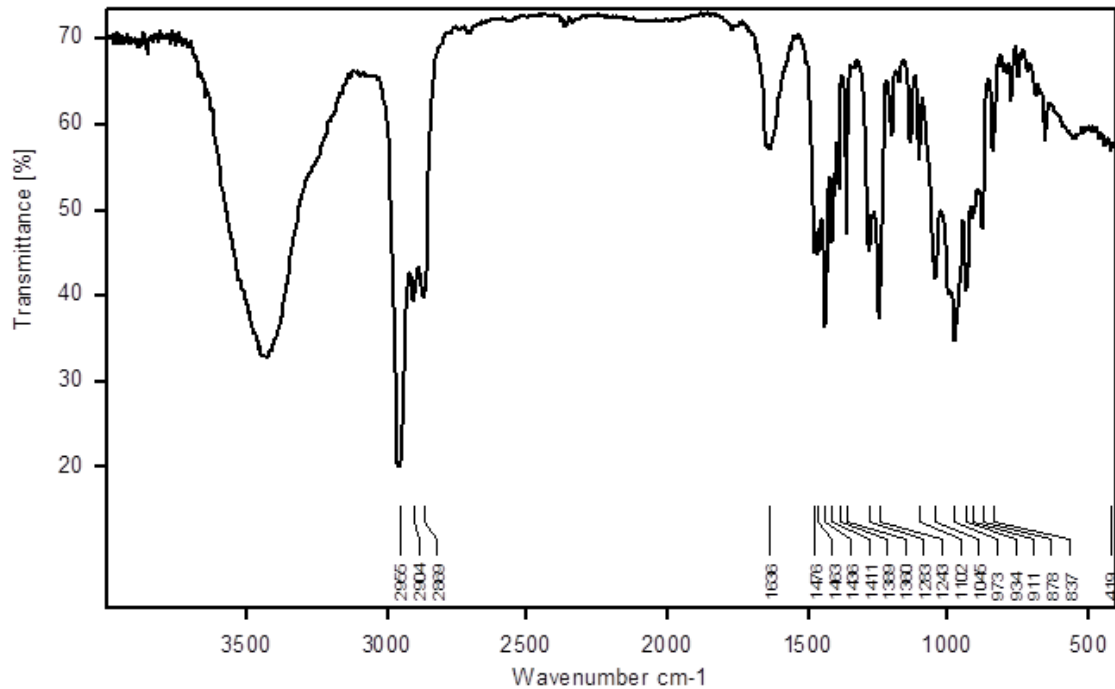


Abbildung 189: IR-Spektrum von Li(thf)₄-bortebat **129**

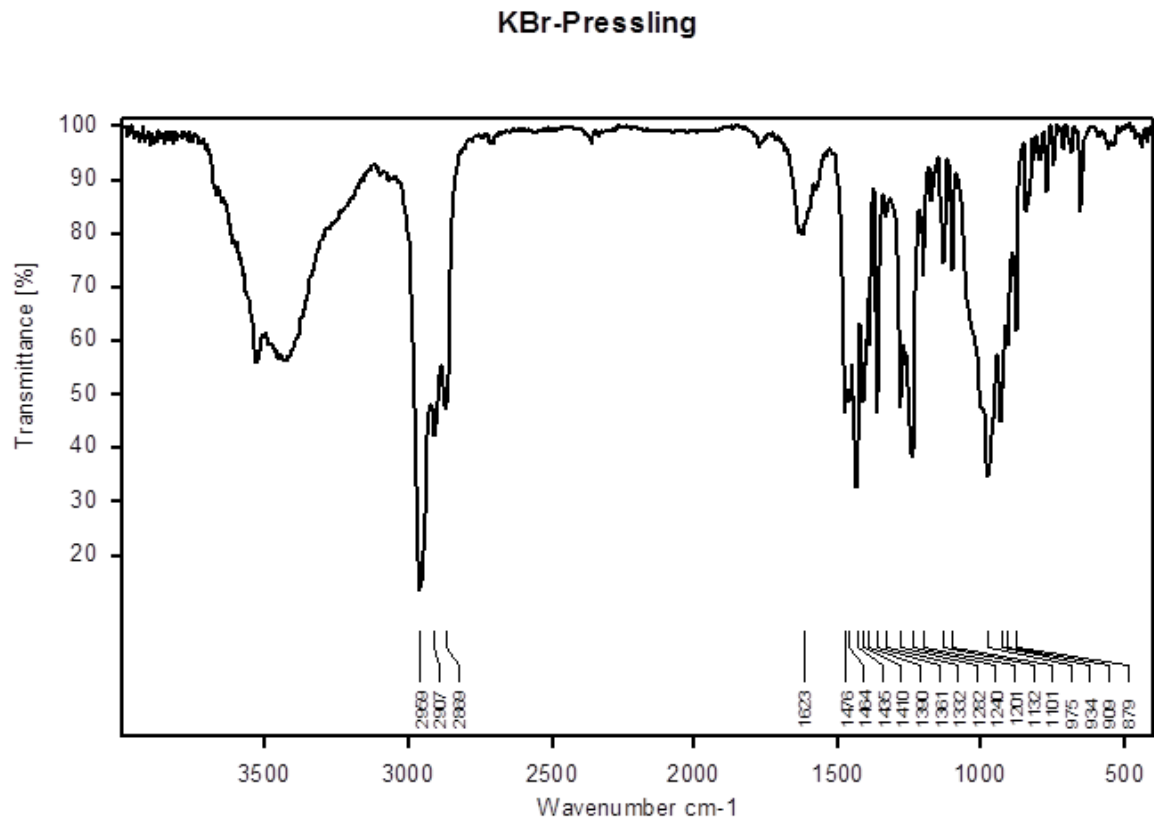


Abbildung 190: IR-Spektrum von Na(thf)₅-borat 130
KBr-Pressling

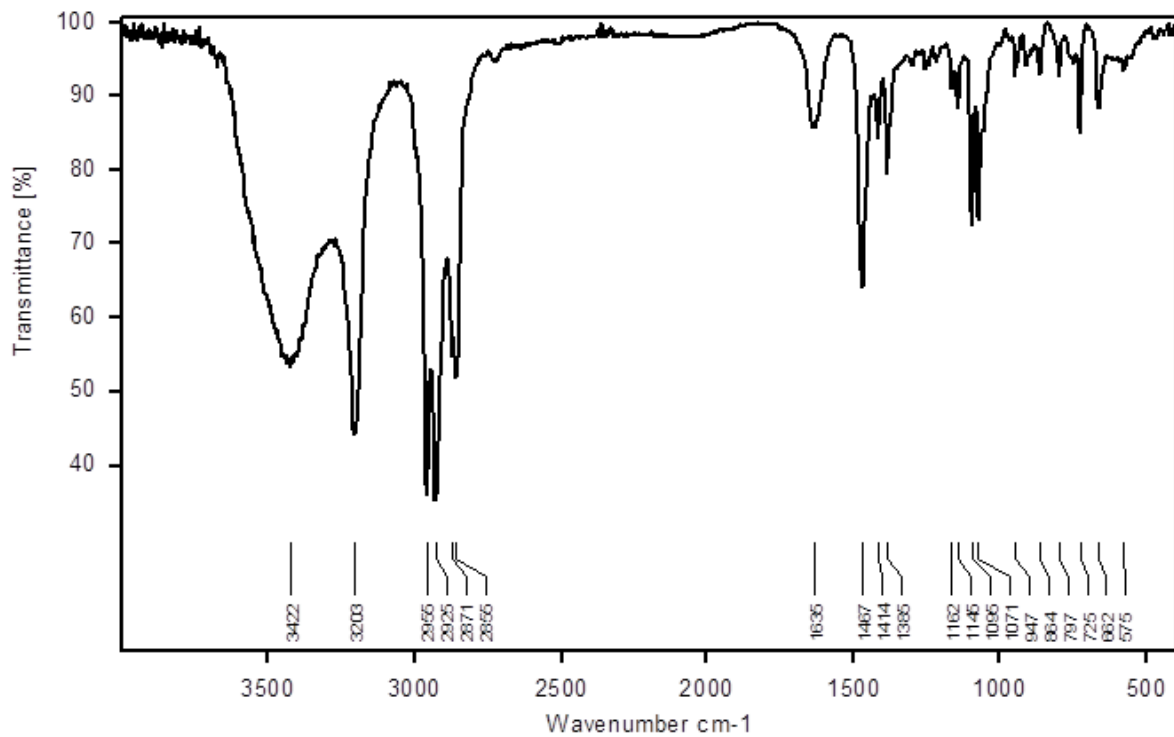


Abbildung 191: IR-Spektrum von *N*-(3-Hydroxypropyl)-*N,N,N*-tri(*n*-hexyl)ammoniumbromid 143

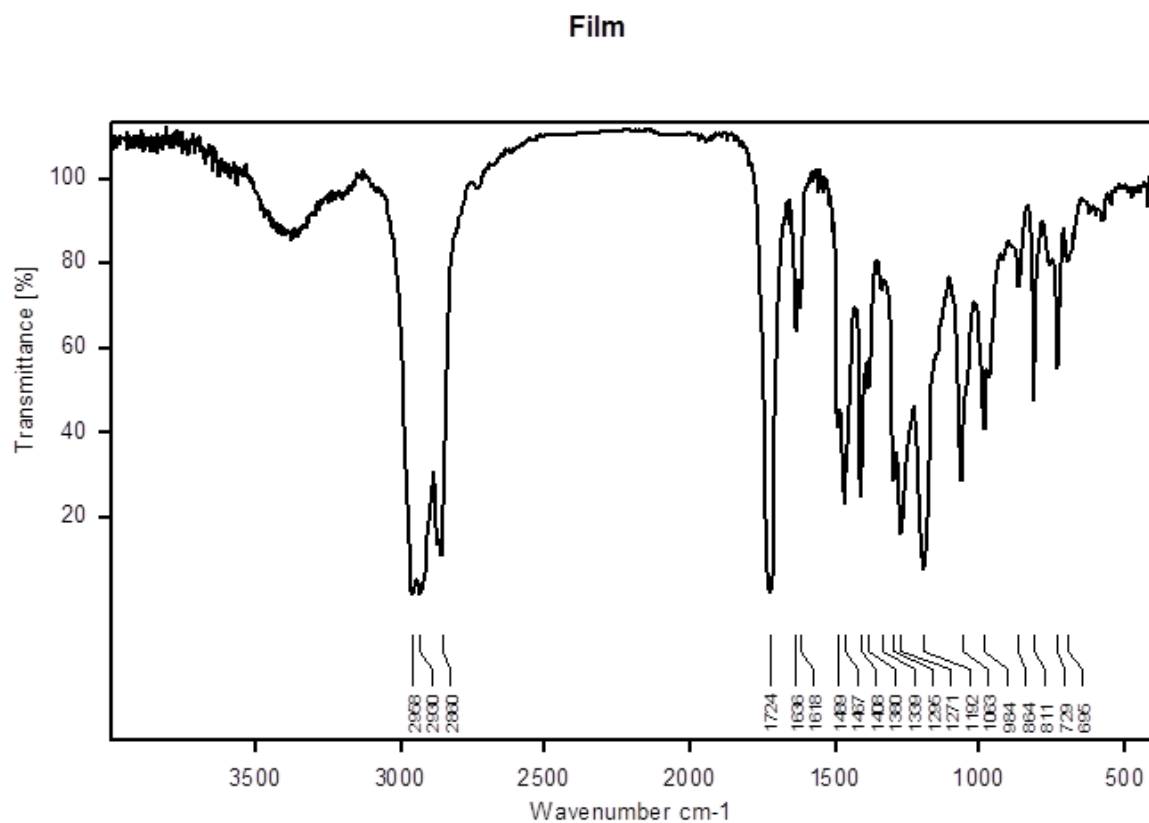


Abbildung 192: IR-Spektrum von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumbromid **147**
KBr-Pressling

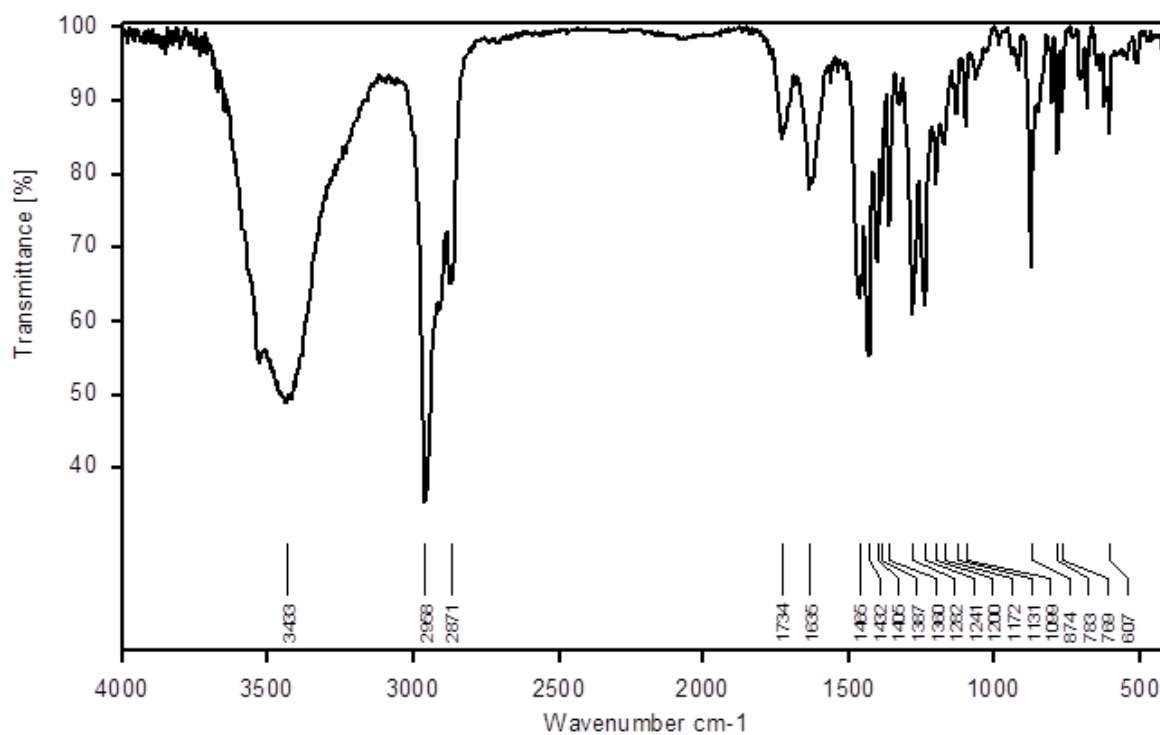


Abbildung 193: IR-Spektrum von *N*-(3-(Acryloyloxy)propyl)-*N,N,N*-trihexylammoniumaltebat **151**

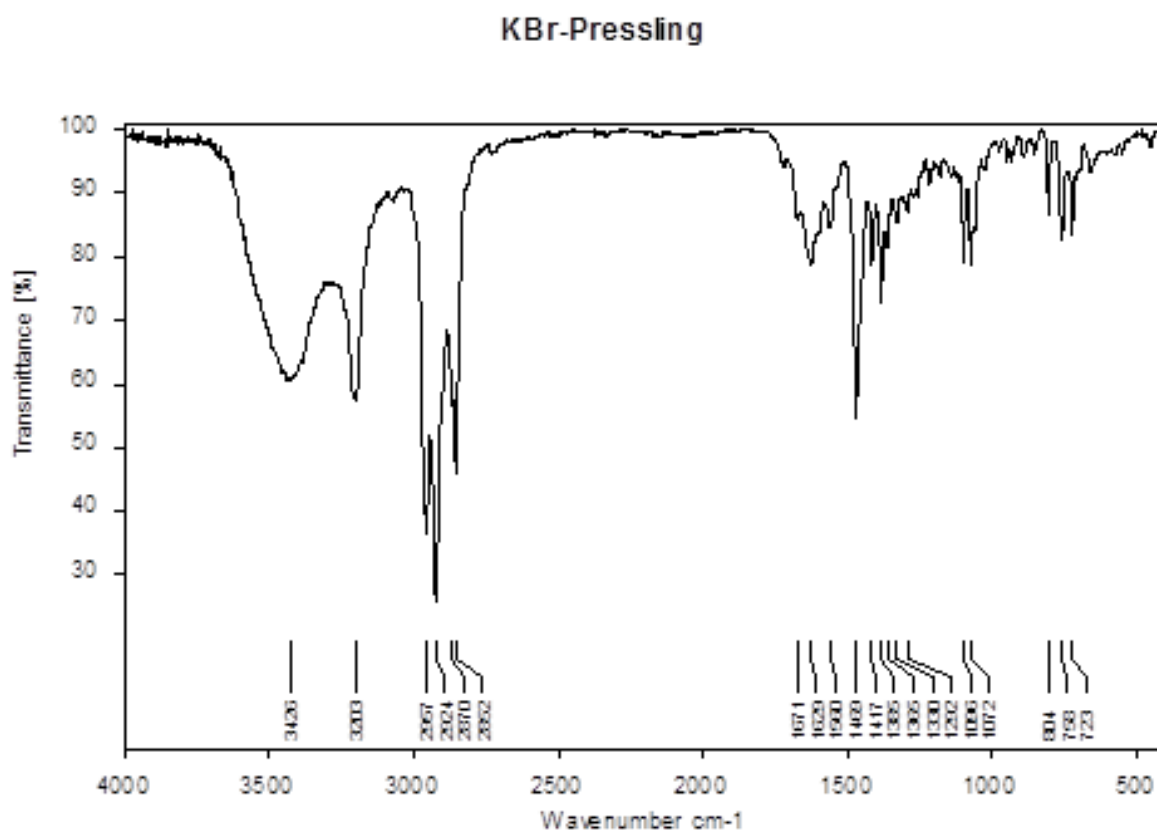


Abbildung 194: IR-Spektrum von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid **144**
KBr-Pressing

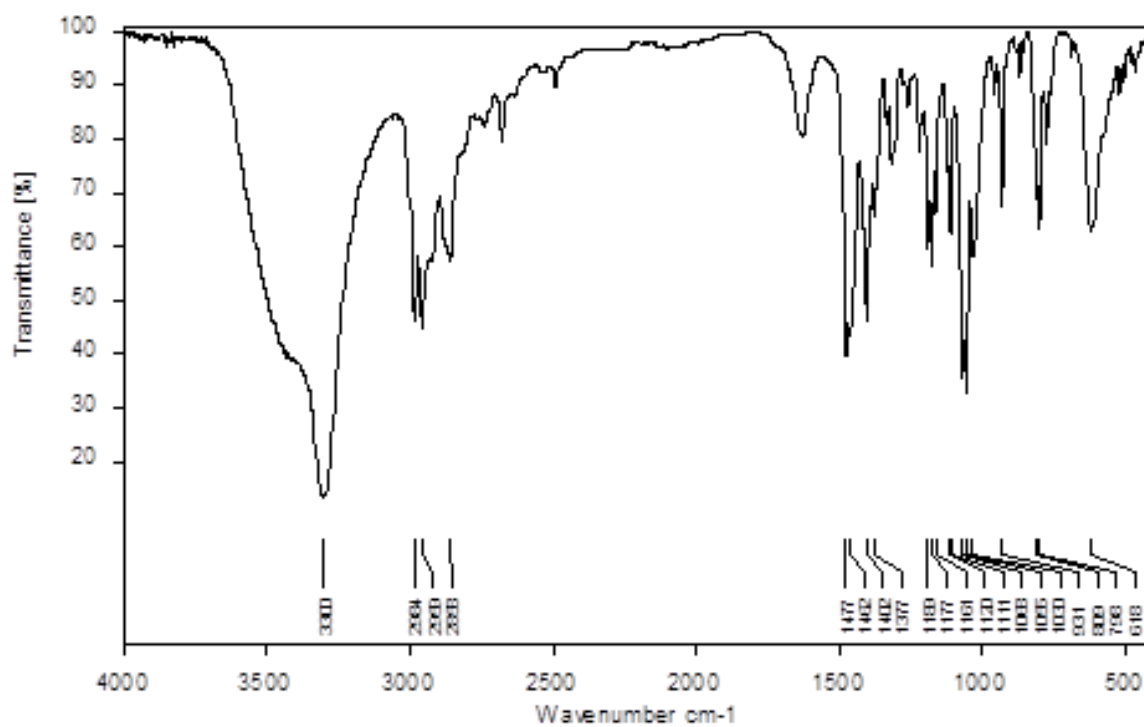


Abbildung 195: IR-Spektrum von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-triethylammoniumbromid **142**

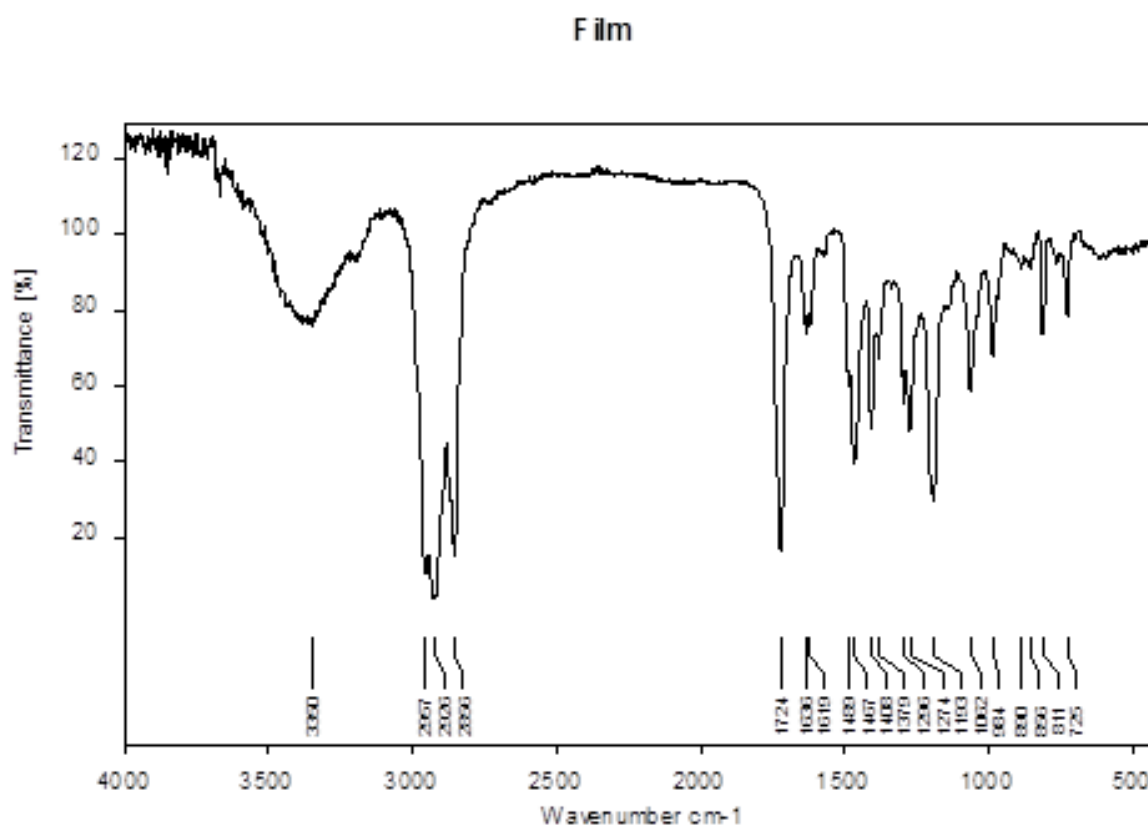


Abbildung 196: IR-Spektrum von *N*-3-Acryloyloxy-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumbromid **148**
KBr-Pressling

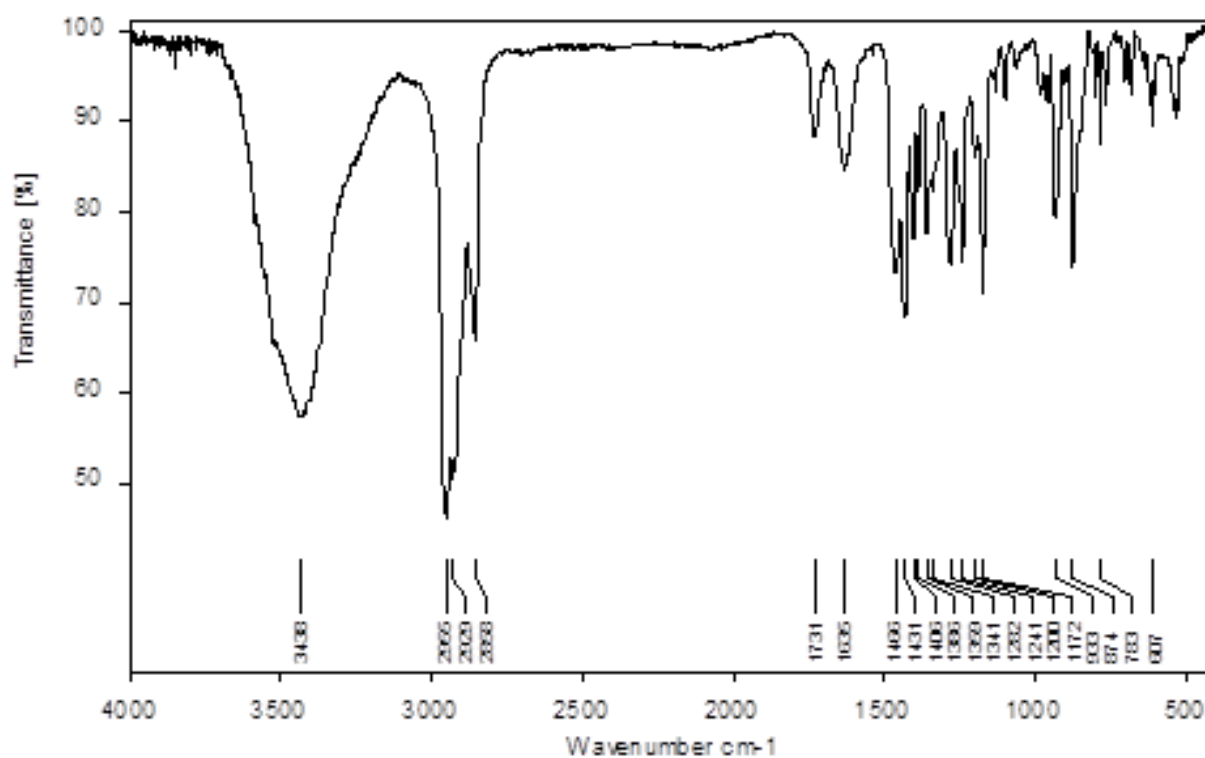


Abbildung 197: IR-Spektrum von *N*-3-Acryloyloxy-*N,N,N*-tri(*n*-octyl)ammoniumalthebat **152**

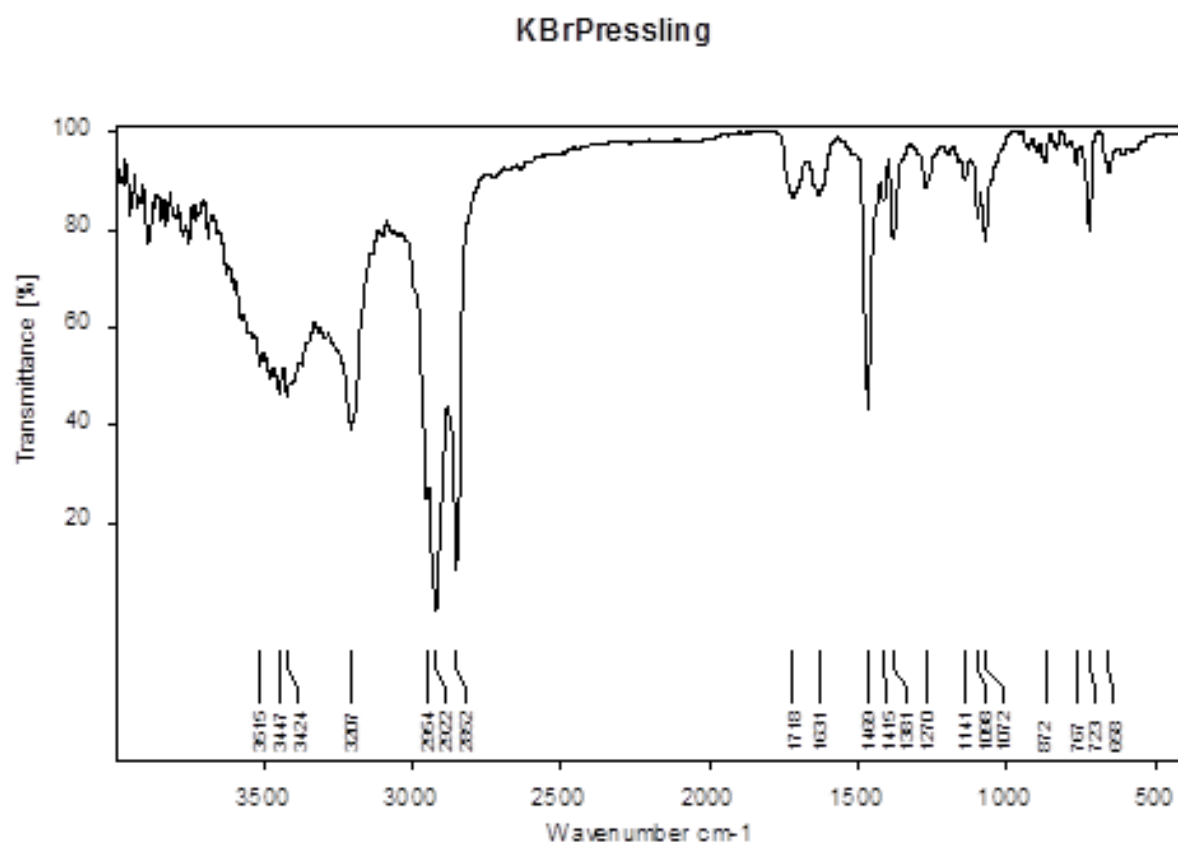


Abbildung 198: IR-Spektrum von *N*-3-Hydroxypropyl-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **145**

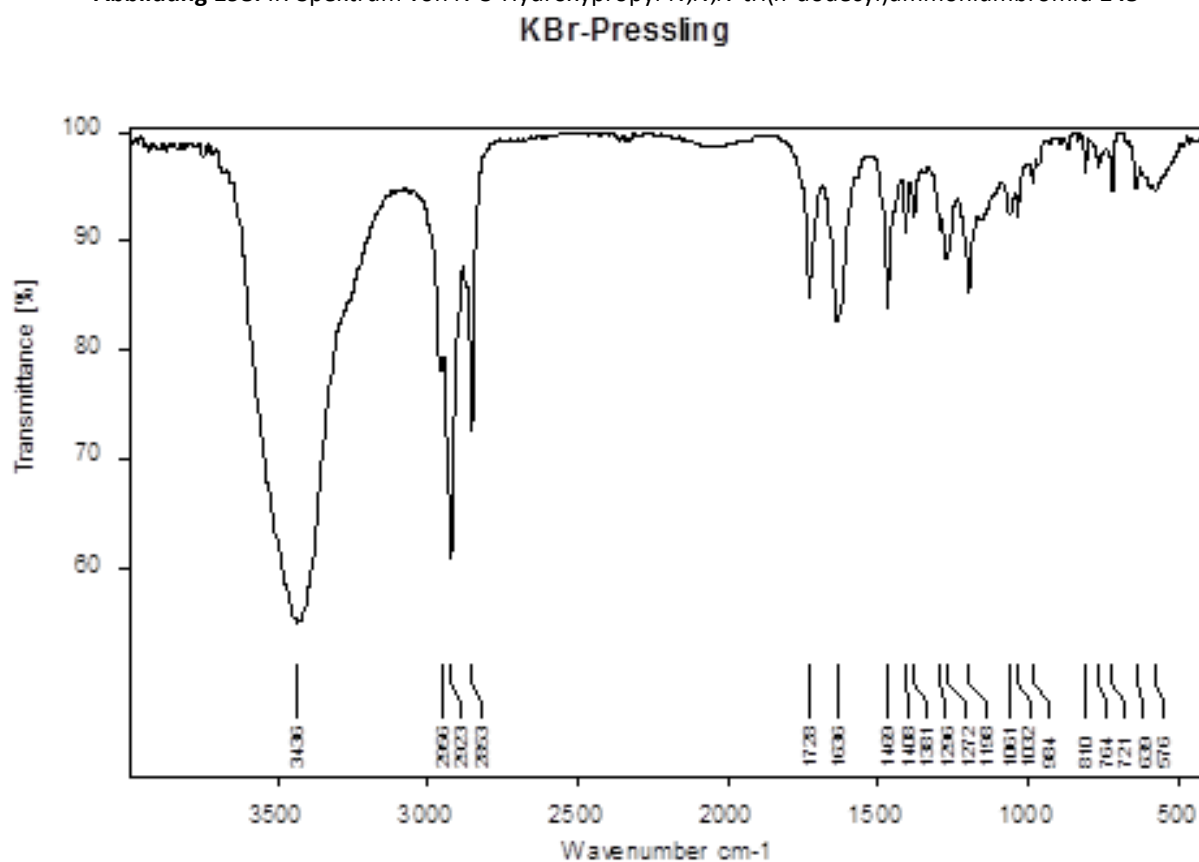


Abbildung 199: IR-Spektrum von *N*-3-Acryloyloxy-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumbromid **149**

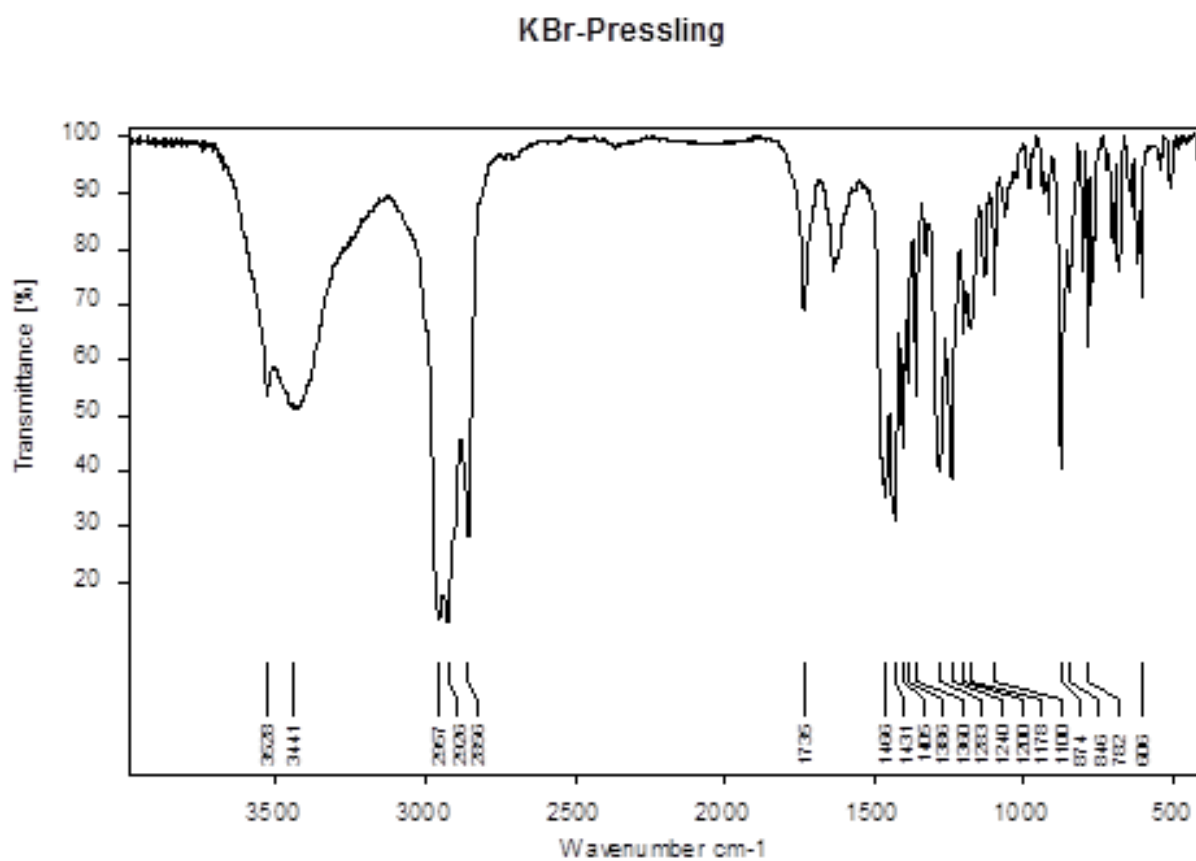


Abbildung 200: IR-Spektrum von *N*-3-Acryloyloxy-*N,N,N*-tri(*n*-dodecyl)ammoniumalthebat **153**
Film

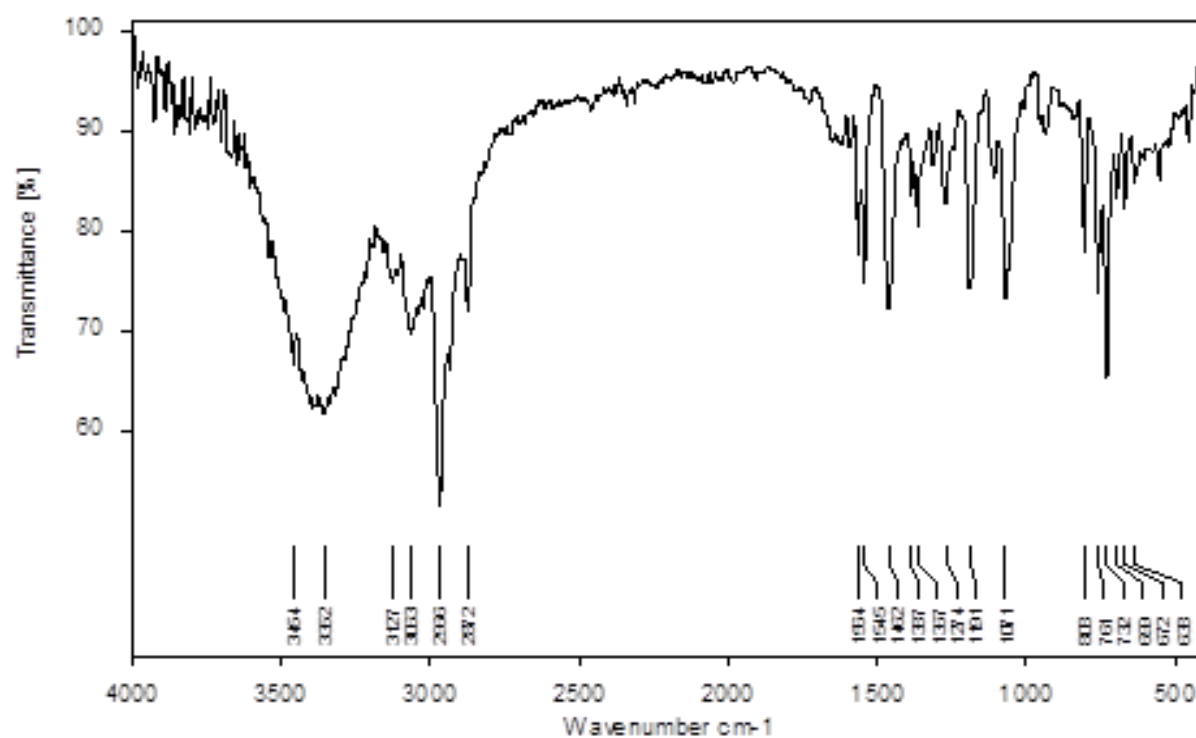


Abbildung 201: IR-Spektrum von 3-(3-Hydroxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazoliumbromid **146**

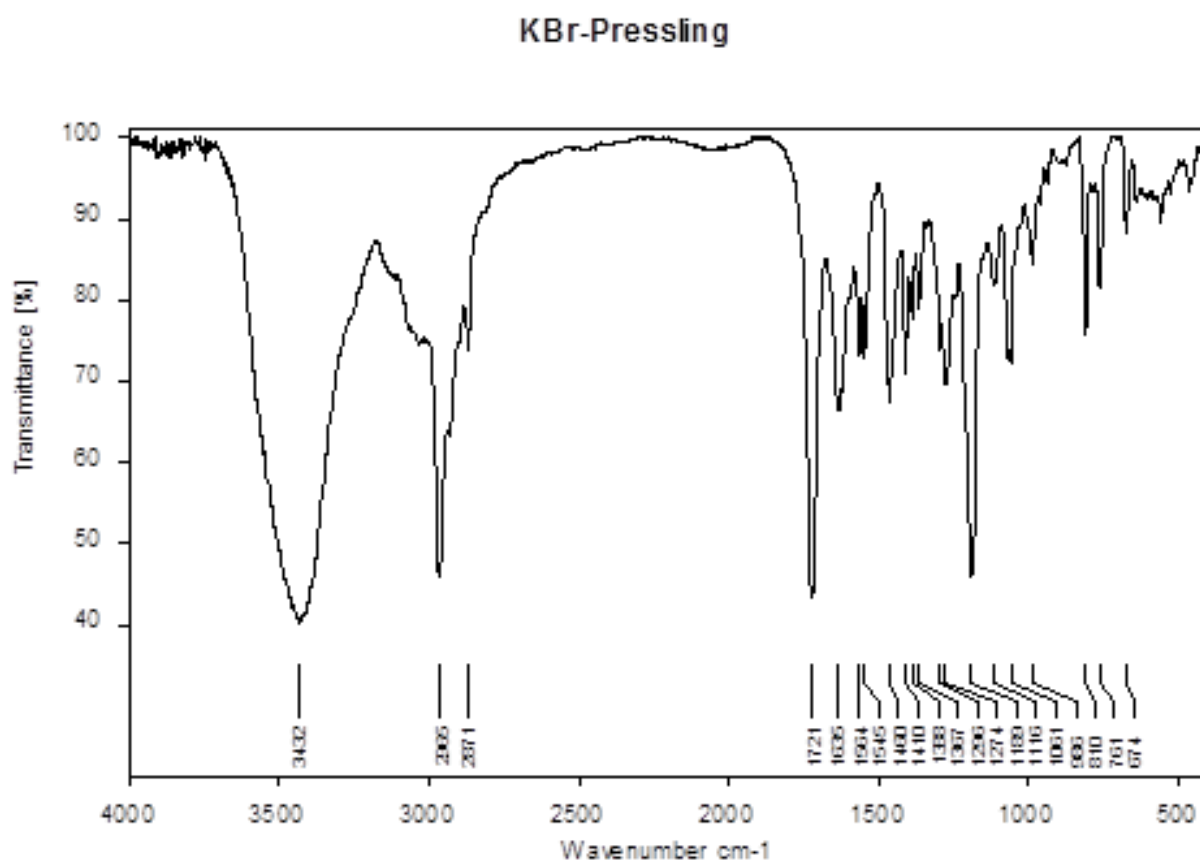


Abbildung 202: IR-Spektrum von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazolium-bromid **150**

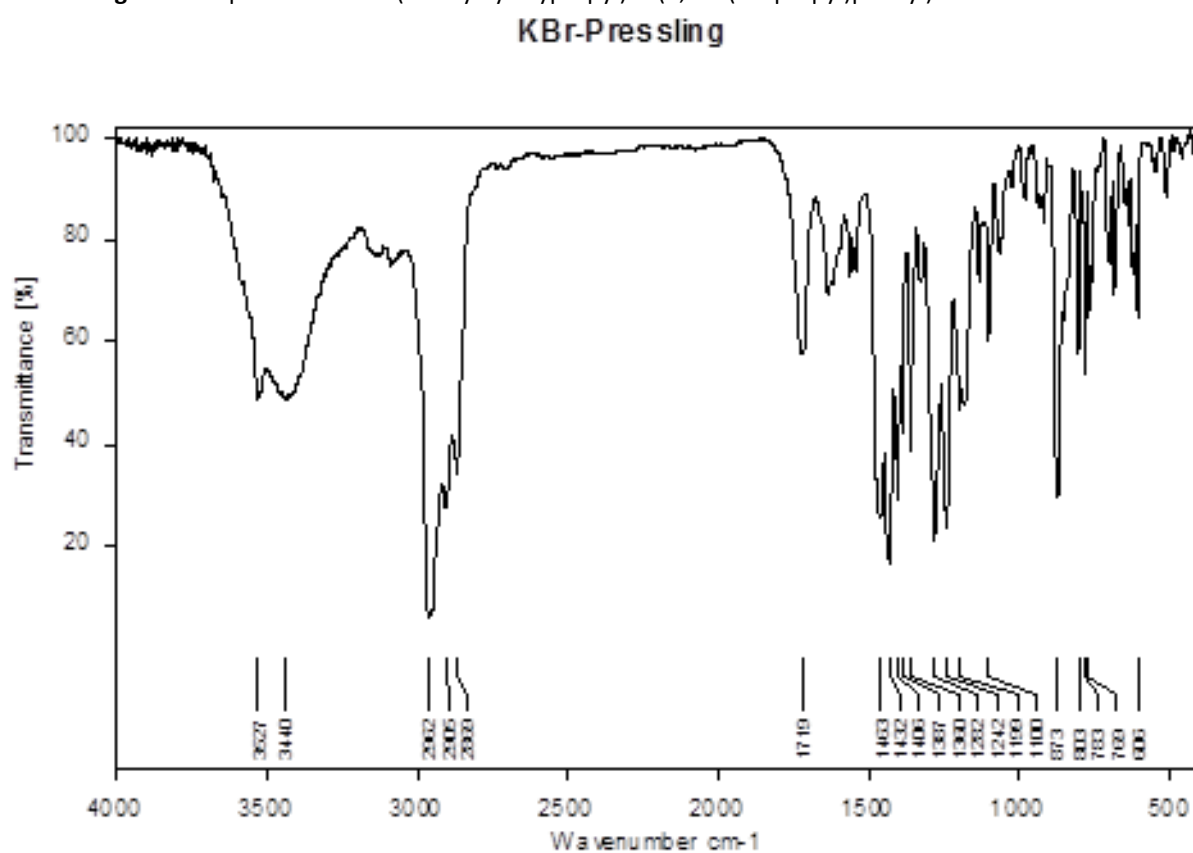


Abbildung 203: IR-Spektrum von 3-(3-Acryloyloxypropyl)-1-(2,6-di(*iso*-propyl)phenyl)imidazolium-altebat **154**

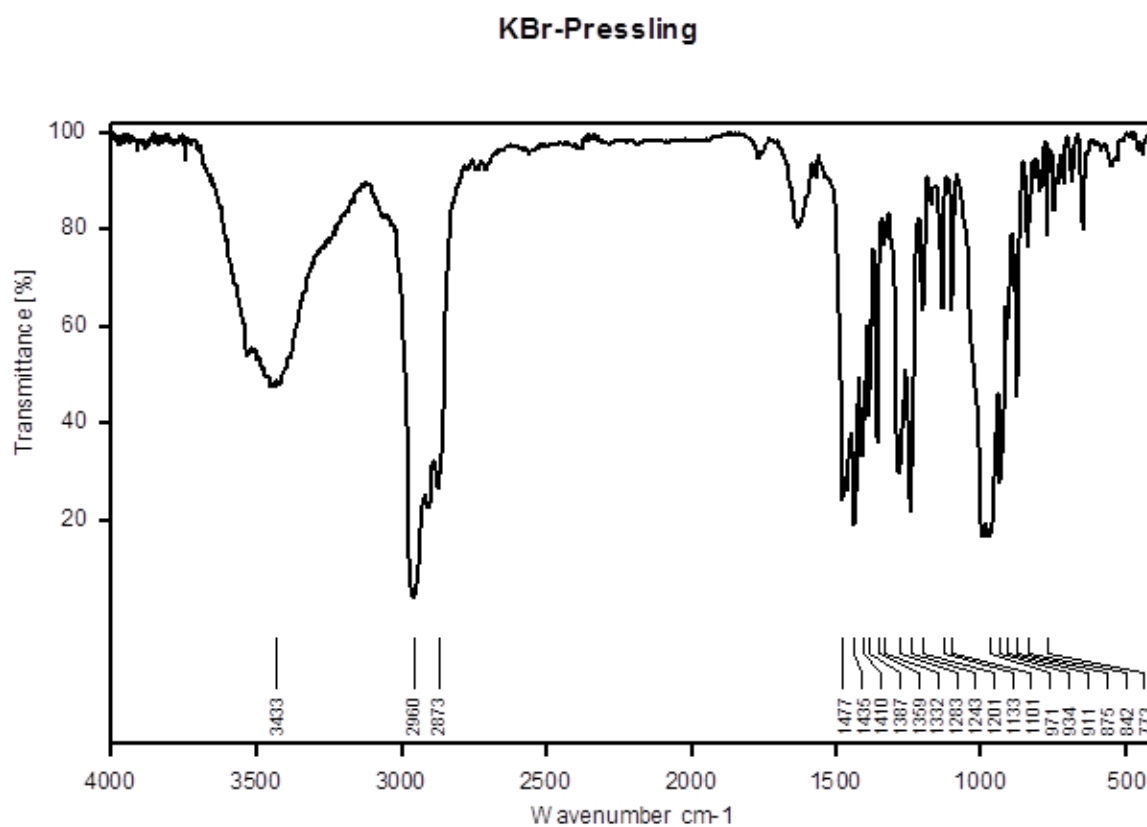


Abbildung 204: IR-Spektrum von Tetra(*n*-butyl)ammoniumbortebat **133**
KBr-Pressling

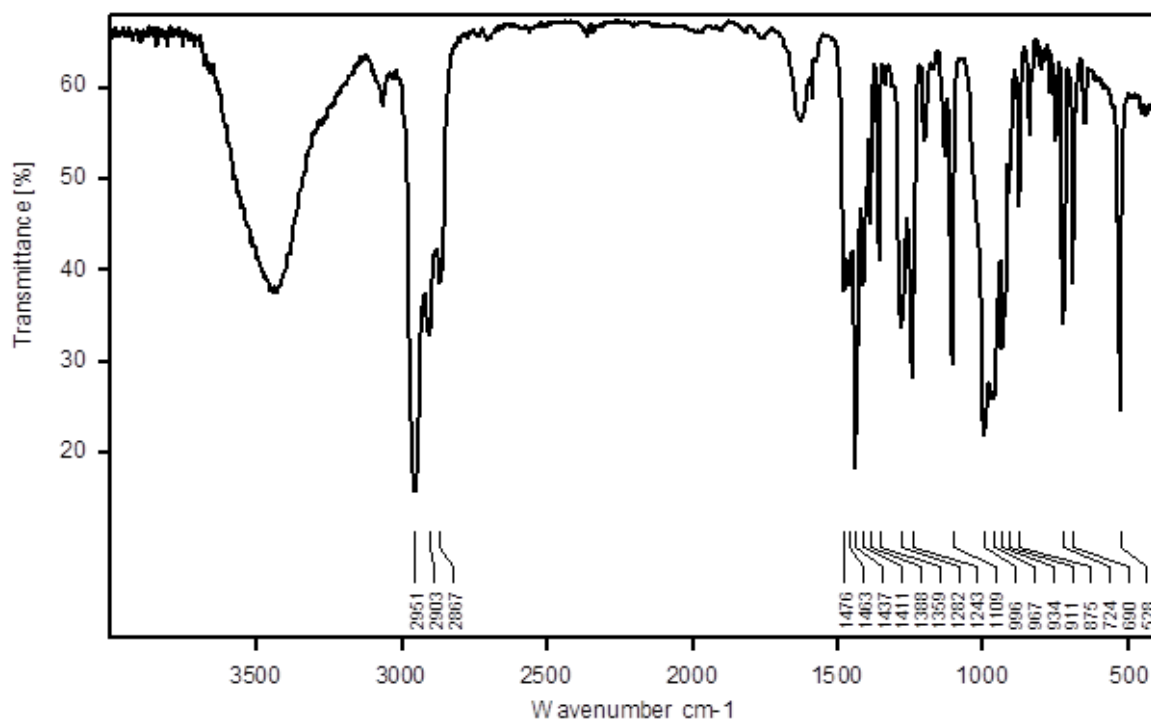


Abbildung 205: IR-Spektrum von Tetraphenylphosphoniumbortebat **132**

KBr-Pressling

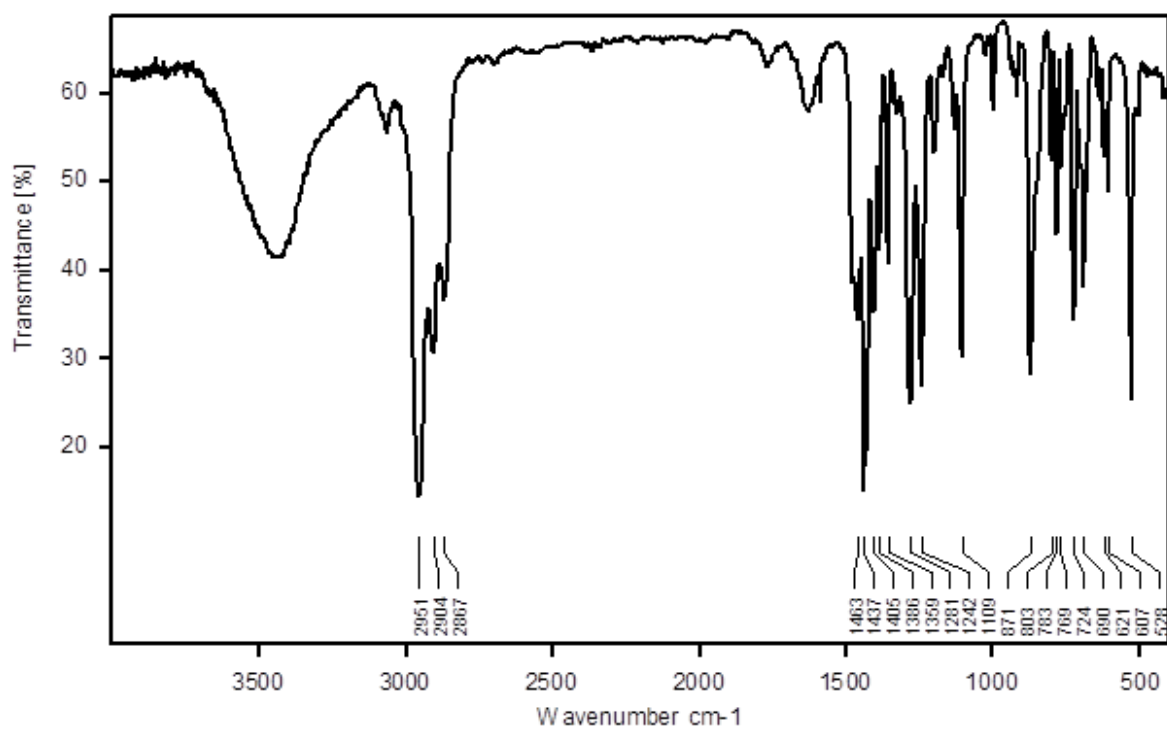


Abbildung 206: IR-Spektrum von Tetraphenylphosphoniumalthebat 121
KBr-Pressling

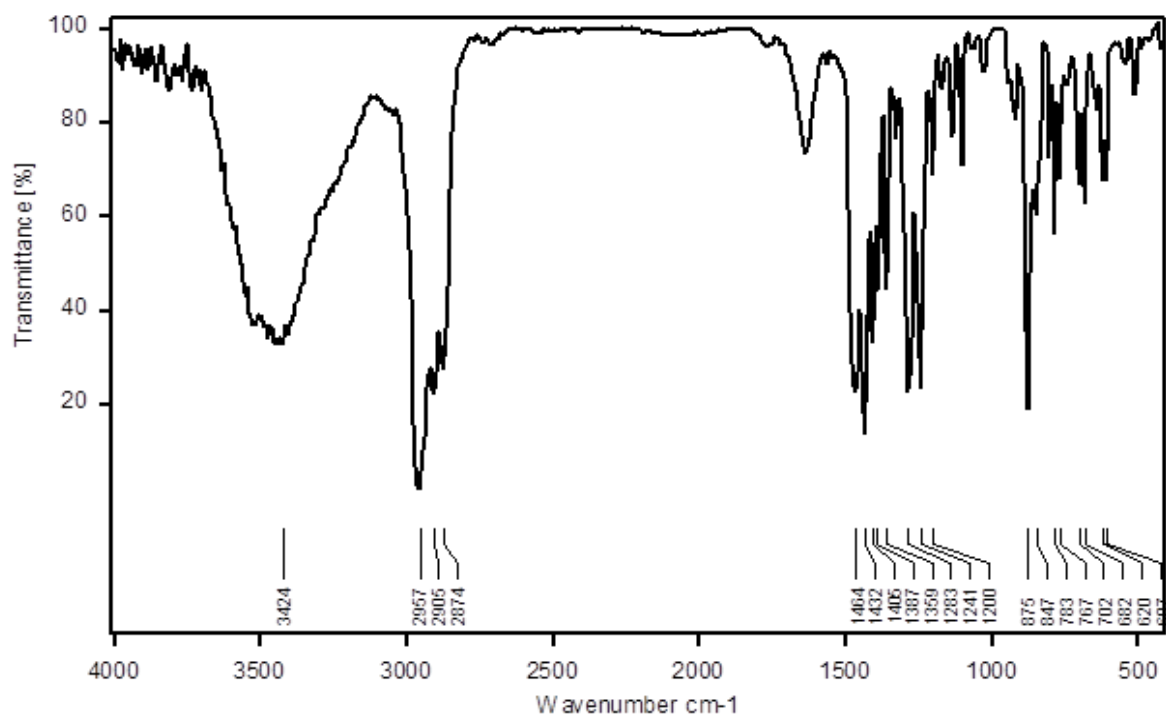
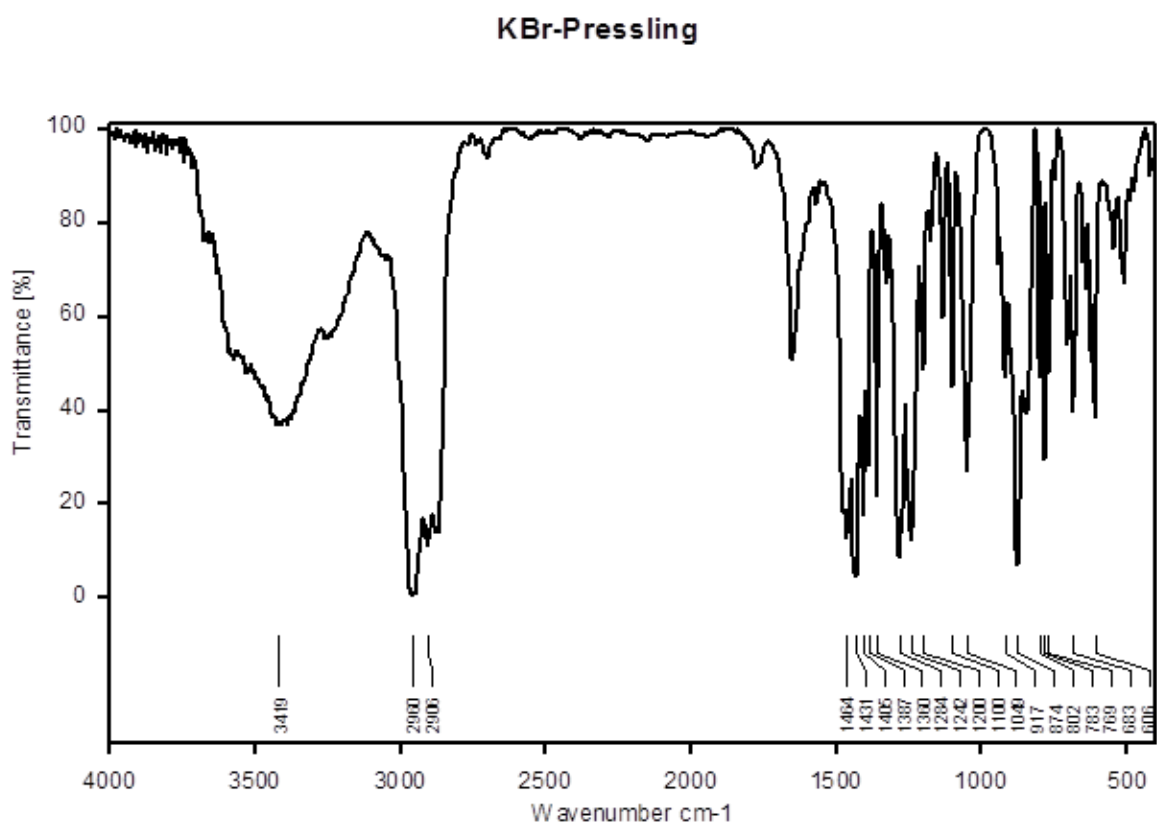


Abbildung 207: IR-Spektren von Tetra(*n*-butyl)ammoniumalthebat 120



**Abbildung 208: IR-Spektrum von Li(thf)₄-Altebat 74
KBr-Pressling**

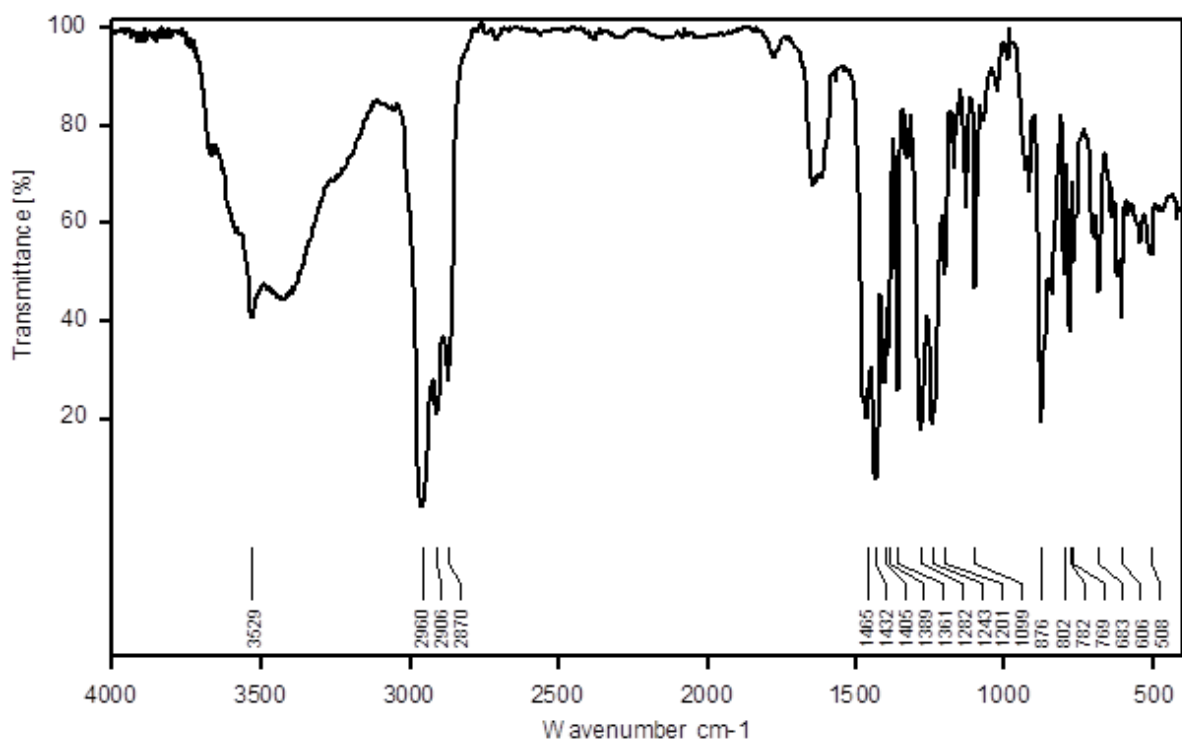


Abbildung 209: IR-Spektrum von Li(Et₂O)₁-Altebat 79

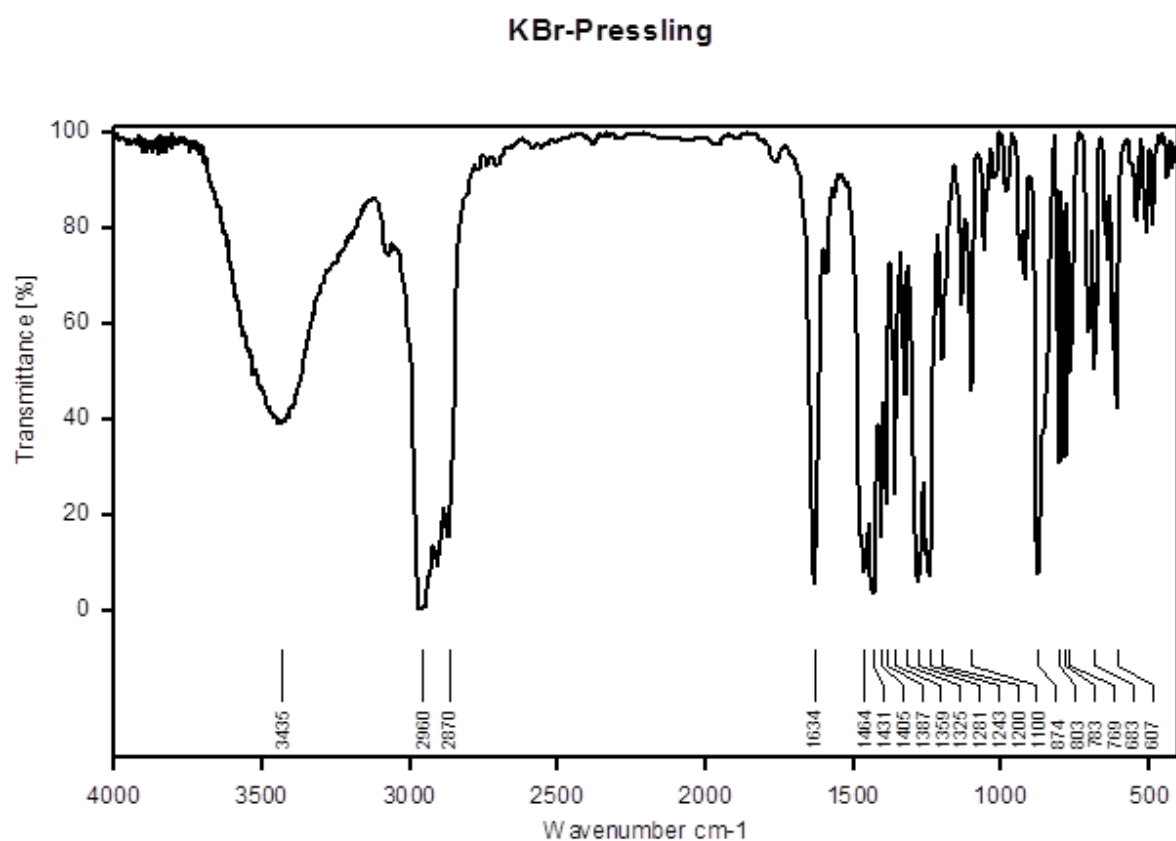


Abbildung 210: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumsalz **119**
KBr-Pressling

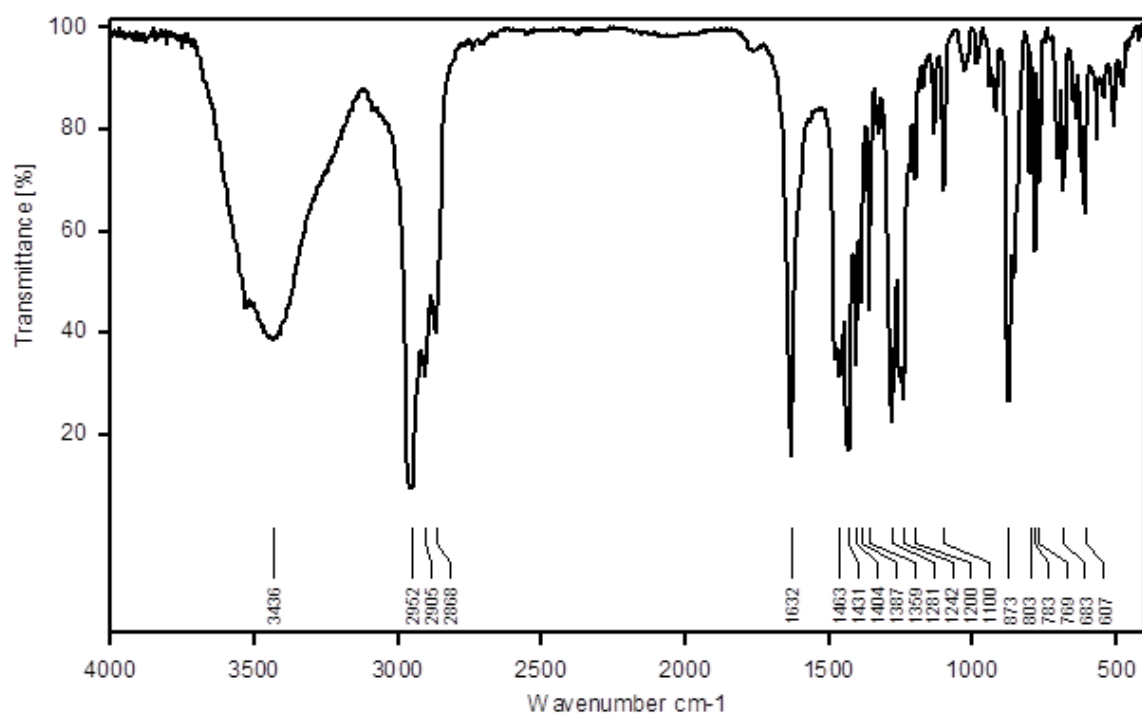
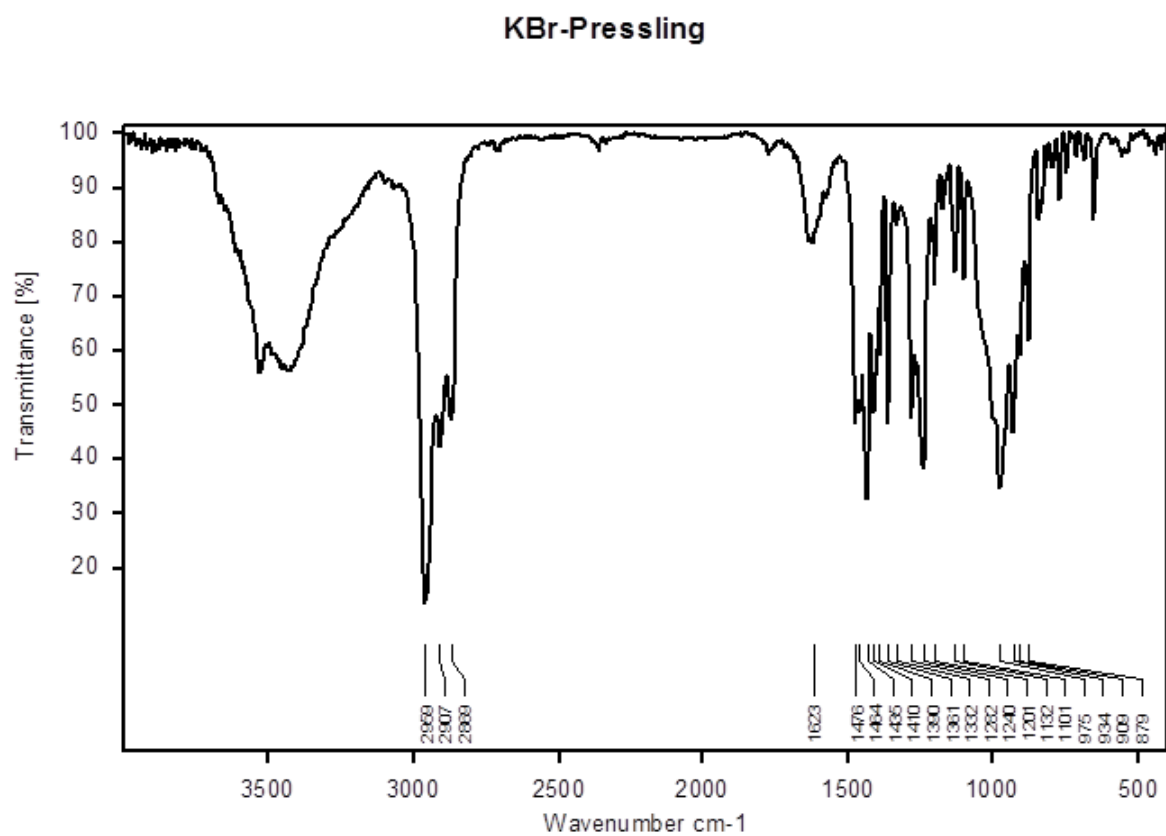
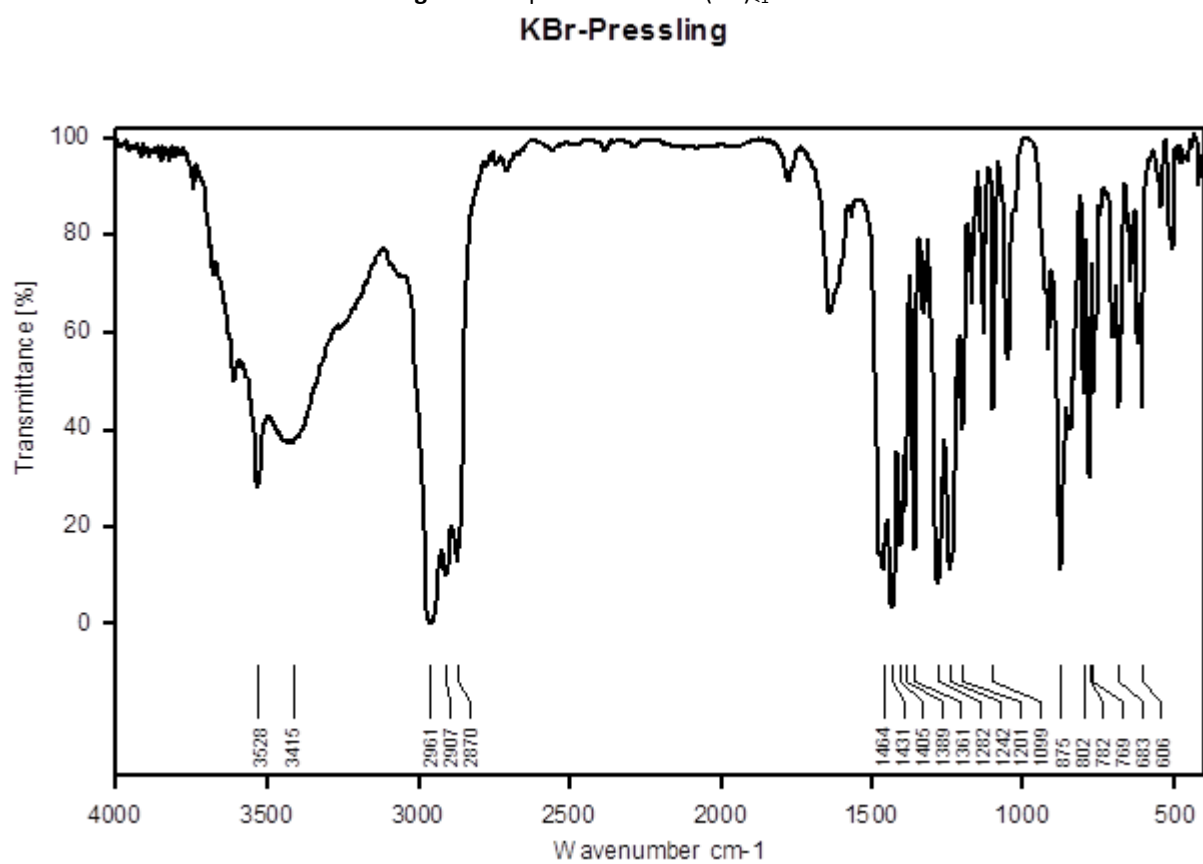


Abbildung 211: IR-Spektrum von 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazoliumsalz **118**

Abbildung 212: IR-Spektrum von Na(thf)₄-Bortebat 131Abbildung 213: IR-Spektrum von Na(thf)₄-Altebat 117

14.3 Berechnung der Preise der lipophilen Salze

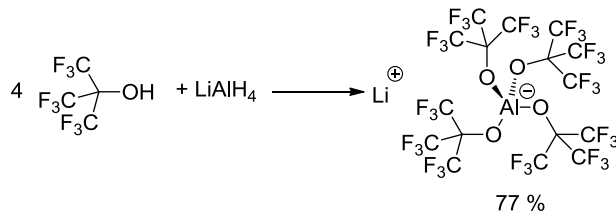
14.3.1 Preise von Salzen mit lipophilen Anionen (Stand März 2009)^[45]

Verbindung	Katalogpreise in €/g	Synthesekosten in €/g	Katalogkosten In €/mol	Synthesekosten in €/mol
LiAl(OC₄F₉)₄	285,00 € Strem	48.19 €	277 590 €	46 937.00 €
LiBArF₂₀·OEt₂	305,00 € Sigma	5.11 €	231 800 €	3 883.60 €
NaBArF₂₄	270,00 € Sigma	16.90 €	239 220 €	14 973.40 €
Li(thf)₄ altebat 74	-	0.06 €	-	70.31 €
Kalignost	0,85 € APAC Pharmaceutical LCC	0.12 €	291.45 €	41.06 €
Cs[CB₁₁H₁₂]	-	63.39 €	-	17 491.20 €
Me₃Si[HCB₁₁F₁₁]	-	329.50 €	-	136 449.24 €
P(Ph)₄⁺[CB₁₁Me₁₂]⁻	-	212.66 €	-	138 384.24 €

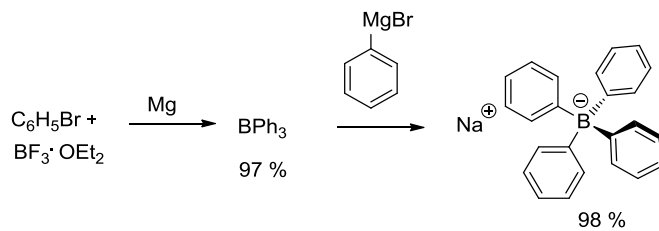
14.3.2 Preise der Ausgangssubstrate

Verbindung	Lieferant	Menge	Preis
C_6F_5Br	Sigma	250 g	454.00 €
$BF_3 \cdot OEt_2$	Sigma	1 L	111.50 €
MnO_2	Sigma	1 kg	31.40 €
<i>n</i> -BuLi	Sigma	18 L	1.290.00 €
C_6F_5I	Sigma	25 g	69.20 €
$NaBF_4$	Sigma	10 kg	383.50 €
$(CH_3)_2CHMgCl$	Sigma	200 mL	148.00 €
3,5- $(CF_3)_2C_6H_3Br$	Sigma	50 g	179.00 €
$(CF_3)_3COH$	Sigma	5 g	187.00 €
$C_{24}BF_{20}Li \cdot 2.5 C_4H_{10}O$	Sigma	100 mg	30.50 €
$LiAlH_4$	Sigma	1 kg	573.00 €
$LiAlH_4$ in THF	Fisher Scientific	800 mL, 2.4 M	204.00 €
2,4- $[(CH_3)_3C]_2C_6H_3OH$	Sigma	2 kg	60.30 €
C_6H_5Br	Sigma	2 L	88.90 €
MeCl	Sigma	1.8 kg	384.80 €
$NaBH_4$	Sigma	500 g	201.86 €
$(CH_3)_4NCl$	Sigma	1 kg	75.10 €
NaH	Sigma	2 kg	155.00€
KOH	Sigma	10 kg	181.10 €
CaH_2	Sigma	500 g	148.80 €
2,6-di- <i>tert</i> -butylpyridine	Sigma	5 g	141.50 €
Methyltriflate	Sigma	50 g	138.40 €
$P(Ph)_4Cl$	Sigma	25 g	87.50 €
Ph_3Br	Sigma	100 g	113.90 €
Me_3SiH	Strem	100 g	1341.00 €

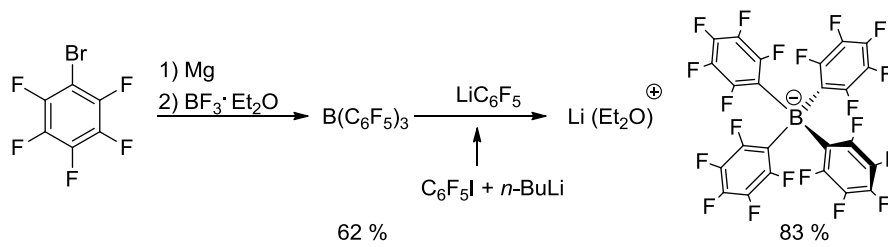
14.3.3 Der Synthesekostenrechnung zu Grunde gelegte Syntheserouten der einzelnen Verbindungen [28-29, 44, 47, 105]



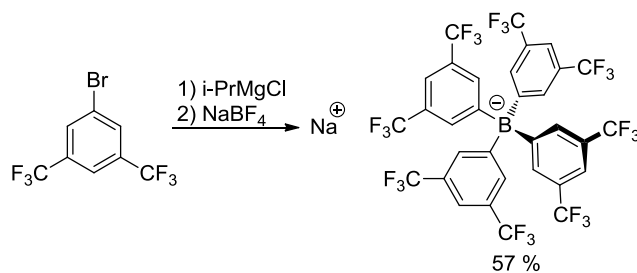
1 g kostet (basierend auf 77 %
Ausbeute):
LiAlH₄: 0.03 €
ROH: 48.16 €
Summe: 48.19 €



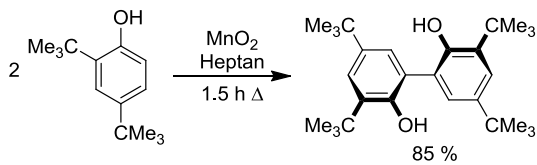
1 g kostet (basierend auf
overall 96 % Ausbeute):
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$: 0.08 €
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 0.04 €
Summe: 0.12 €



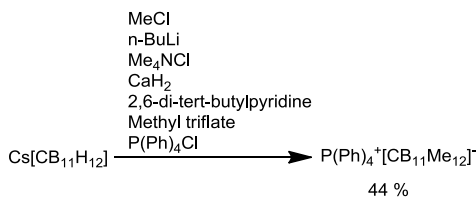
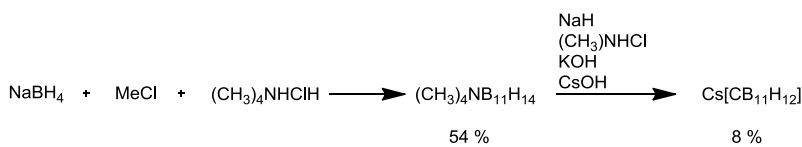
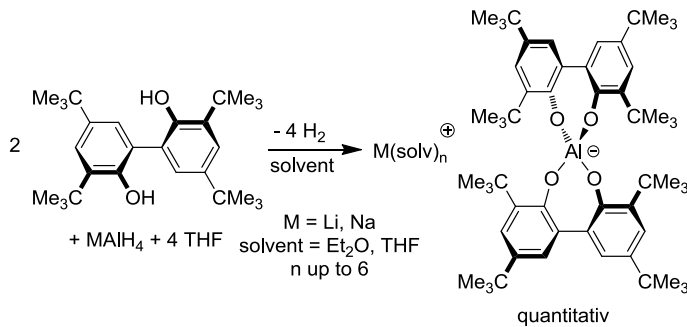
1 g kostet (basierend auf
overall 51 % Ausbeute):
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$: 1.19 €
 $\text{C}_6\text{F}_5\text{Br}$: 3.81 €
 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$: 0,04 €
 $n\text{-BuLi}$: 0.07 €
Summe: 5.11 €



1 g kostet (basierend auf
overall 57 % Ausbeute):
 $(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}$: 12.04 €
 $i\text{PrMgCl}$: 4.85 €
 NaBF_4 : 0.01 €
Summe: 16.90 €

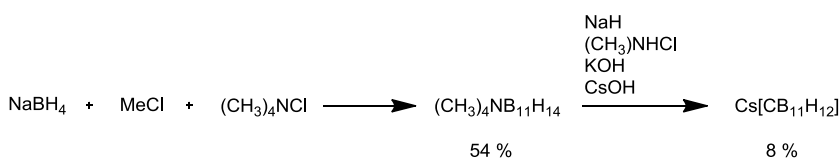


1 g kostet (basierend auf
overall 85 % Ausbeute):
C₁₄H₂₂O: 0.0161 €
MnO₂: 0.0256 €
LiAlH₄: 0.0197 €
Summe: 0.0614 €

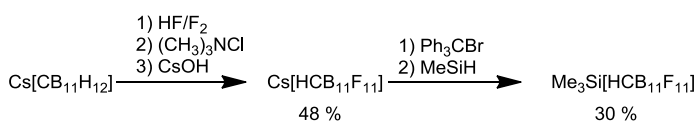


1 g kostet (Ausbeuten mit eingerechnet):
MeCl: 79.42 €
NaBH₄: 30.25 €
(CH₃)₄NCl: 11.40 €
NaH: 3.76 €
n-Butanol: 3.62 €
(CH₃)₃NHCl: 0.90 €
KOH: 3.62 €
CsOH - keine Mengenangabe bekannt
n-BuLi: 0.77 €
CaH₂: 1.34 €
Methyl triflat: 65.64 €
P(Ph)₄Cl: 11.90 €
Summe: 212.62 €

1 g kostet (Ausbeuten mit eingerechnet ohne
2,6-di-tert-butylpyridine-recycling):
MeCl: 79.42 €
NaBH₄: 30.25 €
(CH₃)₄NCl: 11.40 €
NaH: 3.76 €
n-Butanol: 3.62 €
(CH₃)₃NHCl: 0.90 €
KOH: 3.62 €
CsOH - keine Mengenangabe bekannt
n-BuLi: 0.77 €
CaH₂: 1.34 €
Methyl triflat: 65.64 €
P(Ph)₄Cl: 11.90 €
2,6-di-tert-butylpyridin: 430.58 €
Summe : 643.20 €



1 g kostet (Ausbeuten mit eingerechnet):
MeCl: 37.92 €
NaBH₄: 14.47 €
(CH₃)₄NCl: 5.30 €
NaH: 1.80 €
n-Butanol: 1.74 €
(CH₃)₃NHCl: 0.43 €
KOH: 1.73 €
CsOH - keine Menge bekannt
Summe: 63.39 €



1 g kostet (Ausbeuten mit eingerechnet):
Cs[CB₁₁H₁₂]: 316.32 €
HF/F: ?
(CH₃)₄NCl: 0.15 €
CsOH: 1.02 €
Ph₃CBr: 3.47 €
Me₃SiH: 8.56 €
Summe: 329.50 €

14.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Die kartesischen Koordinaten der Einkristall-Röntgenstrukturanalysen können dem beiliegendem Datenträger entnommen werden.

14.4.1 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom 3,3',5,5'-Tetra-*tert*-butylbiphenyl-2,2'-diol

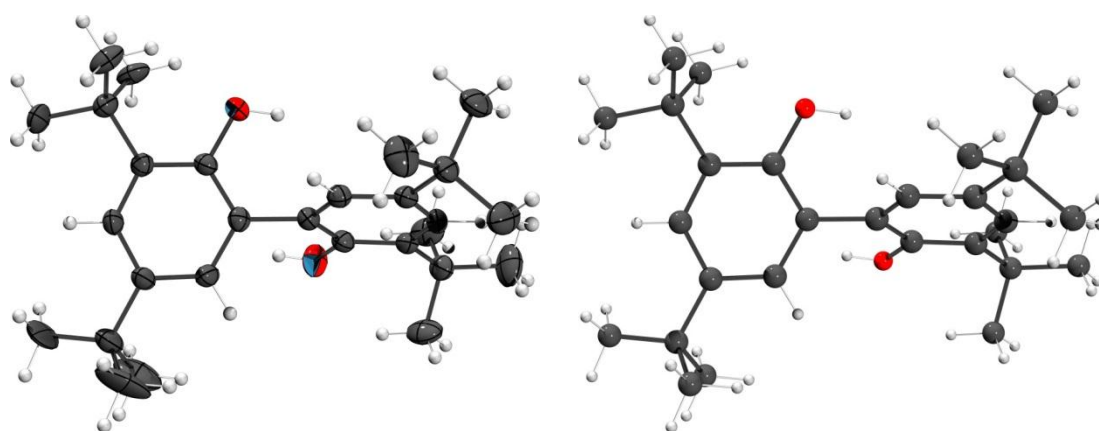


Abbildung 214: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **10**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MWTest
 Dateinamen : mw10.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX / Bruker Smart CCD

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw10

Strukturkennzeichen	mw10	
Summenformel	C ₂₉ H ₄₃ Cl ₃ O ₂	
Molmasse	529.98	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P $\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.1342(9) Å	α = 64.435(2) °
	b = 12.6736(12) Å	β = 76.508(2) °
	c = 13.8989(13) Å	γ = 68.510(2) °
Zellvolumen	1492.4(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.179 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.330 mm ⁻¹	

Kristallform	platte
Kristallgröße	0.30 x 0.26 x 0.10 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.95 bis 26.04 °
Indexgrenzen	-12≤h≤12, -15≤k≤15, -17≤l≤17
Gemessene Reflexe	13345
Unabhängige Reflexe	5845 (R(int) = 0.0334)
Beobachtete Reflexe	4415 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.97 and 0.91
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	5845 / 141 / 350
Goodness-of-fit an F ²	1.08
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.072, wR ₂ = 0.158
Max/min Restelektronendichte	0.52 und -0.42 eÅ ⁻³

14.4.2 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Li(thf)₄-Altebat 74

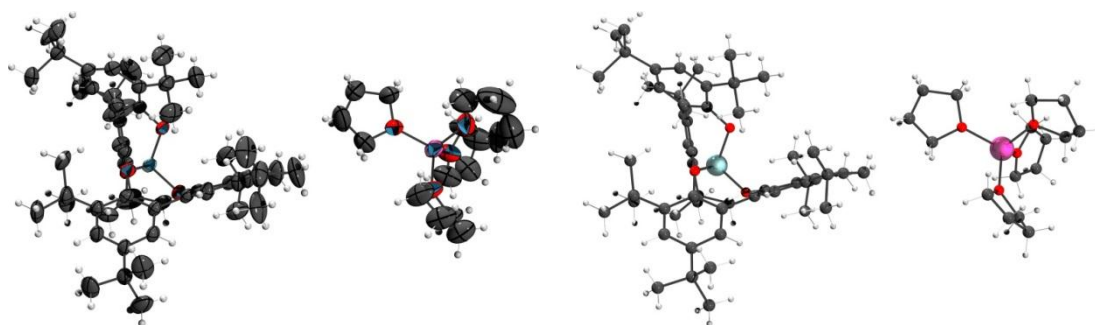


Abbildung 215: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **74**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, Li: Deep Pink

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MW 58
 Dateinamen : mw.*
 Operateur : Thomas Zessin (AK Linti) / F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Stoe IPDS

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw

Strukturkennzeichen	mw	
Summenformel	C ₇₂ H ₁₁₂ AlLiO ₈	
Molmasse	1139.54	
Temperatur	293(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.954(2) Å	α = 90 °
	b = 28.502(6) Å	β = 99.49(3) °
	c = 20.998(4) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	7056(2) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.073 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.079 mm ⁻¹	

Kristallgröße	0.384 x 0.270 x 0.203 mm ³
Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.98 bis 19.64 °
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 26, -19 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	25812
Unabhängige Reflexe	6223 (R(int) = 0.1128)
Beobachtete Reflexe	3423 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	None
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	6223 / 1257 / 823
Goodness-of-fit an F ²	0.82
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.050, wR ₂ = 0.106
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.26 eÅ ⁻³

14.4.3 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Li(Et₂O)₁-Altebat 79

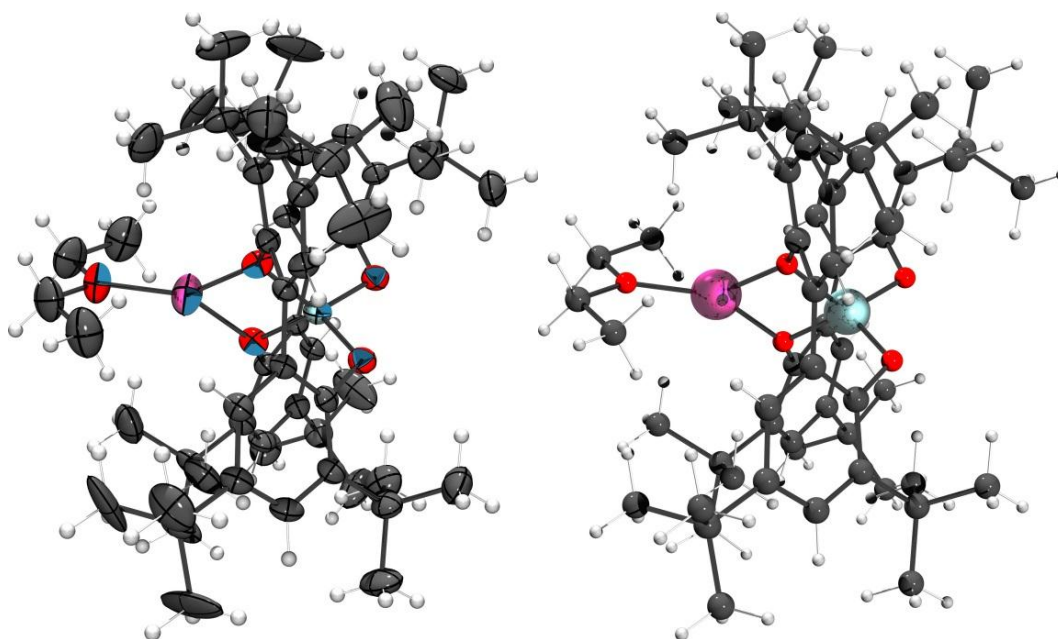


Abbildung 216: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **79**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, Li: Deep Pink

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MW99
 Dateinamen : mw19.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw19

Strukturkennzeichen	mw19	
Summenformel	$C_{60}H_{90}AlLiO_5$	
Molmasse	925.24	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 16.1011(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.9356(14)$ Å	$\beta = 102.742(2)^\circ$
	$c = 25.544(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$5590.4(10)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.099 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.082 mm ⁻¹	
Kristallform	platte	
Kristallgröße	0.16 x 0.13 x 0.05 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	2.23 bis 20.87 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -13 ≤ k ≤ 13, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	15109	
Unabhängige Reflexe	2947 (R(int) = 0.0668)	
Beobachtete Reflexe	2391 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	1.00 and 0.99	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	2947 / 678 / 386	
Goodness-of-fit on F ²	1.12	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.064, wR ₂ = 0.132	
Max/min Restelektronendichte	0.20 und -0.25 eÅ ⁻³	

14.4.4 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von der Altebatsäure **204**

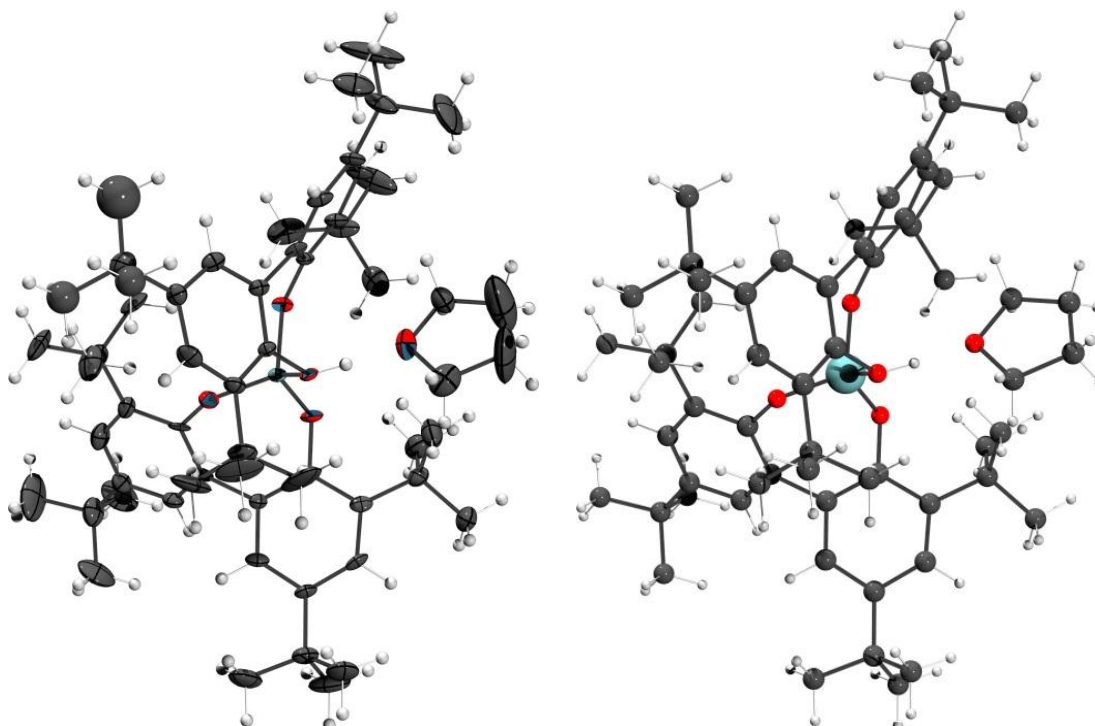


Abbildung 217: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von der Altebatsäure **204**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : mw34
 Dateinamen : mw11.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw11

Strukturkennzeichen	mw11	
Summenformel	$C_{64}H_{97}AlCl_8O_5$	
Molmasse	1257.00	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 25.4138(16)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 16.0237(10)$ Å	$\beta = 96.857(2)^\circ$
	$c = 17.3611(11)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$7019.3(8)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.189 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.377 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.25 \times 0.25 \times 0.13$ mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	0.81 bis 21.49°	
Indexgrenzen	$-26 \leq h \leq 26, -16 \leq k \leq 16, -17 \leq l \leq 17$	

Gemessene Reflexe	40219
Unabhängige Reflexe	8051 (R(int) = 0.1081)
Beobachtete Reflexe	5884 ($I > 2\sigma(I)$)
Absorptionskorrektur	None
Max/min Transmission	0.95 and 0.91
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Daten/Restraints/Parameter	8051 / 702 / 705
Goodness-of-fit an F^2	1.11
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.103$, $wR_2 = 0.213$
Max/min Restelektronendichte	0.71 und $-0.65 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$

14.4.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Tetraphenylphosphonium-altebat 121

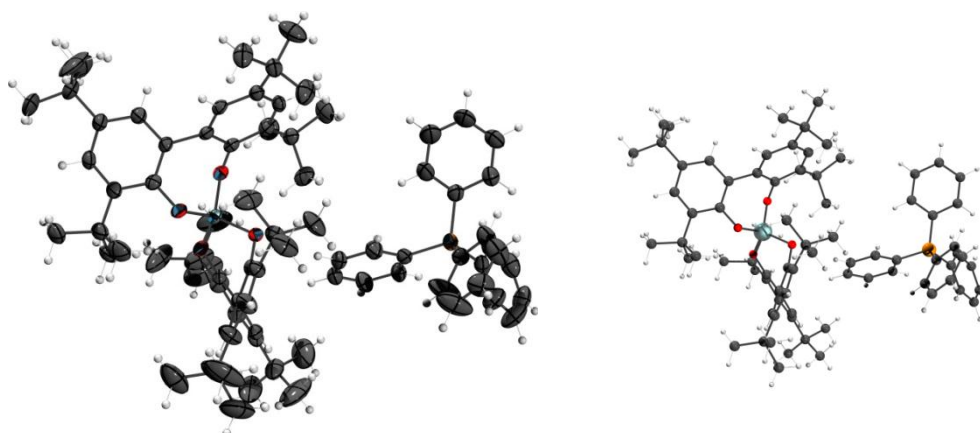


Abbildung 218: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **121**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, P: Orange

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MW119
 Dateinamen : mw22.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw22

Strukturkennzeichen	mw22	
Summenformel	$\text{C}_{83}\text{H}_{103}\text{AlCl}_9\text{O}_4\text{P}$	
Molmasse	1541.65	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	$P2_1/c$	
Z	4	
Gitterkonstanten	$a = 25.6968(13) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.0290(7) \text{ \AA}$	$\beta = 117.123(1)^\circ$
	$c = 24.8510(13) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$8542.0(7) \text{ \AA}^3$	
Dichte (berechnet)	1.199 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient μ	0.369 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.30 \times 0.28 \times 0.15 \text{ mm}^3$	

Kristallfarbe	colourless
Gemessener Theta-Bereich	1.84 bis 23.05 °
Indexgrenzen	-28≤h≤28, -16≤k≤16, -27≤l≤27
Gemessene Reflexe	58368
Unabhängige Reflexe	11939 (R(int) = 0.0514)
Beobachtete Reflexe	9103 (I > 2σ(I))
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents
Max/min Transmission	0.95 and 0.90
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²
Daten/Restraints/Parameter	11939 / 192 / 925
Goodness-of-fit on F ²	1.03
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.083, wR ₂ = 0.202
Max/min Restelektronendichte	0.74 und -0.87 eÅ ⁻³

14.4.6 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Imidazoliummethalatebat 118

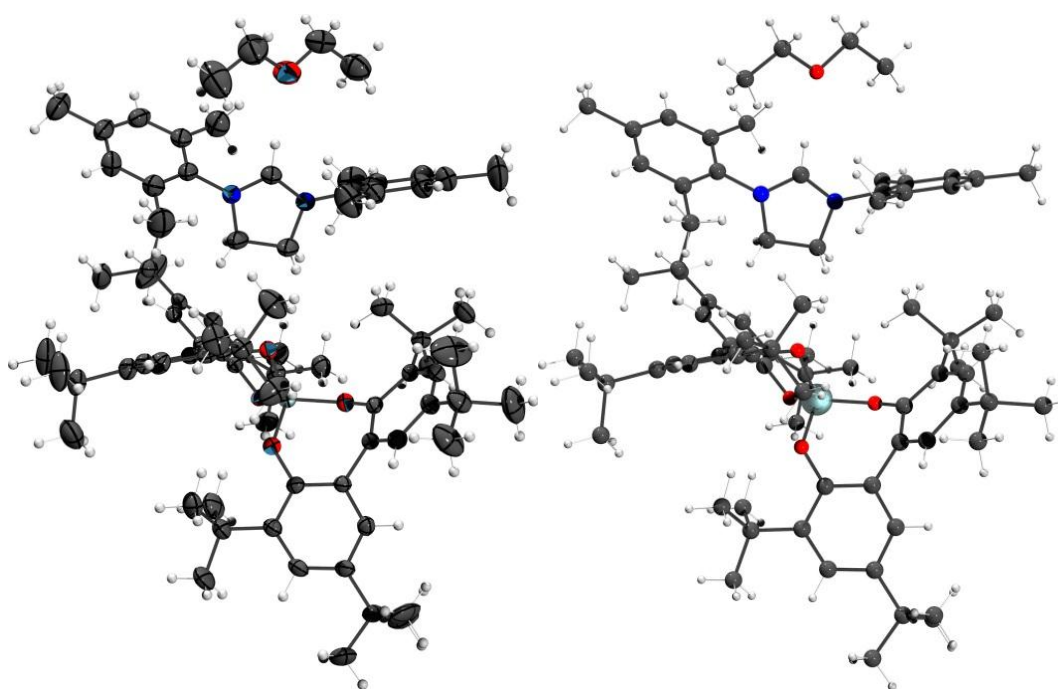


Abbildung 219: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **118**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MWK2
 Dateinamen : mw3.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw3

Strukturkennzeichen	mw3
Summenformel	C ₈₁ H ₁₁₇ AlN ₂ O ₅
Molmasse	1225.75
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$

Z	2	
Gitterkonstanten	a = 12.9272(3) Å	$\alpha = 79.563(1)^\circ$
	b = 13.4289(4) Å	$\beta = 80.168(1)^\circ$
	c = 25.1721(7) Å	$\gamma = 65.045(1)^\circ$
Zellvolumen	3874.44(18) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.051 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.074 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.32 x 0.20 x 0.13 mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.69 bis 23.30 °	
Indexgrenzen	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27	
Gemessene Reflexe	28492	
Unabhängige Reflexe	11147 (R(int) = 0.0812)	
Beobachtete Reflexe	6490 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	11147 / 132 / 883	
Goodness-of-fit an F ²	1.01	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.057, wR ₂ = 0.119	
Extinktionskoeffizient	0.0097(6)	
Max/min Restelektronendichte	0.21 und -0.20 eÅ ⁻³	

14.4.7 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Diisopropylimidazolium-altebat 119

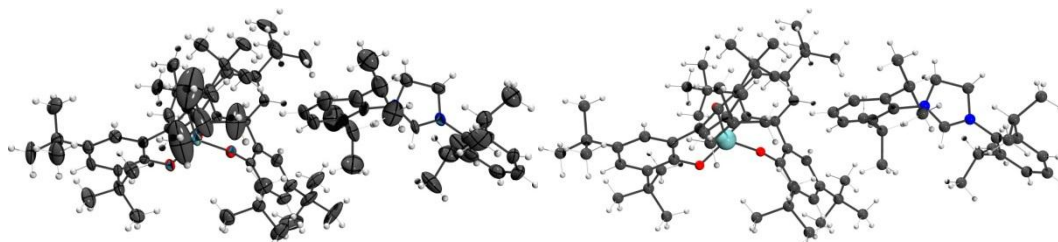


Abbildung 220: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **119**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MW16
 Dateinamen : mw7.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw7

Strukturkennzeichen	mw7	
Summenformel	C ₈₉ H ₁₃₃ AlCl ₄ N ₂ O ₅	
Molmasse	1479.75	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pca2 ₁	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 27.538(4) Å	$\alpha = 90^\circ$

	$b = 12.2999(18) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 26.162(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$8862(2) \text{ \AA}^3$	
Dichte (berechnet)	1.109 g/cm^3	
Absorptionskoeffizient μ	0.192 mm^{-1}	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	$0.38 \times 0.23 \times 0.05 \text{ mm}^3$	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.67 bis 20.87°	
Indexgrenzen	$-27 \leq h \leq 27, -12 \leq k \leq 12, -26 \leq l \leq 26$	
Gemessene Reflexe	44918	
Unabhängige Reflexe	9291 ($R(\text{int}) = 0.0862$)	
Beobachtete Reflexe	7920 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	9291 / 405 / 911	
Goodness-of-fit on F^2	1.08	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.075, wR_2 = 0.182$	
Flack-Parameter	0.01(16)	
Max/min Restelektronendichte	0.60 und -0.38 e\AA^{-3}	

14.4.8 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom BisNHCAgSMeAltebat 203

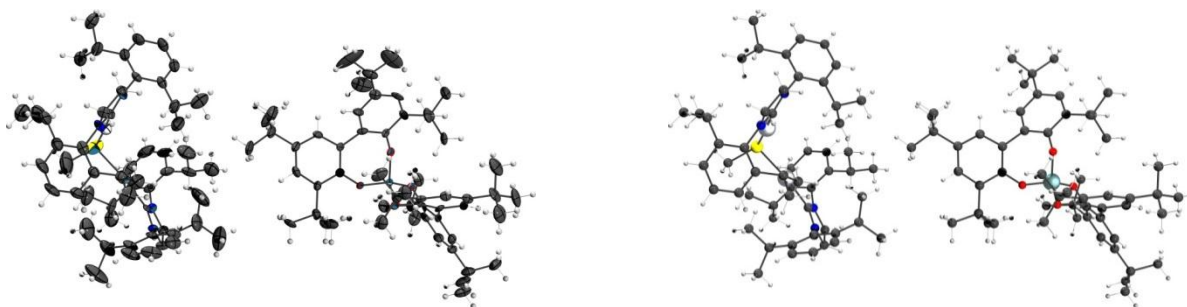


Abbildung 221: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **203**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb

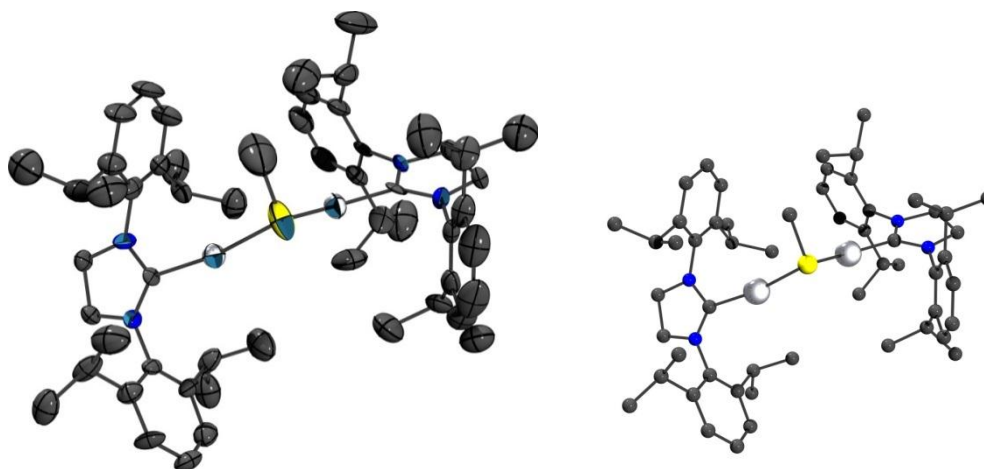


Abbildung 222: Kation der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **203**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : bb21
 Dateinamen : mw17.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw17

Strukturkennzeichen	mw17	
Summenformel	$C_{117}H_{173}Ag_2AlCl_2N_4O_4S$	
Molmasse	2045.27	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbca	
Z	8	
Gitterkonstanten	$a = 22.3022(17)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28.252(2)$ Å	$\beta = 90^\circ$
	$c = 37.791(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	$23811(3)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.141 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.447 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.33 x 0.10 x 0.06 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.96 bis 21.97 °	
Indexgrenzen	$-23 \leq h \leq 23, -29 \leq k \leq 29, -39 \leq l \leq 39$	
Gemessene Reflexe	142894	
Unabhängige Reflexe	14521 (R(int) = 0.1221)	
Beobachtete Reflexe	11564 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.97 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restraints/Parameter	14521 / 41 / 1168	
Goodness-of-fit an F^2	1.20	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.106, wR_2 = 0.231$	
Max/min Restelektronendichte	1.24 und -0.74 eÅ ⁻³	

14.4.9 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom NHCAuSMe₂Altebat 124

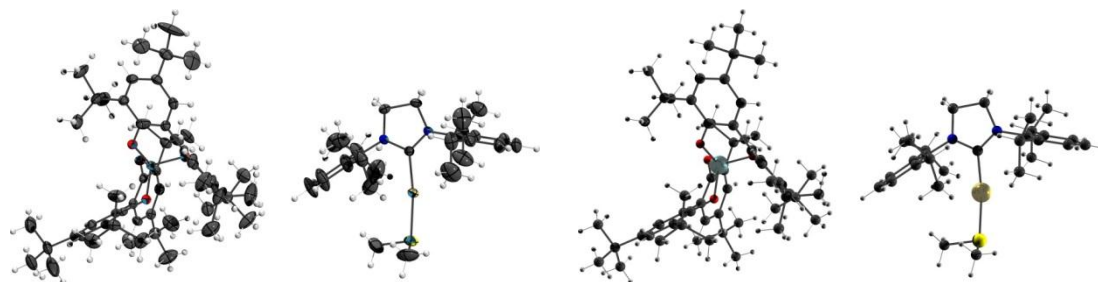


Abbildung 223: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **124**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, S: Gelb, Au: Old Gold

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : BB 20
 Dateinamen : mw13.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw13

Strukturkennzeichen	mw13	
Summenformel	C ₈₆ H ₁₂₆ AlAuCl ₂ N ₂ O ₄ S	
Molmasse	1578.79	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /c	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 15.3641(8) Å	α = 90 °
	b = 23.9066(12) Å	β = 107.977(1) °
	c = 24.5303(13) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	8570.2(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.224 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	1.860 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.30 x 0.25 x 0.14 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.22 bis 28.37 °	
Indexgrenzen	-20 ≤ h ≤ 20, -31 ≤ k ≤ 31, -32 ≤ l ≤ 32	
Gemessene Reflexe	89924	
Unabhängige Reflexe	21362 (R(int) = 0.0563)	
Beobachtete Reflexe	17356 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.78 and 0.61	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	21362 / 132 / 932	
Goodness-of-fit an F ²	1.10	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.050, wR ₂ = 0.108	
Max/min Restelektronendichte	1.14 und -1.22 eÅ ⁻³	

14.4.10 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Bisimidazoliniumchloraldehyd 205

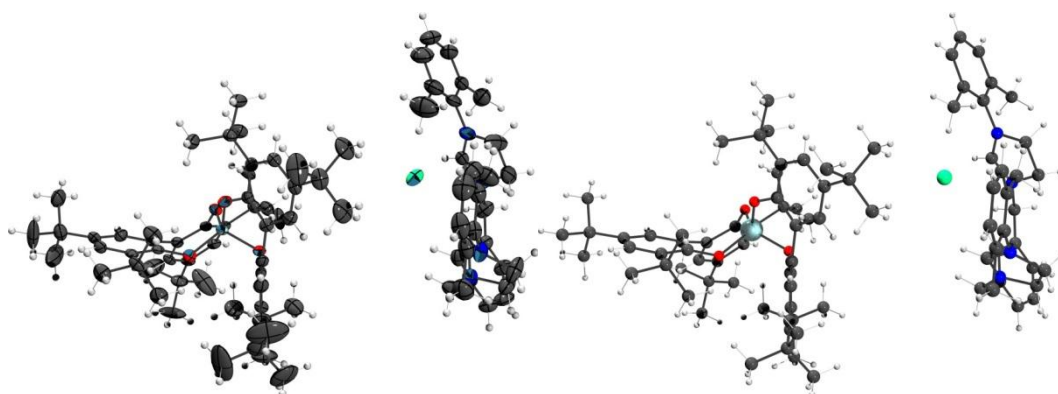


Abbildung 224: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **205**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, Al: Cadet Blue, N: Blau, Cl: Aquamarin

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : mb192
 Dateinamen : mw12.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw12

Strukturkennzeichen	mw12	
Summenformel	$C_{86}H_{116}AlClN_4O_4$	
Molmasse	1332.26	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 16.3922(11)$ Å	$\alpha = 108.188(2)^\circ$
	$b = 16.4667(11)$ Å	$\beta = 97.747(2)^\circ$
	$c = 18.3326(12)$ Å	$\gamma = 94.285(2)^\circ$
Zellvolumen	$4622.3(5)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	0.957 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.094 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.18 x 0.17 x 0.07 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.58 bis 20.89 °	
Indexgrenzen	$-16 \leq h \leq 16, -16 \leq k \leq 16, -18 \leq l \leq 18$	
Gemessene Reflexe	25247	
Unabhängige Reflexe	9752 (R(int) = 0.0672)	
Beobachtete Reflexe	7185 ($I > 2\sigma(I)$)	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.98	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2	
Daten/Restriktions/Parameter	9752 / 1784 / 908	
Goodness-of-fit an F^2	1.11	
R-Werte ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.097, wR_2 = 0.247$	
Max/min Restelektronendichte	0.58 und -0.40 eÅ ⁻³	

14.4.11 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Li(thf)₄-Bortebat 129

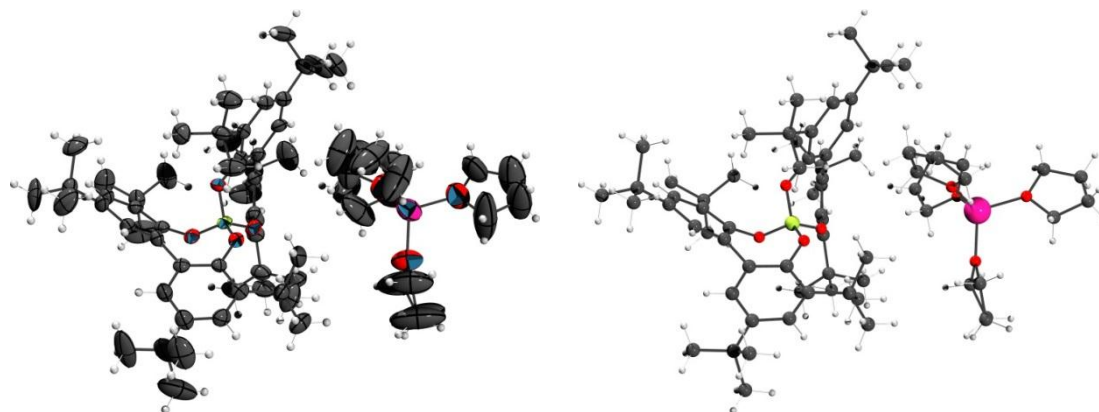


Abbildung 225: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **129**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, Li: Deep Pink

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : LiBortebat
 Dateinamen : mw25.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker Smart CCD

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw25

Strukturkennzeichen	mw25	
Summenformel	C ₇₂ H ₁₁₂ BLiO ₈	
Molmasse	1123.37	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 ₁ /n	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 25.8266(6) Å	α = 90 °
	b = 21.0202(3) Å	β = 108.376(1) °
	c = 27.5730(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	14205.5(4) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.051 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.066 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.44 x 0.18 x 0.18 mm ³	
Kristallfarbe	colorless	
Gemessener Theta-Bereich	1.24 bis 18.00 °	
Indexgrenzen	-22 ≤ h ≤ 22, -18 ≤ k ≤ 18, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	52823	
Unabhängige Reflexe	9790 (R(int) = 0.1671)	
Beobachtete Reflexe	5393 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	9790 / 1226 / 1477	
Goodness-of-fit on F ²	1.04	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.085, wR ₂ = 0.192	
Max/min Restelektronendichte	0.41 und -0.23 eÅ ⁻³	

14.4.12 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Na(thf)₆-Bortebat 130

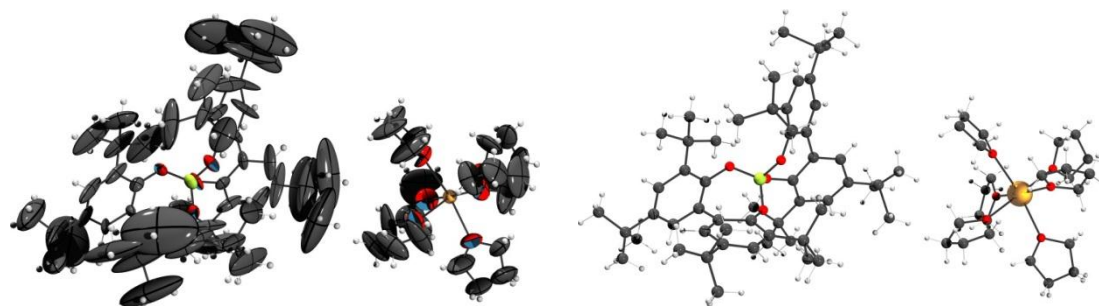


Abbildung 226: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **130**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, Na: Orange

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : GK23
 Dateinamen : mw20.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw20

Strukturkennzeichen	mw20	
Summenformel	C ₈₀ H ₁₂₈ BNaO ₁₀	
Molmasse	1283.62	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	tetragonal	
Raumgruppe	I $\bar{4}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 16.0964(15) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.0964(15) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.795(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4092.4(8) Å ³	
Dichte (berechnet)	1.042 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.071 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.43 x 0.28 x 0.17 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.79 bis 21.73 °	
Indexgrenzen	-16 ≤ h ≤ 16, -16 ≤ k ≤ 16, -16 ≤ l ≤ 16	
Gemessene Reflexe	11471	
Unabhängige Reflexe	2434 (R(int) = 0.0797)	
Beobachtete Reflexe	2265 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.97	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restriktions/Parameter	2434 / 60 / 208	
Goodness-of-fit on F ²	1.09	
R-Werte (I > 2σ(I))	R ₁ = 0.130, wR ₂ = 0.306	
Flack-Parameter	1(3)	
Max/min Restelektronendichte	0.47 und -0.31 eÅ ⁻³	

14.4.13 Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom Tetraphenylphosphoniumborat 132

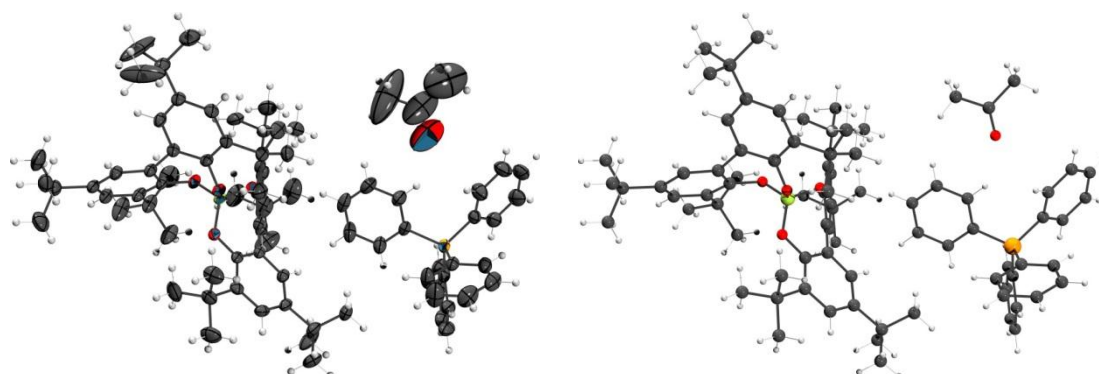


Abbildung 227: Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vom **132**; links Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; rechts Kugelstabmodell; C: Schwarz, H: Weiß, O: Rot, B: Grün, P: Orange

Chemie : Michael Wrede (AK Straub)
 Probe : MW120
 Dateinamen : mw21.*
 Operateur : F. Rominger (AK Hofmann)
 Gerät : Bruker APEX

Kristalldaten und Strukturverfeinerung für mw21

Strukturkennzeichen	mw21	
Summenformel	$C_{83}H_{106}BO_5P$	
Molmasse	1225.46	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	$a = 13.3435(10)$ Å	$\alpha = 113.847(2)^\circ$
	$b = 17.0526(12)$ Å	$\beta = 91.525(2)^\circ$
	$c = 18.0730(13)$ Å	$\gamma = 92.138(2)^\circ$
Zellvolumen	$3754.7(5)$ Å ³	
Dichte (berechnet)	1.084 g/cm ³	
Absorptionskoeffizient μ	0.085 mm ⁻¹	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.44 x 0.18 x 0.14 mm ³	
Kristallfarbe	colourless	
Gemessener Theta-Bereich	1.96 bis 28.43 °	
Indexgrenzen	$-17 \leq h \leq 17, -22 \leq k \leq 22, -24 \leq l \leq 24$	
Gemessene Reflexe	40198	
Unabhängige Reflexe	18594 (R(int) = 0.0324)	
Beobachtete Reflexe	13692 (I > 2 σ (I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.96	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Daten/Restraints/Parameter	18594 / 30 / 824	
Goodness-of-fit an F ²	1.10	
R-Werte (I > 2 σ (I))	R ₁ = 0.076, wR ₂ = 0.171	
Max/min Restelektronendichte	0.50 und -0.29 eÅ ⁻³	

14.5 Kartesische Koordinaten

Die kartesischen Koordinaten können dem beiliegendem Datenträger entnommen werden.

14.5.1 Graphische Darstellung der NBC-Daten von verschiedenen Anionen

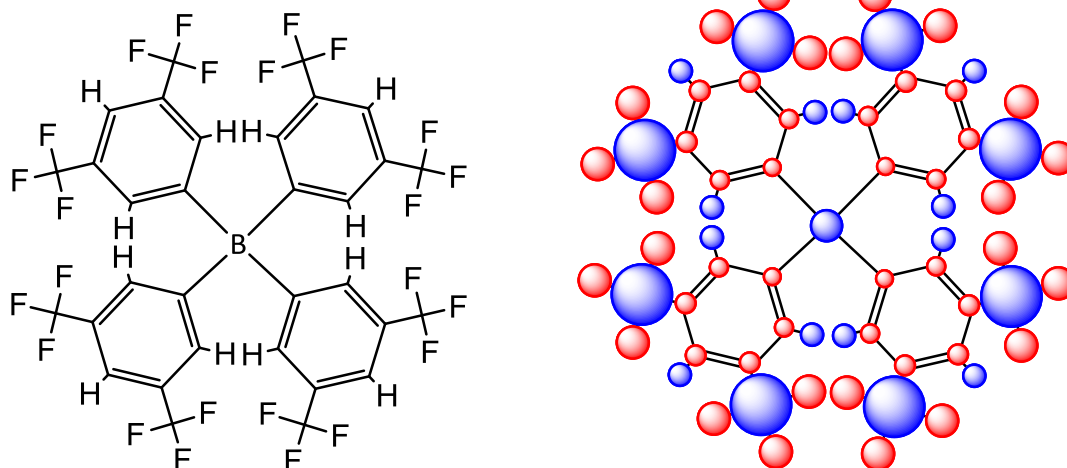


Abbildung 228: Links eine abstrakte Lewisformel vom [BARF₂₄]; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung ^[85]

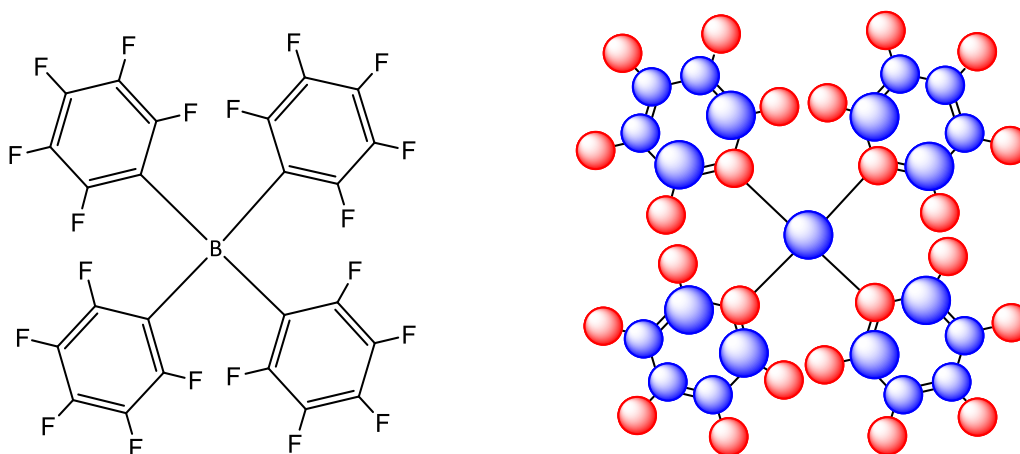


Abbildung 229: Links eine abstrakte Lewisformel vom [BARF₂₀]; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung

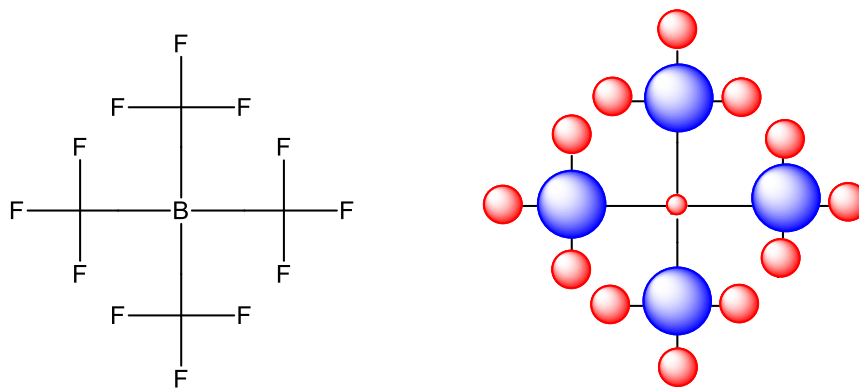


Abbildung 230: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[B(CF_3)_4]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung

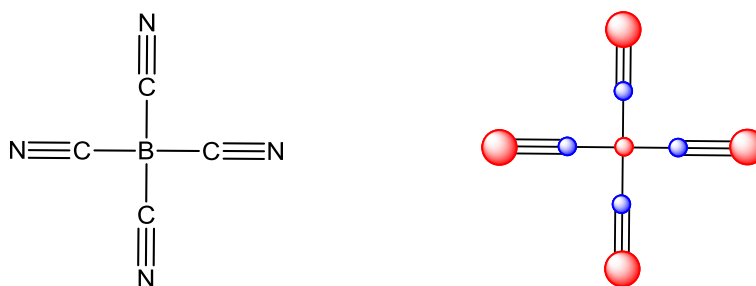


Abbildung 231: Links eine abstrakte Lewisformel vom $[B(CN)_4]^-$; Rechts die berechneten „Natural Bond Charges“. Blau steht für eine positive Partialladung, rot für eine negative. Die Fläche ist proportional zur Größe der jeweiligen Ladung