

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemikerin Loubna Oum El Banine Gharnati
aus Marrakech (Marrokko)

Tag der mündlichen Prüfung:
17 Juli 2009

Guanidiniumsalze
als
Reaktionsmedien und Katalysatoren

Gutachter:

Prof. Dr. Manfred Döring

Prof. Dr. A. Stephen K. Hashmi

Für meine Eltern

Für Alexander

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2006 bis Mai 2009 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Manfred Döring im Forschungszentrum Karlsruhe am Institut für Technische Chemie, Bereich Chemisch-Physikalische Verfahren (ITC-CPV), in der Abteilung Molekulare Katalyse und Polymeradditive angefertigt.

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Manfred Döring danke ich für die großzügige Unterschätzung bei der Durchführung dieser Arbeit und für das interessante und vielseitige Themengebiet. Sein stetiges Interesse, die großen Freiräume bei der Gestaltung meiner Forschung und sein „offenes Ohr“ gaben mir in vielen wertvollen Gesprächen die entscheidenden Impulse, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein Dank gilt Herrn Dr. Ulrich Arnold, für die zahlreichen Gespräche, stetiges Interesse an meinem Projekt und die Hilfestellungen bei auftretenden Problemen.

Weiterer Dank gilt meinen Kooperations-Partnern, vor allem Herrn Prof. Dr. Willi Kantlehner und Herrn Prof. Dr. Gerhard Maas, für deren Einsatz zur Organisation dieses BMBF-Projekts, was zum guten Gelingen beigetragen hat. Herrn Dr. Ulrich Jäger, Frau Dr. Helena Kunkel, Herrn Dr. Andreas Job und Herrn Dr. Thomas GÜthner danke ich für die Übersendung der Guanidiniumsalze und deren angenehme Zusammenarbeit.

Des Weiteren gilt mein besonderer Dank dem gesamten Arbeitskreis (AK Döring): Herrn Alexander Schmidt für den Einsatz von Guanidiniumsalzen als Beschleuniger für die Aminhärtung und Frau Sarah Essig für den Einsatz von Guanidiniumsalzen in der Homopolymerisation von Epoxidharzen. Herrn Dr. Thomas Zevaco, Frau Diana Deutsch und Frau Annette Flicker danke ich für die Durchführung der Katalyse mit CO₂ zur Herstellung zyklischer Carbonate, Herrn Dr. Olaf Walter für die Röntgendiffraktometrische Messungen, Frau Olga Kamarcel für die Messungen von Elementar-Analysen, Herrn Gilbert Zwick für die ESI-MS und TOF-MS Messungen und für die fachlichen Auskünfte über die Massenspektrometrie, Frau Marion Lenzner für ihre tatkräftige Hilfe und Unterstützung bei organisatorischen Fragen rund um DSC und TGA Aufnahmen, Herrn Hermann Köhler für die ICP-AES Messungen und Herrn Willi Habicht für die EDX-Aufnahmen. Frau Annerose

Wünschel und Frau Sigrid Silbernagel-Donath danke ich herzlich für die Organisation von unseren jährlichen Weihnachtsessen.

Ebenfalls einen herzlichen Dank an meine Labor- und Bürokollegen Herrn Dr. Sebastian Seibold, Herrn Dr. Alexander Schäfer, Frau Miriam Stiefel, Herrn Johannes Schröder, Frau Muriel Rakatomalale-Chesneau und Herrn Kai Stöß für das angenehme Arbeitsklima in Labor und Büro.

Für die Korrektur des Manuskripts bedanke ich mich bei Herrn Alexander Nierth, Herrn Johannes Schröder, Herrn Philipp Becker, Herrn Kai Stöß, Herrn Alexander Schmidt, Herrn Sebastian Wagner, Herrn Dr. Michael Ciesielski, Dr. Thomas Zevaco und Herrn Dr. Ulrich Arnold.

Zu guter Letzt gilt mein Dank meinem lieben Mann Alexander Nierth, mit seiner Bedingungslosen und selbstlosen Hilfe, Geduld, Aufmunterung, Unterschätzung jeglicher Art, zahllosen fachlichen Diskussionen und kritischen Einblicken in meine Arbeit. Ohne seinen Einsatz wäre diese Arbeit nicht in dieser Form zustande gekommen. Meinen Eltern Fatima Chbaly und Hafid Gharnati und dem Rest meiner Familie danke ich für deren Liebe und Rückhalt.

Hiermit erkläre ich an Eides statt,
dass ich die vorliegende Arbeit
selbständig und ohne unerlaubte
Hilfsmittel angefertigt habe.

Loubna Oum El Banine Gharnati

Mannheim, den 08.06.2009

KURZZUSAMMENFASSUNG

Guanidiniumsalze (GILs = Guanidinium Ionic Liquids) sind neuartige ionische Flüssigkeiten mit besonderen Eigenschaften, die sie für eine breite Palette von Anwendungen in industriell relevanten Prozessen interessant machen. Hierzu zählen gute chemische und thermische Stabilität, hohe ionische Leitfähigkeit, sowie Resistenz gegenüber oxidativem Abbau. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin zu untersuchen, inwiefern sich GILs in der Oxidationskatalyse in Mehrphasensystemen eignen. Hierbei sollte vorzugsweise Wasserstoffperoxid eingesetzt werden – ein aus ökonomischer und ökologischer Sicht sehr vorteilhaftes Oxidationsmittel. Weitere Möglichkeiten zur Anwendung von GILs sollten untersucht werden, wie der Einsatz von Guanidiniumhalogeniden als Katalysatoren in der Herstellung zyklischer Carbonate, oder als Beschleuniger in der Amin- bzw. Anhydrid-Härtung von Epoxidharzen.

Die Kationen und Anionen von GILs wurden systematisch variiert, um deren Einflüsse auf die katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit dem so genannten Venturello-Katalysator (Trioctylmethylammonium-Phosphorperoxowolframat) und 30% Wasserstoffperoxid zu untersuchen. Es konnte gezeigt werden, dass das Substitutionsmuster der Kationen und der Typ des Anions für die Selektivität der Oxidation von Cycloocten eine entscheidende Rolle spielt. Das Katalysatorsystem bestehend aus GIL mit darin gelöstem Venturello-Katalysator, konnte erstmalig in der Epoxidierung von Cycloocten wiedergewonnen und wiederverwendet werden, wobei hohe Selektivitäten und konstante Aktivitäten aufrecht erhalten wurden.

Es wurden neue Katalysatoren auf Basis von Phosphorpolyoxowolframat mit Guanidinium Gegenionen synthetisiert und charakterisiert. Daher wurde das *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat erfolgreich in der Epoxidierung von Cycloocten mit 30% Wasserstoffperoxid in verschiedenen Guanidiniumsalzen eingesetzt. Diese GILs mit den darin gelösten Katalysatoren ließen sich dann durch einfache Extraktion der Produkte recyceln. Die erzielten Ergebnisse wurden mit literaturbekannten Katalysatoren in der Epoxidierung von Cycloocten verglichen.

Des Weiteren wurden katalytische Epoxidierungen in Acetonitril sowohl von cyclischen als auch acyclischen Alkenen mit dem neuen Katalysator *N,N,N',N'*-

Tetraoctyl,*N,N'*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat durchgeführt und mit Ergebnissen basierend auf einem literaturbekannten Katalysator 1*N*-Butyl,3*N*-methyl-imidazolium phosphorpolyoxowolframat verglichen. Sehr gute Umsätze und Epoxidselektivitäten wurden erhalten und der katalytische Einfluss des Kations [THMG]⁺ konnte in der Epoxidierung von Cyclohexen in Abwesenheit einer Metallkomponente nachgewiesen werden.

Um die Anwendungsmöglichkeiten von Guanidiniumsalzen zu erweitern, wurden Guanidiniumhalogenide erfolgreich als Katalysatoren in der Additionsreaktion von CO₂ mit Epoxiden zur Herstellung cyclischer Carbonate untersucht. Die besten Resultate ließen sich mit pentaalkylierten Guanidiniumiodiden erreichen. Zudem wurden diese mit literaturbekannten Imidazolium- und Pyridiniumhalogeniden verglichen.

Als weitere wichtige Anwendungsmöglichkeit wurden verschiedene hexa- und pentaalkylierte GILs in der Amin- bzw. Anhydrid-Härtung von Epoxidharzen eingesetzt. Mit neuen pentaalkylierten Guanidiniumsalzen wurden effiziente Beschleuniger für die Epoxidharzhärtung entwickelt.

ABSTRACT

Guanidinium salts are a novel class of Ionic Liquids (GILs = Guanidinium Ionic Liquids) with unique properties, valuable for a wide range of potential applications in industrial relevant processes. These include good chemical and thermal stability, high ionic conductivity and resistance towards oxidative degradation. The aim of this work was to examine the suitability of GILs in oxidation catalysis of multiphasic systems. Preferably hydrogen peroxide should be used as oxidation agent, as it combines many advantages from an economic and environmental point of view. Further potential applications of GILs should be investigated, like the use of halogenated guanidinium salts as catalysts in the synthesis of cyclic carbonates, or as accelerators in the curing of epoxy resins.

The cations and anions of GILs were varied systematically and their influences on the catalytic epoxidation of cyclooctene with the so-called Venturello catalyst (Trioctylmethylammonium phosphorperoxotungstate) and 30% hydrogen peroxide were evaluated. The substitution pattern of the cations and the type of anions was found to be crucial for oxidation selectivity. This is yet the first time that for oxidation of cyclooctene the reaction medium comprising of GIL with dissolved Venturello catalyst could be recycled three times, maintaining high selectivities and constant activities.

New catalysts based on phosphorpolyoxotungstate with guanidinium counter anions were synthesized and characterized. From those, *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxotungstate was successfully employed in the epoxidation of cyclooctene with 30% hydrogen peroxide in various guanidinium salts. GILs and the dissolved catalysts could be reused after simple extraction of the reaction products. The results were compared with literature-known catalysts for epoxidation of cyclooctene.

Furthermore, catalytic epoxidations of cyclic and acyclic alkenes in acetonitrile with the new catalyst *N,N,N',N'*-tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxotungstate were compared with the literature known catalyst butyl-1*N*,3*N*-methylimidazolium phosphorpolyoxotungstate. Good conversions and epoxide selectivities were obtained and the catalytic influence of the cation [THMG]⁺ in the epoxidation of cyclohexene without the addition of a metal component was proven.

To extend the potential scope of applications, guanidinium salts were employed as catalysts in the synthesis of cyclic carbonates *via* addition of CO₂ to epoxides (like styrene oxide, propylene oxide and cyclohexene oxide). Best results were achieved with pentaalkylated guanidinium iodides and a comparison with literature-known ionic liquids like imidazolium and pyridinium halogenates was conducted.

Finally, several hexa- and pentaalkylated GILs were applied in the amine and anhydride curing of epoxy resins, for which the new pentaalkylated guanidinium salts were found to be efficient accelerators.

Wissenschaftliche Arbeiten

Im Zusammenhang mit der hier vorliegenden Arbeit sind folgende wissenschaftliche Arbeiten entstanden:

Epoxidation of olefines in ionic liquids with H₂O₂, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2009**, *Current Organic Synthesis*, in press.

Verfahren zur Herstellung von Hexaalkylguanidiniumsalzen, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2009**, Patent offengelegt, DE 102009003466.8.

New guanidinium-based ionic liquids (GILs) as catalysts for the synthesis of cyclic carbonates from carbon dioxide and epoxides, L. Gharnati, T. Zevaco, M. Döring, A. Job, Manuskript in Vorbereitung.

Posterpräsentationen:

Catalytic epoxidation of olefins by hydrogen peroxide in guanidinium salts, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2007**, *Heidelberg Forum of Molecular Catalysis*, in Heidelberg, P. 24.

Homogen katalysierte Epoxidierung von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Guanidiniumsalzen, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2007**, *40. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, in Weimar, P. 132.

Homogen katalysierte Epoxidierung von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Guanidiniumsalzen, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2008**, *41. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker*, in Weimar, P. 169.

Catalytic epoxidation of olefins by hydrogen peroxide in guanidinium salts, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2008**, *Green Solvents*, in Friedrichshafen, P. 73.

Catalytic epoxidation of olefins by hydrogen peroxide in guanidinium salts, L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring **2008**, *Activation of Dioxygen and Homogeneous Catalytic Oxidation (ADHOC), 10th International Symposium*, in Venedig, P. 50.

ABKÜRZUNGEN

[THMG]	Tetrahexyldimethylguanidinium
[TMEGH]	Tetramethylethylguanidinium
[TMHGH]	Tetramethylhexylguanidinium
[TOMG]	Tetraoctyldimethylguanidinium
°C	Grad-Celsius
μ	Mikro
μmol	Mikromol
BMIM	<i>1N</i> -Butyl, <i>3N</i> -methyl-imidazolium
DC	Dünnschicht
eq	Äquivalent
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESI-MS	Elektrospray Ionisation mit masseselektivem Detektor
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit masseselektivem Detektor
GILs	Guanidinium Ionische Flüssigkeiten (<u>Guanidinium Ionic Liquids</u>)
GS	Guanidiniumsalz
h	Stunde(n)
IL	Ionische Flüssigkeiten
IR	Infrarot
M	Metall
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
nb	nicht bestimmt
NMR	Kernresonanzspektroskopie
NTf ₂	Bis-trifluormethansulfonimid
OTf	Trifluormethansulfonat
OTf	Trifluormethansulfonat
POM	Polyoxometallat
POW	Polyoxowolframat
PTK	Phasentransferkatalysator
Q	quarternäres Ammoniumsalz
R	organischer Rest

R _f	Retentionsfaktor
RF	Rückfluss
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
Sacc	Saccharinat
Schmp.	Schmelzpunkt
<i>tert.</i>	tertiär
Ts	Tosylat (<i>para</i> -Toluolsulfonsäure)
üN	über Nacht
τ _R	Retentionszeit

INHALTSVERZEICHNIS

I	EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND	1
I.1	Ionische Flüssigkeiten	1
I.1.1	<i>Definition und Eigenschaften</i>	1
I.1.2	<i>Guanidine und Guanidiniumsalze</i>	3
I.2	Oxidationsprozesse in der chemischen Industrie	5
I.3	Exemplarische Beispiele für den Einsatz von Guanidinen und Guanidiniumsalzen als Katalysatoren	9
II	ZIELSETZUNG UND MOTIVATION	14
III	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	15
III.1	Guanidiniumsalze als Reaktionsmedium in katalytischen Epoxidierungen	
III.1.1	<i>Epoxidierung von Cycloocten im Zweiphasensystem</i>	15
III.1.2	<i>Recyclingexperimente mit dem Venturello-Katalysator in Guanidiniumsalzen</i>	19
III.1.3	<i>Recyclingexperimente mit dem [THMG]₃[PW₁₂O₄₀]-Katalysator in Guanidiniumsalzen</i>	20
III.1.4	<i>Recyclingexperimente mit Katalysatoren auf Ammoniumsalz-Basis in [THMG][PF₆]</i>	23
III.1.5	<i>Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen mit [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] in [BMIM][PF₆] und deren Recycling</i>	25
III.1.6	<i>Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen mit [THMG]₃[PW₁₂O₄₀] in [THMG][PF₆] und deren Recycling</i>	26
III.2	Homogene katalytische Epoxidierung im Einphasensystem	27
III.2.1	<i>Reaktionsverlauf der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten in Acetonitril</i>	27
III.2.2	<i>Katalytische Epoxidierung von Alkenen in Acetonitril</i>	28
III.2.3	<i>Epoxidierung von Cycloocten mit Katalysatoren basierend auf Ammoniumsalzen in Acetonitril</i>	31

III.2.4	<i>Einfluss des Guanidiniumkations auf die Epoxidierung von Cyclohexen in Acetonitril</i>	33
III.2.5	<i>Epoxidierung von Cycloocten mit [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] als Katalysator in Gegenwart von Polyacrylnitril</i>	34
III.3	Guanidiniumsalze als Katalysatoren in der Synthese zyklischer Carbonate	36
III.3.1	<i>Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten von CO₂</i>	36
III.3.2	<i>Übersicht über Herstellung und Anwendung von zyklischen Carbonaten</i> . 37	
III.3.3	<i>Ionische Flüssigkeiten in der Herstellung zyklischer Carbonate</i>	38
III.3.4	<i>Herstellung von zyklischen Carbonaten katalysiert mit hexaalkylierten Guanidiniumhalogeniden</i>	39
III.3.5	<i>Herstellung von zyklischen Carbonaten in Anwesenheit von CO₂ und pentaalkylierten Guanidiniumiodiden</i>	44
III.3.6	<i>Kinetik und Temperaturabhängigkeit der Additionsreaktion von Propenoxid mit CO₂ und [TMEGH][I] als Katalysator</i>	48
III.3.7	<i>Diskussion der Ergebnisse in der Synthese zyklischer Carbonate mit GILs als Katalysatoren</i>	50
III.4	Guanidiniumsalze als Beschleuniger in der Epoxidharzhärtung	52
III.4.1	<i>Guanidiniumsalze als Beschleuniger der Anhydridhärtung</i>	52
III.4.2	<i>Guanidiniumsalze als Beschleuniger für die Epoxidhärtung mit Diaminen</i> 55	
IV	ZUSAMMENFASSUNG	61
IV.1	Guanidiniumsalze als Reaktionsmedium für die Epoxidierung von Alkenen	61
IV.1.1	<i>Homogene katalytische Epoxidierung von Cycloocten in Guanidiniumsalzen</i>	61
IV.1.2	<i>Homogene katalytische Epoxidierung von Alkenen in Acetonitril</i>	65
IV.2	Guanidiniumsalze als Katalysatoren für die Herstellung zyklischer Carbonate	67
IV.3	Guanidiniumsalze als Beschleuniger für die Amin-Härtung von Epoxidharzen	69

V	EXPERIMENTELLER TEIL	71
V.1	Molybdän(VI)-Komplex mit chiralen N,O-Liganden^[88]	75
V.1.1	1,2;5,6-Di-O-isopropyliden-D-manno-1,4-lacton	75
V.1.2	(1S)-1-(2-Pyridinyl)-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-D-mannofuranose	76
V.1.3	Dioxomolybden(VI)-bis[(1S)-1-(20-pyridinyl)-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-D-mannofuranose]	78
V.2	Phosphorpolyoxowolframat Komplexe auf Basis von Guanidinium- bzw. Imidazolium Kationen	80
V.2.1	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N'',N''</i> -dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [THMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	80
V.2.2	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N'',N''</i> -dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [TOMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] im Dichlormethan/Wasser Gemisch	81
V.2.3	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N'',N''</i> -dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [TOMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] in Dichlormethan	83
V.2.4	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrapropyl, <i>N'',N''</i> -dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [TPMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	85
V.2.5	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N'',N''</i> -hexyl, <i>N''</i> -H-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [EPHGH] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	86
V.2.6	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -pentyl, <i>N''</i> -H-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [EPPGH] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	88
V.2.7	<i>N,N</i> -Diethyl- <i>N',N'</i> -dipropyl- <i>N'',N''</i> -diethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [EPEG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	89
V.2.8	1 <i>N</i> -Butyl,3 <i>N</i> -methylimidazolium phosphorpolyoxowolframat [BMIM] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	91
V.3	Ammonium Phosphorpolyoxowolframat Komplexe	92
V.3.1	Tetrahexylammonium phosphorpolyoxowolframat [THAMM] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] ..	92
V.3.2	Tetrabutylammonium phosphorpolyoxowolframat [TBAMM] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] ...	94
V.3.3	Tetrahexylammonium siliciumpolyoxowolframat [THAMM] ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	96
V.4	Polyoxomolybdat Komplexe auf Basis von Guadinium bzw. Imidazolium Kationen	97

V.4.1	<i>Tetrahexyldimethylguanidinium siliciumpolyoxomolybdat</i> [THMG] ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀].....	97
V.4.2	<i>Tetrahexyldimethylguanidinium phosphorpolyoxomolybdat</i> [THMG] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].....	99
V.4.3	<i>N,N-Diethyl,N',N'-dipropyl,N'',N''-diethyl-guanidinium</i> phosphorpolyoxomolybdat [EPEG] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].....	100
V.4.4	<i>N,N-Diethyl,N',N'-dipropyl,N'',N''-diethyl-guanidinium</i> siliciumpolyoxomolybdat [EPEG] ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀].....	102
V.4.5	<i>1N-Butyl,3N-methylimidazolium phosphorpolyoxomolybdat</i> [BMIM] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].....	104
V.5	Peroxowolframate auf Basis von Guanidinium bzw. Ammonium Kationen	105
V.5.1	<i>Trioctylmethylammonium diperoxowolframphosphat (Venturello-</i> <i>Katalysator)</i> ^[50,93]	105
V.5.2	<i>N,N,N',N'-Tetrahexyl,N'',N''-dimethyl-guanidinium diperoxowolframphosphat</i> [THMG] ₃ [PW ₄ O ₂₄].....	107
V.5.3	<i>N,N,N',N'-Tetrahexyl,N'',N''-dimethyl-guanidiniumperoxowolframat</i> [THMG] ₂ [W ₂ O ₁₁].....	109
V.5.4	<i>Trioctylmethylammonium dioxowolframat [TOMAMM]₂[W₂O₁₁]</i>	111
V.5.5	<i>Tetrahexylammonium dioxowolframat [THAMM]₂W₂O₁₁</i>	113
V.5.6	<i>Tetraheptylammonium dioxowolframat [THAMM]₂[W₂O₁₁]</i>	115
V.6	Pentaalkylierte Guanidiniumsalze	116
V.6.1	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-ethyl,N''-H-guanidinium iodid [TMEGH][I]</i>	116
V.6.2	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-hexyl,N''-H-guanidinium iodid [TMHGH][I]</i>	117
V.6.3	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-methyl,N''-H-guanidinium tetrafluorborat</i> [TMMGH]BF ₄	119
V.6.4	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-ethyl,N''-H-guanidinium trifluormethansulfonat</i> [TMEGH][OTf].....	120
V.6.5	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-hexyl,N''-H-guanidinium trifluormethansulfonat</i> [TMHGH][OTf].....	121
V.6.6	<i>N,N,N',N'-Tetramethyl,N''-hexyl,N''-H-guanidinium trifluormethansulfonat</i> [TMHGH][OTf].....	123
V.6.7	<i>N,N-Diethyl,N',N'-dipropyl,N''-pentyl,N''-H-guanidinium chlorid [EPPGH][Cl]</i>	

V.6.8	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N'</i> , <i>N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -hexyl, <i>N''</i> - <i>H</i> -guanidinium chlorid [EPHGH][Cl]	
V.6.9	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N'</i> , <i>N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -hexyl, <i>N''</i> - <i>H</i> -guanidinium ethansulfonat [EPHGH][EtSO ₃]	127
V.6.10	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N'</i> , <i>N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -hexyl, <i>N''</i> - <i>H</i> -guanidinium tetrafluorborat [EPHGH][BF ₄]	128
V.6.11	<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N'</i> , <i>N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -pentyl, <i>N''</i> - <i>H</i> -guanidinium tetrafluorborat [EPPGH][BF ₄]	129
V.7	Hexaalkylierte Guanidiniumsalze	131
V.7.1	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium chlorid [THMG][Cl] ^[54]	131
V.7.2	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium trifluormethansulfonat [THMG][OTf]	133
V.7.3	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium saccharinat [THMG][Sacc]	135
V.7.4	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium acetat [THMG][Ac]	137
V.7.5	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium para-toluolsulfonat [THMG][Ts]	138
V.7.6	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium bistrifluormethansulfonimid [THMG][NTf ₂]	139
V.7.7	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium tetrafluorborat [THMG][BF ₄]	141
V.7.8	<i>N,N,N',N'</i> -Tetrahexyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium hexafluorphosphat [THMG][PF ₆]	143
V.7.9	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium chlorid [TOMG][Cl] ^[54]	145
V.7.10	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium trifluormethansulfonat [TOMG][OTf]	147
V.7.11	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium saccharinat [TOMG][Sacc]	149
V.7.12	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium para-toluolsulfonat [TOMG][Ts]	150
V.7.13	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium bistrifluormethansulfonimid [TOMG][NTf ₂]	151
V.7.14	<i>N,N,N',N'</i> -Tetraoctyl, <i>N''</i> , <i>N''</i> -dimethyl-guanidinium tetrafluorborat [TOMG][BF ₄]	153

V.7.15	<i>N,N,N',N'-Tetraoctyl,N'',N''-dimethyl-guanidinium tetrafluorborat</i> [TOMG][BF ₄]	154
V.7.16	<i>N,N,N',N'-Tetraoctyl,N'',N''-dimethyl-guanidinium hexafluorosphat</i> [TOMG][PF ₆]	156
V.7.17	<i>N,N,N',N'-Tetrapropyl,N'',N''-diethyl-guanidinium trifluormethansulfonat</i> [TPEG][OTf]	158
V.7.18	<i>N,N-Diethyl,N',N'-dipropyl,N''-hexyl-guanidin</i> [EPHG]	159
V.7.19	<i>N,N-Diethyl,N',N'-dipropyl,N''-hexyl,N''-methyl-guanidinium iodid</i> [EPHMG][I]	161
V.7.20	<i>1N-Butyl,3N-methyl-Imidazolium saccharinat</i> [BMIM][Sacc]	162
V.8	Quantifizierung der Oxidationsprodukte	163
V.8.1	<i>Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Alkenen mit H₂O₂ in</i> <i>Guanidiniumsalzen</i>	166
V.8.2	<i>Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Alkenen mit H₂O₂ in Acetonitril</i>	
V.8.3	<i>Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Cyclohexen mit [THMG][Cl] in</i> <i>Acetonitril</i>	169
VI	LITERATUR	172
VII	ANHANG	177
VII.1	Kristallstrukturen	177
VII.2	Härtung von DGEBA mit MHHPSA oder Diaminen mit Guanidiniumsalzen	182
VII.2.1	<i>Härtung von DGEBA mit MHHPSA</i>	182
VII.2.2	<i>DSC-Messungen für die Härtung von DGEBA mit Diaminen</i>	183
VII.3	Tabellarische Übersicht über alle synthetisierten Substanzen	185
Tab. 49	<i>Neue synthetisierte Guanidiniumsalze</i>	185
Tab. 50	<i>Synthetisierte Katalysatoren</i>	186
Tab. 51	<i>Guanidine und Guanidiniumsalze die von Kooperationspartnern erhalten</i> <i>wurden</i>	188

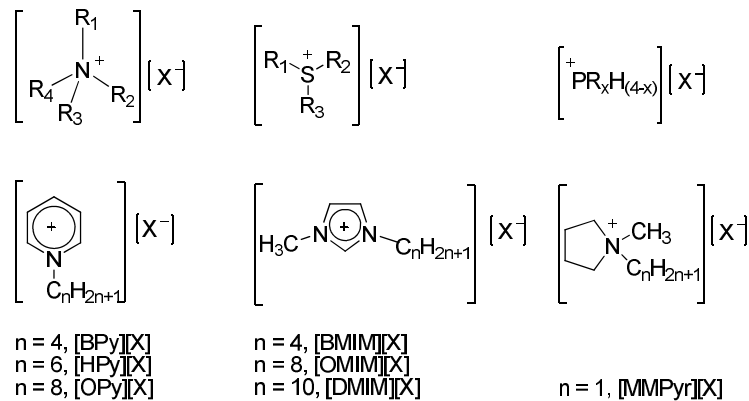
I EINLEITUNG UND KENNTNISSTAND

In Anbetracht der aktuellen ökologischen Situation bleibt es notwendig, Maßnahmen zur Steigerung der Effizienz industrieller Prozesse zu ergreifen. Die chemische Industrie betreibt einen enormen Aufwand zur Verbesserung ihrer Verfahren, um höhere Produkterträge bei gleichzeitig weniger Ausschuss zu erzielen.^[1,2] Dieses Ziel kann insbesondere durch den Einsatz hocheffektiver und wieder verwendbarer Katalysatoren sowie atomökonomischer Reaktionen erreicht werden.

I.1 Ionische Flüssigkeiten

I.1.1 Definition und Eigenschaften

Ionische Flüssigkeiten („*Ionic Liquids*“, ILs) sind organische Salze mit niedrigem Schmelzpunkt. Im Allgemeinen zählt man alle unter 100°C schmelzenden Salzverbindungen dazu. Bei denjenigen, welche bei Raumtemperatur flüssig sind, spricht man häufig von „*Room Temperature Ionic Liquids*“ (RTILs). Die teils beträchtliche Herabsetzung der Schmelzpunkte im Vergleich zu gewöhnlichen anorganischen Salzen beruht auf Ladungsdelokalisierung und verringerter Symmetrie, was eine Herabsetzung der Gitterenergie zur Folge hat.^[3] Der Aufbau von „klassischen“ ILs beruht meist auf dem Einsatz von organischen Verbindungen, die Stickstoff, Schwefel oder Phosphor enthalten, wie quartären Ammonium- oder Phosphoniumsalzen mit anorganischen oder organischen Anionen. Mittlerweile haben sich die ILs zu einer Stoffklasse mit vielfältigen Variationsmöglichkeiten der Kationen und Anionen entwickelt. In Abb. 1 sind die wichtigsten Verbindungen dieser Art zusammengestellt.



X = BF₄, PF₆, N(SO₂CF₃)₂, CF₃CO₂, CF₃SO₃, CH₃SO₃, H₅C₂OSO₃, H₁₇C₈SO₃, N(CN)₂, CH₃(C₆H₄)SO₃

Abb. 1 Übersicht über die meist verwendeten Ionischen Flüssigkeiten.

Ionische Flüssigkeiten verfügen über viele interessante chemische und physikalische Eigenschaften. So gibt es ILs mit Erstarrungspunkten unter -90°C.^[4] Aufgrund ihrer salzartigen Natur geht der niedrige Schmelzpunkt mit einem vernachlässigbaren Dampfdruck einher.^[5] Nur unter extremen Bedingungen wie Temperaturen um 300°C und einem niedrigen Druck (<0.1 mbar) lassen sie sich destillieren.^[6,7] Neben den in Abb. 1 aufgeführten ILs sind mittlerweile auch chirale Varianten zu finden.^[8,9]

Durch geschickte Variation der Kationen und Anionen lassen sich gezielt neue Eigenschaften generieren, so dass der Begriff „*designer solvents*“^[10] geprägt wurde. In den letzten Jahren wurde mit systematischen Untersuchungen begonnen.^[11-13] Die Charakteristika Ionischer Flüssigkeiten lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- vernachlässigbarer Dampfdruck
- große Variationsbreite in Polarität, Mischungsverhalten, Viskosität, Dichte und Schmelzpunkt
- gute Löseeigenschaften und große Flüssigbereiche; je nach Mischbarkeit geeignet zur Flüssig-Flüssig-Phasentrennung
- thermische Stabilität, nicht entzündlich und hohe Wärmekapazität
- elektrische Leitfähigkeit und elektrochemische Stabilität gegenüber Oxidations- und Reduktionsmittel. Viele Ionische Flüssigkeiten wirken zudem korrosionshemmend.

Mit diesem breiten Spektrum an Eigenschaften bieten Ionische Flüssigkeiten eine interessante Alternative zu den klassischen organischen Lösemitteln und eröffnen neue Anwendungsmöglichkeiten in industriellen Prozessen,^[14,15] in der organischen Synthese^[16,17] oder in der homogenen und heterogenen Katalyse.^[18-21]

1.1.2 Guanidine und Guanidiniumsalze

Das Guanidin ist eine Stickstoffbase, welche als Amidin der Carbamidsäure aufgefasst werden kann. Ihre protonierten oder alkylierten Derivate, die Guanidiniumsalze, sind hydrophile Verbindungen mit hoher Polarität und erhalten ihre besonderen Eigenschaften durch die Fähigkeit eine positive Ladung über die gesamte Guanidineinheit zu delokalisieren. Dies verstärkt ihre Basizität (pK_a des Guanidiniumions = 13.6 bei 20°C in Wasser^[22]) und *N*-Nucleophilie. Die Natur nutzt die protonierte Guanidinfunktion zur Ausbildung von Salzbrücken mit anionischen Gruppen und trägt damit maßgeblich zur Stabilisierung von Proteinkonformationen bei. Ferner dient sie zur Fixierung und molekularen Erkennung von Substraten bei Enzymen.^[3] Die Guanidiniumeinheit ist Bestandteil des Arginins und Kreatins. Bisguanidine (Abb. 2) wie z.B. Metformin sind seit den 50er Jahren als Antidiabetika bekannt.^[3] Tetramethylguanidin wurde für eine Vielzahl von Reaktionen als Katalysator verwendet. Hierzu zählt die Herstellung von Huperzine A (Abb. 2), welches in der Alzheimertherapie Verwendung findet.^[23,24]

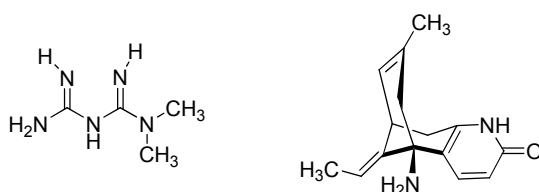


Abb. 2 Strukturen von Bisguanidin und Huperzine A.

Alkylierung von Guanidinen steigert ihre Donoreigenschaften zusätzlich und ermöglicht ihren Einsatz als Komplexbildner von Metallen. Zu aktuellen Forschungsergebnissen mit polyfunktionellen, peralkylierten Guanidinen gehört die Sauerstoffaktivierung mit Kupferenzymen wie Tyrosinasen und die Entwicklung und Modellierung effektiver Oxidationskatalysatoren. So gelang beispielsweise die

Oxidation von Phenolen zu Catecholen mit Kupfer(III)-Guanidinkomplexen (Abb. 3).^[25]

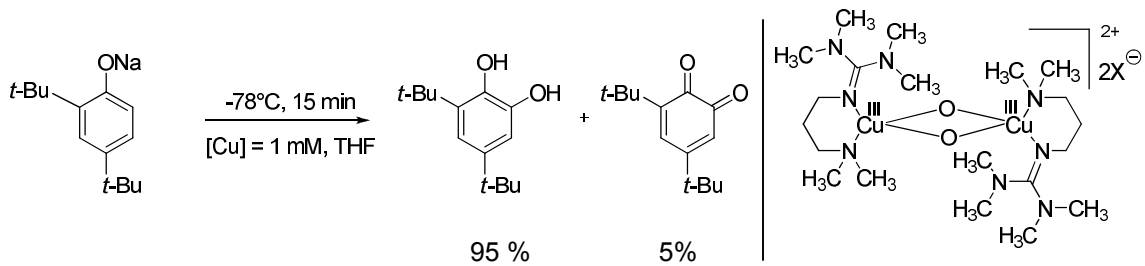


Abb. 3 Oxidation von Phenolen zu Catecholen mit einem Bis-(oxo)-dikupfer(III)-Komplex (X = CF₃SO₃).^[26]

Eine weitere Anwendung von Guanidin-Komplexverbindungen ist die Polymerisation von *D,L*-Lactid zu Polylactid (PLA, Abb. 4 und 5). Dieses wird als nachhaltige Alternative zu petrochemischen Produkten mit einer hohen ökologischen und ökonomischen Relevanz angesehen, da es nach seiner Verwendung recycelt oder kompostiert werden kann. Es kann somit als Verpackungsmaterial oder als medizinisches Nahtmaterial für temporäre Prothesen und bei der Behandlung von Knochenfrakturen eingesetzt werden.^[27-30]

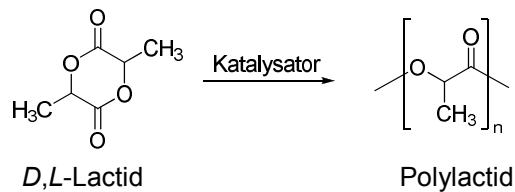


Abb. 4 Polymerisation durch Ringöffnung von *D,L*-Lactid.^[28]

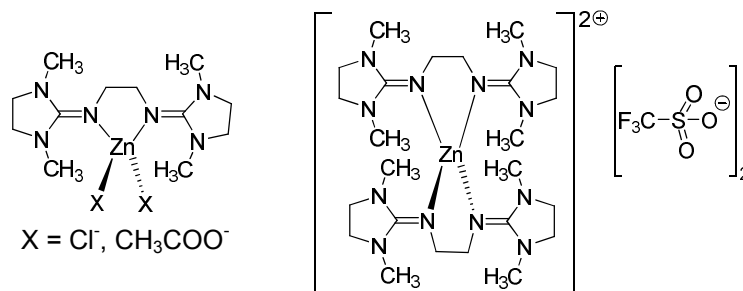


Abb. 5 Struktur des Zink-Guanidin-Katalysators, welcher als Initiator in der Polymerisation von *D,L*-Lactid in einem Verhältnis von 1:500 oder 1:1000 verwendet wird.^[28]

Costa *et al.* nutzten Guanidin als Superbase zur Aktivierung von CO₂ für die Herstellung von Carbamaten, welche ihrerseits zu Zyklisierungsprodukten umgesetzt wurden.^[31] Jessop *et al.* untersuchten diese Bindungsaffinität von CO₂ mit Barton-Basen und DBU (Abb. 6). Diese Eigenschaft und ihre gute Löslichkeit macht sie zu viel versprechenden Verbindungen für die Aktivierung von CO₂.^[32,33]

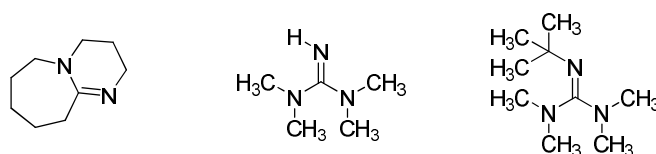


Abb. 6 Strukturen von DBU, Tetramethylguanidin und Barton-Base.

Die Substanzklasse der alkylierten Guanidiniumsalze wurde erstmalig von W. Kantlehner *et al.* ausgehend von Harnstoff synthetisiert (Abb. 7).^[34,35] Für diese Verbindungen wurden rasch Anwendungen gefunden, wie z. B. Protonenschwämme in der Organokatalyse^[23] oder als Ionische Flüssigkeiten.^[36-38] Einfache Guanidiniumsalze finden heute in Flammschutzmitteln, Emulgatoren, antistatischen Agenzien in der Textil- und Papierindustrie^[3] und als Beschleuniger für Epoxidharze^[39] Anwendung.

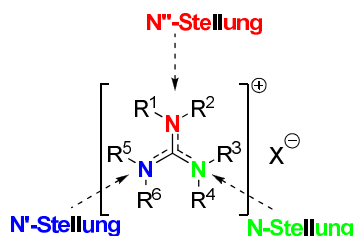


Abb. 7 Allgemeine Struktur von Guanidiniumsalzen, mit X = organische oder anorganische Anionen. Pentaalkyliertes Kation (R¹ = H, R²-R⁶ = organische Reste) oder hexaalkyliertes Kation (R¹-R⁶ = organische Reste).

I.2 Oxidationsprozesse in der chemischen Industrie

Oxidationsreaktionen spielen sowohl in industriellen Prozessen als auch in der Umwelt eine zentrale Rolle.^[40] In der chemischen Industrie sind Oxidationsprozesse ein Teilgebiet des Bereichs Katalyse. In diesem Segment nimmt die heterogene

Katalyse eine übergeordnete Stellung ein, was sich für das Jahr 2007, nach einer BASF Schätzung, in einem Katalysatorweltmarkt von etwa 92% widerspiegelt. Dem gegenüber liegt der Anteil der homogenen Katalyse bei 6% und die Biokatalyse bei ca. 2%.^[41] Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse sind in Tab. 1 zusammengefasst.

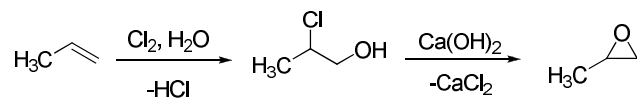
Tab. 1 Übersicht über die Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse

Eigenschaft	homogene Katalyse	heterogene Katalyse
Aktivität (bezogen auf das enthaltene Metall)	hoch	unterschiedlich
Selektivität	hoch	unterschiedlich
Reaktionsbedingungen	mild	hart
Lebensdauer des Katalysators	niedrig	lang
Vergiftung des Katalysators	niedrig	hoch
Katalysator Recycling	teuer	nicht nötig
Variation der sterischen und elektrophilen Eigenschaften des Katalysators	möglich	unterschiedlich

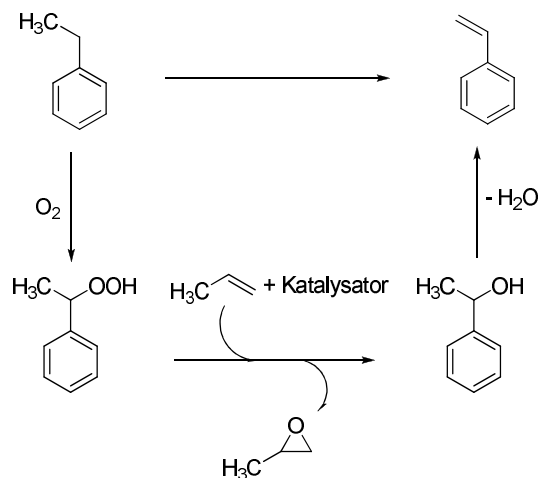
Seitens der Industrie wird Wasserstoffperoxid als zweitwichtigstes Oxidationsmittel nach molekularem Sauerstoff eingestuft. Diese Bedeutung von Wasserstoffperoxid beruht auf Vorteilen wie einfache Handhabbarkeit, günstiger Preis und der Tatsache, dass Wasser als einziges Nebenprodukt anfällt. Allerdings stellt die Aktivierung von Wasserstoffperoxid ein zentrales Problem dar. Der langwierige Entwicklungs- und Optimierungsprozess für die Herstellungsreaktion von Propylenoxid spiegelt dies eindrucksvoll wider: In den 30er Jahren wurde es im Chlorhydrin-Verfahren industriell hergestellt, indem Propen durch *in situ* hergestelltes Hypochlorid oxidiert wurde. Wegen der Verwendung von Chlorgas und der Abwasserbelastung durch anfallendes Calciumchlorid, wurde es in den 70er Jahren durch die Persäuren-Reaktion abgelöst. Als Sauerstoffquelle kam Luftsauerstoff zum Einsatz, welches mit *tert*-Butan oder Ethylbenzol zum Hydroperoxid umgesetzt wurde. Dieses fungierte als Oxidationsmittel für Propylen und *tert*-Buten oder Styrol wurden als wertvolle Kuppelprodukte gewonnen.

Die Firma SKC hat in Ulsan (Südkorea) 2008 die weltweit erste 100.000 Tonnen-Anlage zur Herstellung von Propylenoxid (PO) nach dem HPPO-Verfahren (Hydrogen Peroxide Propylene Oxide) unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel für Propylen in Betrieb genommen. 2009 nahmen die BASF und DOW eine 300.000 Tonnen-Anlage in Antwerpen ebenfalls nach dem HPPO-Verfahren in Betrieb. In diesem heterogen katalysierten Prozess wird ein Titan-Silicalit-Katalysator verwendet. Die wichtigsten Verfahren sind im Folgenden zusammengefasst.

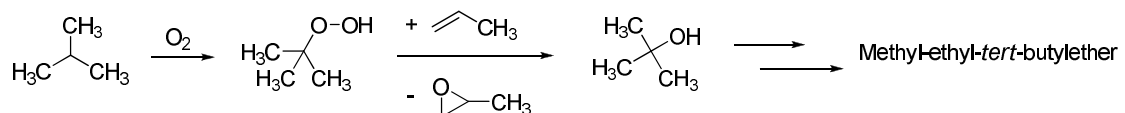
1930 – CHPO-Verfahren (Chlorhydrin Propylenoxid)



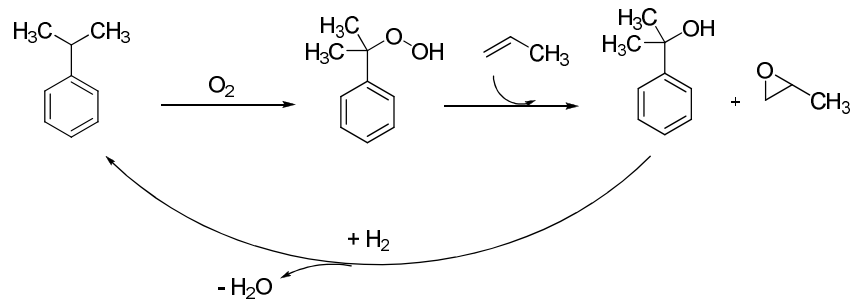
1975 – PO/SM-Prozess (Propylenoxid/Styrolmonomer) mit Kat = Ti^{IV} auf SiO₂)



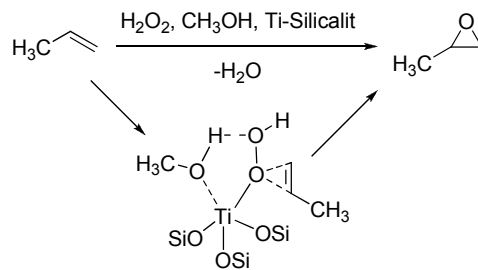
PO/TBA-Prozess (Propylenoxid/tert-Butylalkohol)



2003 – CHP-Sumitomo-Prozess (Cumolhydroperoxid)



2009 - HPPO-Verfahren (BASF/Dow Chemical Company/Evonik/Uhde)



Ionische Flüssigkeiten bieten für viele Oxidationsprozesse gerade mit Wasserstoffperoxid ein ideales Reaktionsmedium und ermöglichen sowohl homogen als auch heterogen durchgeführte katalytische Oxidationen. Produkte und Edukte lassen sich entweder durch Destillation oder durch Extraktion abtrennen. Um einen aktuellen Überblick über die Entwicklungen in diesem sich schnell erweiternden Feld zu geben, wird im Kapitel I.4 eine kurze Übersicht über die Verwendung von Ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für die katalytische Epoxidierung von Alkenen gegeben.

I.3 Exemplarische Beispiele für den Einsatz von Guanidinen und Guanidiniumsalzen als Katalysatoren

Der Einsatz von Guanidinen als metallfreie Katalysatoren ist vielfältig und reicht von Michael-Additionen über C-C Kopplungen, bis hin zur Epoxidierung von Alkenen. Im Folgenden ist die nucleophile Epoxidierung von Chalkon unter Phasentransferbedingungen (Abb. 8) mit Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel und „Murphy’s Guanidin“ als Katalysator gezeigt.

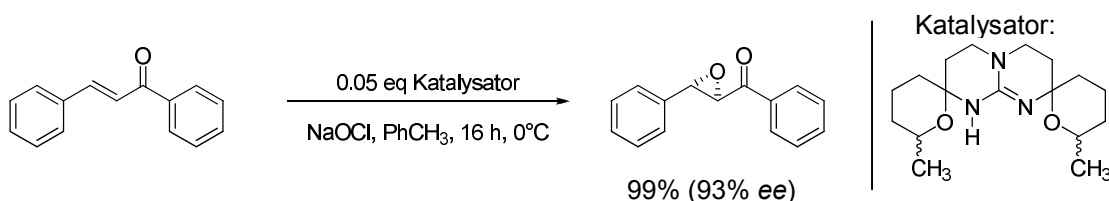


Abb. 8 Epoxidierung von Chalkon mit Murphy’s Guanidin^[42] unter Phasentransferbedingungen.^[43]

Darüber hinaus wurde diese Epoxidierung auch unter Anwendung von monocyclischen Guanidinen als Katalysatoren und Cumolhydroperoxid als Oxidationsmittel durchgeführt (Abb. 9).

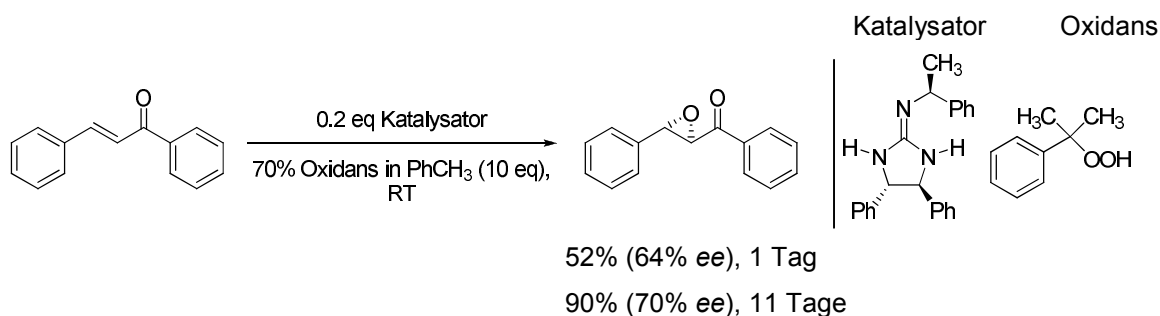


Abb. 9 Epoxidierung von Chalkon mit monocyclischen Guanidinen^[44] und Cumolhydroperoxid.^[45]

Zhang *et al.* haben erfolgreich mit einem hexaalkylierten, zyklischen Guanidiniumsalz die katalytische Oxidation von Benzylalkohol zu Benzaldehyd mit Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel durchgeführt und dabei einen Umsatz von 83% erzielt (Abb. 10).^[46]

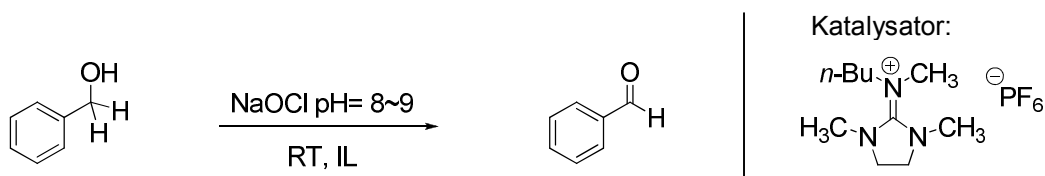


Abb. 10 Herstellung von Benzaldehyd in einem hexaalkylierten Guanidiniumsalz.^[46]

Das Guanidiniumsalz fungierte dabei sowohl als Reaktionsmedium als auch als Phasentransferkatalysator (PTC), und es wurde die Möglichkeit zum Recycling des Mediums untersucht. Weiterhin berichtete die Arbeitsgruppe von einer Heck-Reaktion mit Palladiumchlorid in Gegenwart von pentaalkyliertem Guanidiniumacetat (Abb. 11).^[47] Das Produkt *trans*-Stilben bildete sich hierbei mit einer Ausbeute von 99%.

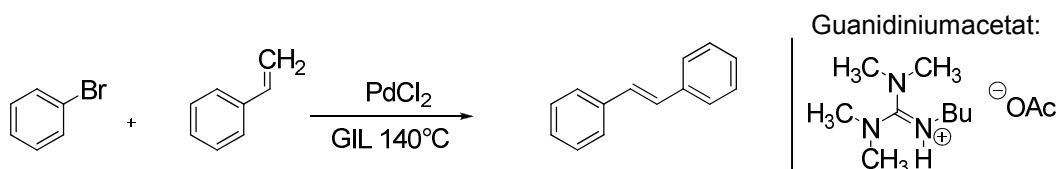


Abb. 11 Heck-Reaktion zur Synthese von *trans*-Stilben mit Palladiumchlorid in einem pentaalkylierten Guanidiniumsalz.^[47]

Hervorzuheben ist hierbei die Doppelfunktion des Guanidiniumsalzes, das sowohl als Reaktionsmedium und andererseits als starke Base für die Vermittlung der β -Hydrid-Eliminierung wirkt.

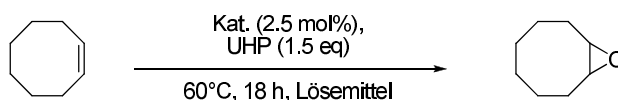
I.4 Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium für Epoxidierungen mit H_2O_2

Es gibt eine Vielzahl von Metallkomplexen, welche Wasserstoffperoxid für die Epoxidierung von Alkenen aktivieren. Die eingesetzten Katalysator-Vorstufen können in heterogene Metalloxid-Katalysatoren und in homogene Koordinationsverbindungen eingeteilt werden.

Ein jüngeres Beispiel für eine katalytische Oxidation von Alkenen mit Metallkatalysatoren und Wasserstoffperoxid in Ionischen Flüssigkeiten ist die Arbeit von Montilla *et al.*^[48] Hier gelang die Oxidation von Cycloocten mit verschiedenen

Mo(VI)-Verbindungen und Wasserstoffperoxid-Harnstoff („*Urea hydrogen peroxide*“, UHP) in 1*N*-Butyl,3*N*-methyl-imidazolium hexafluorosphat [BMIM][PF₆] (Tab. 2). Die Isolierung des Produkts konnte durch einfache Extraktion mit Diethylether bewerkstelligt werden. Da durch die Extraktion der Katalysator verloren ging (so genanntes „leaching“), konnte die IL-Phase nur zweimal mit guter Selektivität recycelt werden. Zum Vergleich wurde die Epoxidierung in Methanol und Wasser durchgeführt. Insgesamt lieferte die Reaktion in Ionischen Flüssigkeiten bessere Ergebnisse als in den konventionellen Lösemitteln. So wurde ein Umsatz von <5% mit dem Katalysator MoO₃ in Wasser oder Methanol erzielt.

Tab. 2 Epoxidierung von Cycloocten mit Mo(VI)-Verbindungen



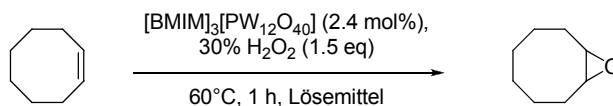
Lösemittel	Katalysator	Umsatz [%] ^{a)}
[BMIM][PF ₆]	MoO ₃	>90
[BMIM][PF ₆]	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	>90
[BMIM][PF ₆]	MTO	>90
MeOH	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	0
MeOH	MoO ₃	1
H ₂ O	(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇	0
H ₂ O	MoO ₃	<5

^{a)} mittels NMR bestimmt.

Von Zhao *et al.*^[49] wurden mechanistische Untersuchungen bezüglich der Epoxidierung von Cycloocten mit [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] in verschiedenen Imidazoliumsalzen durchgeführt. Nach Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte die katalytisch aktive Peroxospezies, das Anion des so genannten Venturello-Katalysators^[50] [PO₄{W(O)(O)₂]₄]³⁻, mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Ferner wurde der Einfluss unterschiedlicher Gegenionen wie Hexafluorosphat, Tetrafluorborat und Bistrifluormethansulfonimid zum 1*N*-Butyl,3*N*-methyl-imidazolium Kation [BMIM]⁺

untersucht. Als Referenzsystem diente die katalytische Epoxidierung in konventionellen organischen Lösemitteln wie Methanol, Acetonitril und Dichlormethan. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 3 zusammengefasst.

Tab. 3 Epoxidierung von Cycloocten mit [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]



Lösemittel	Umsatz [%]	Selektivität [%]	TON ^{a)}
[BMIM][PF ₆]	87	99	289
[BMIM][N(SO ₂ CF ₃) ₂]	62	94	274
[BMIM][BF ₄]	Spuren	12	<1
MeOH	Spuren	40	3
CH ₃ CN	1	12	1
CH ₂ Cl ₂	Spuren	75	1

^{a)} *Turnover number* = (Mol Produkt)/(Mol Katalysator).

Mizuno *et al.* veröffentlichten die selektive Epoxidierung von Alkenen mit H₂O₂ und Polyoxometallaten (POM) auf Basis von Siliciumwolframat (Abb. 12). Die hohen Selektivitäten wurden durch Anwendung von Alkylammoniumsalzen mit Siliciumpolyoxowolframat als Anion erzielt und es konnten Epoxide mit Ausbeuten bis zu 99% erhalten werden.^[51,52]

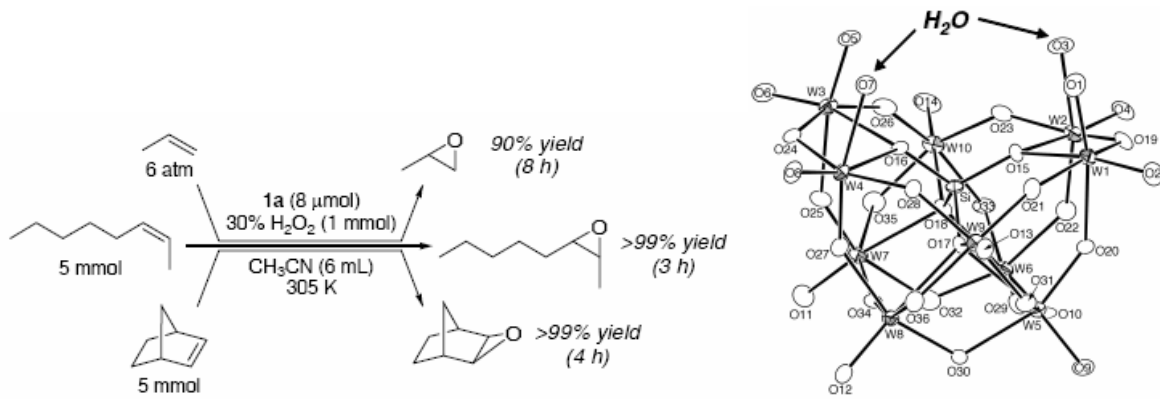


Abb. 12 Epoxidierung von Alkenen mit Polyoxowolframaten als Katalysator. Abbildung wurde übernommen aus ^[51].

Im Jahr 2007 haben M. Bonchio und V. Conte *et al.*^[53] eine Arbeit über die Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel, $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}(\text{PhPO})_2]^{4-}$ als Katalysator in $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]$ als Reaktionsmedium veröffentlicht (Abb. 13). Die ionische Flüssigkeit ließ sich recyceln und die Ausbeute an Cyclooctenoxid betrug nach vierstündiger Reaktion unter Mikrowellen-Bestrahlung 99%.

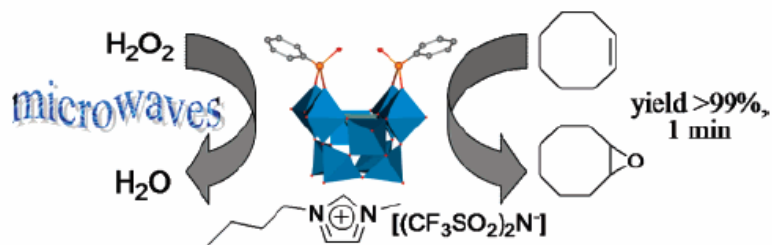


Abb. 13 Katalytische Epoxidierung von Cycloocten unter Mikrowellen-Bestrahlung. Abbildung wurde übernommen aus ^[53].

II Zielsetzung und Motivation

Diese Arbeit ist ein Teilprojekt des BMBF-Projektverbunds Nr. 01 RI 05178 mit dem Titel „Ionische Flüssigkeiten als innovative Reaktionsmedien in der Technischen Organischen Chemie“. In dessen Rahmen werden Guanidiniumsalze als neuartige Reaktionsmedien für die Oxidation von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Gegenwart von Metall-Katalysatoren getestet. Ihre Leistungsfähigkeit soll mit denjenigen von Imidazoliumsalzen verglichen werden. Zu den wichtigsten Aufgaben dieser Kooperation gehören:

- Anwendung von Übergangsmetallkatalysatoren
- Epoxidierung von Alkenen mit 30% Wasserstoffperoxid in flüssigen Guanidiniumsalzen
- Mehrphasenkatalyse mit Hilfe flüssiger Guanidiniumsalze
- Verbesserung und Optimierung der katalytischen Methoden und
- Entwicklung neuer Recycling-Strategien.

Im Rahmen des Projekts werden gut zugängliche Metallkatalysatoren eingesetzt. Insgesamt soll die Arbeit einen Beitrag dazu leisten, industrielle Prozesse umweltfreundlicher und effektiver zu gestalten.

Darüber hinaus sollen die Guanidiniumsalze in zwei weiteren Teilgebieten eingesetzt werden: Einerseits als Initiatoren und Beschleuniger für die Härtung von Epoxidharzen und andererseits als Katalysatoren für die Addition von CO₂ an Epoxiden.

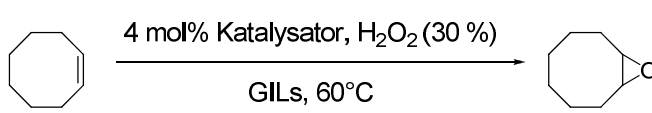
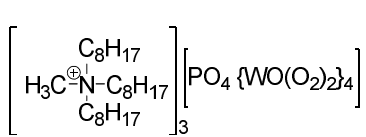
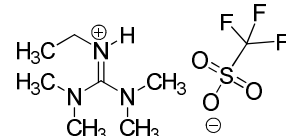
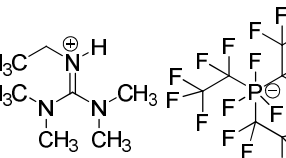
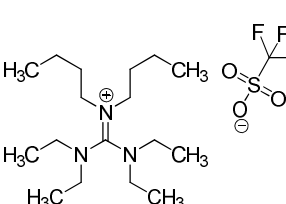
III ERGEBNISSE UND DISKUSSION

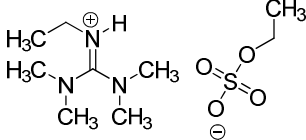
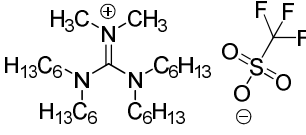
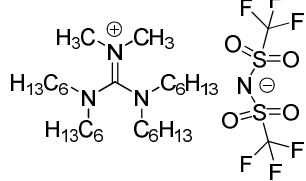
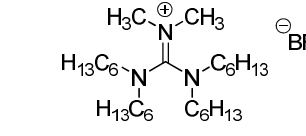
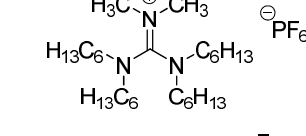
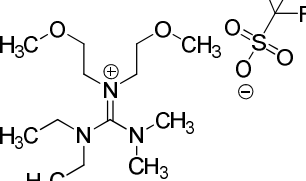
III.1 Guanidiniumsalze als Reaktionsmedium in katalytischen Epoxidierungen

III.1.1 Epoxidierung von Cycloocten im Zweiphasensystem

Zur Untersuchung von Guanidiniumsalzen (GILs) als Reaktionsmedium für katalytische Epoxidierungen mit Wasserstoffperoxid wurde Cycloocten als Edukt und der Venturello-Katalysator eingesetzt. In Tab. 4 sind die Ergebnisse für die jeweiligen GILs zusammengefasst. Exemplarisch wurde der Reaktionsverlauf der Epoxidierung von Cycloocten mit 30% H₂O₂ und Venturello-Katalysator in [TMEGH][OTf] nach verschiedenen Reaktionszeiten (1,2, 3, 5, 19 und 24 h) aufgenommen (Abb. 14). Detaillierte Angaben über die Reaktionsbedingungen sind im experimentellen Teil (Abschnitt V.8.1) zu finden.

Tab. 4 Katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit Venturello-Katalysator in verschiedenen Guanidiniumsalzen^{a)}

		Katalysator: 				
Nr.	GIL	Kürzel ^{b)}	Zeit [h]	Löslichkeit in H ₂ O	Umsatz ^{c)} [%]	Selektivität ^{c)} [%]
1		[TMEGH][OTf]	24	+	83	95 ^{d)}
2		[TMEGH][C ₆ PF ₁₈]	24	-	48	>99
3		[TEBG][OTf]	68	+	38	>99

4		[TMEGH][EtSO ₄]	17	+	30	>99
5		[THMG][OTf]	24	+	21	>99
6		[THMG][NTf ₂]	24	-	13	99 ^{e)}
7		[THMG][BF ₄]	24	-	64	99 ^{e)}
8		[THMG][PF ₆]	24	-	56	99 ^{e)}
9		[MEEOMG][OTf]	24	+	76	99

^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 mmol Decan, 1.0 ml GIL. Die GIL wurde mit Hexan extrahiert und die Hexan-Phase in einem 10 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. ^{b)}[TEBG][OTf]^[36], [MEEOMG][OTf]^[36], [TMEGH][EtSO₄] (Anhang), alle übrigen GILs wurden hergestellt^[54], ^{c)}Die Bestimmung von Umsätzen und Selektivitäten erfolgte mittels GC und GC-MS Analytik, ^{d)}5% Cyclooctandiol, ^{e)}1% Cyclooctanon.

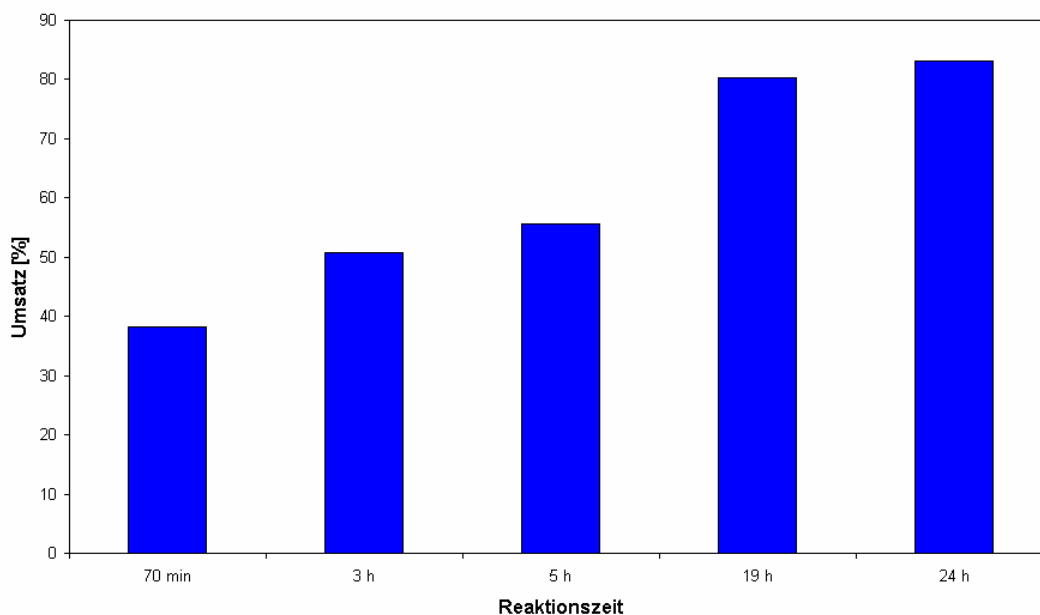
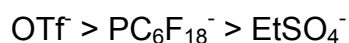


Abb. 14 Zeitabhängigkeit der Epoxidierung von Cycloocten mit Venturello-Katalysator und 30% H₂O₂ in [TMEGH]OTf.

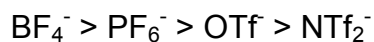
Bei allen verwendeten Ionischen Flüssigkeiten konnte Epoxidbildung mit optimalen Selektivitäten erhalten werden, wohingegen die Umsätze stark variierten. Die Besten Umsätze von 83% und 76% wurden in [TMEGH][OTf] bzw. [MEEOMG][OTf] erhalten.

Reaktionen von H₂O₂ mit den GILs sind allgemein ausgeschlossen, da in Kontroll-experimenten keine Reaktion beobachtet wurde. Die GILs werden in wasserlösliche und wasserunlösliche Varianten eingeteilt, wobei mit ersteren höhere Umsätze des Cyclooctens erzielt wurden. Bei den wasserlöslichen GILs (Tab. 4, Nr. 1, 3, 4, 5 und 9) wurden geringe Mengen des Diols als Nebenprodukt gefunden. Im Gegensatz dazu wurden geringe Mengen ($\leq 1\%$) Cyclooctanon als Nebenprodukt bei den wasserunlöslichen Varianten (Tab. 4, Nr. 2, 6, 7 und 8) erhalten.

Bei pentaalkylierten GILs (Tab. 4, Nr. 1, 2, 4) nimmt die Aktivität des Katalysators in der folgender Reihe der Anionen ab:



Bei hexaalkylierten GILs mit dem [THMG]⁺-Kation (Tab. 4, Nr. 5, 6, 7 und 8) nimmt die katalytische Aktivität in der folgenden Reihe ab:



Bei ionischen Flüssigkeiten mit dem Triflat-Anion (Tab. 4, Nr. 1, 3, 5 und 9) nimmt die katalytische Aktivität in folgender Reihe der Kationen ab:



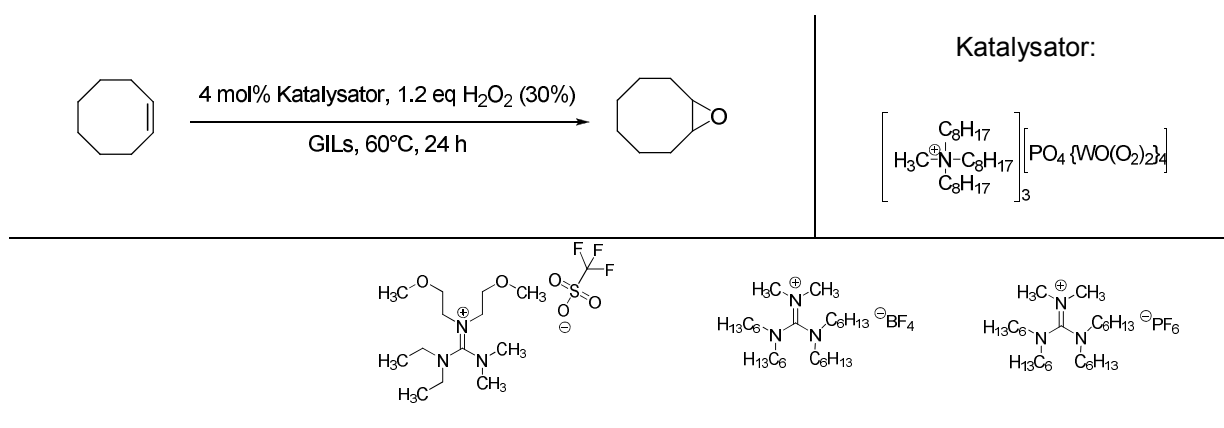
Dass sich die Anionen entscheidend auf die Oxidationskatalyse in ionischen Flüssigkeiten auswirken können - auch in Verbindung mit dem Venturello-Komplex^[49] - ist in vielen Arbeiten bekannt.^[55] Es wird angenommen, dass die GILs eine co-katalytische Wirkung in den Epoxidierungsreaktionen ausüben. Dies wird in späteren Untersuchungen dieser Arbeit bestätigt (Abschnitt III.2.4).

Insgesamt zeigen die hexaalkylierten und wasserunlöslichen GILs mit Hexafluorphosphat oder Tetrafluorborat Anionen (Tab. 4, Nr. 7 und 8) gute Umsätze und hohe Selektivitäten. Diese eignen sich durch die Möglichkeit der Phasentrennung für nachfolgende Recyclingexperimente.

III.1.2 Recyclingexperimente mit dem Venturello-Katalysator in Guanidiniumsalzen

Im nächsten Schritt wurde das Recycling der Guanidiniumsalze und dem darin gelöstem Venturello-Katalysator durchgeführt. Hierfür wurden die beiden wasserunlöslichen Guanidiniumsalze [THMG][BF₄] und [THMG][PF₆], sowie das wasserlösliche Salz [MEEOMG][OTf] ausgewählt. Die Recyclingversuche wurden entsprechend den Angaben im Experimentellen Teil (Abschnitt **V.8.1**) durchgeführt. In Tab. 5 sind die entsprechenden Ergebnisse zusammengefasst.

Tab. 5 Recyclingexperimente in der Epoxidierung von Cycloocten mit Venturello-Katalysator in verschiedenen Guanidiniumsalzen^{a)}



Reaktion Nr. ^{b)}	[MEEOMG][OTf] ^{c)}	[THMG][BF ₄] ^{d)}	[THMG][PF ₆] ^{d)}
1 (1 mol% Kat.)	0%	0%	0%
2 (4 mol% Kat.)	88%	90%	87%
3 (4 mol% Kat.)	97%	90%	87%
4 ^{e)} (4 mol% Kat.)	67%	68%	53%

^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 mmol Decan, 1.0 ml GIL. Nach 24 h bei 60°C wurde die GIL-Phase mit Hexan extrahiert und die Hexan-Phase in einem 10 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. Die GIL-Phase wurde in Dichlormethan gelöst, über MnO₂/Al₂O₃ filtriert und an der Ölpumpe getrocknet. Anschließend wurde die GIL-Phase erneut eingesetzt. ^{b)}Selektivität: Bei allen Reaktionen wurde ausschließlich das Epoxid als Produkt erhalten, ^{c)}wasserlösliche GIL (einphasig), ^{d)}wasserunlösliche GIL (zweiphasig), ^{e)}nach 2 Monaten wieder verwendet.

Der erste Zyklus wurde mit 1.0 mol% Katalysator durchgeführt, wobei allerdings kein Umsatz an Cycloocten festgestellt wurde. Daraufhin wurde die Menge des Katalysators auf 4 mol% erhöht, was bei allen verwendeten GILs zur deutlichen Erhöhung des Cycloocten-Umsatzes geführt hat. Die Umsätze im zweiten und dritten

Zyklus sind bei den beiden wasserunlöslichen GILs gleich geblieben, während bei der wasserlöslichen GIL (**[MEEOMG][OTf]**) ein Umsatzzanstieg auf 97% beobachtet wurde. Um die Beständigkeit des Katalysators in der GIL zu überprüfen, wurde jeweils eine vierte Reaktion nach zwei Monaten Lagerung durchgeführt und lieferte immer noch bei allen GILs gute Umsätze.

*III.1.3 Recyclingexperimente mit dem **[THMG]₃[PW₁₂O₄₀]**-Katalysator in Guanidiniumsalzen*

Der im vorangegangenen Abschnitt verwendete „klassische“ Venturello-Katalysator ist im wässrigen Medium nicht löslich. Üblicherweise werden in literaturbekannten Verfahren (N. Mizuno *et al.*) Additive beigelegt (z. B. Peralkylammoniumhydrogensulfate), um den Phasentransfer aktiver Komponenten zu begünstigen. Aus diesem Grund wurde hier ein neuer Katalysator mit Guanidinium Gegenion (**[THMG]₃[PW₁₂O₄₀]**) synthetisiert. Dieser kann durch seine Löslichkeitseigenschaften in der ionischen Flüssigkeit im Sinne eines Phasentransferkatalysators agieren und damit den Massentransport verbessern. Die Struktur des neuen Katalysators wurde mittels Röntgenstrukturanalyse (Anhang) bestimmt. **[THMG]₃[PW₁₂O₄₀]** wurde auf seine Aktivität hin in der Epoxidierung von Cycloocten in Guanidiniumsalzen untersucht. Zunächst wurde in mehreren Einzelexperimenten die optimale Katalysatormenge anhand der Umsätze von Cycloocten ermittelt (Abb. 15).

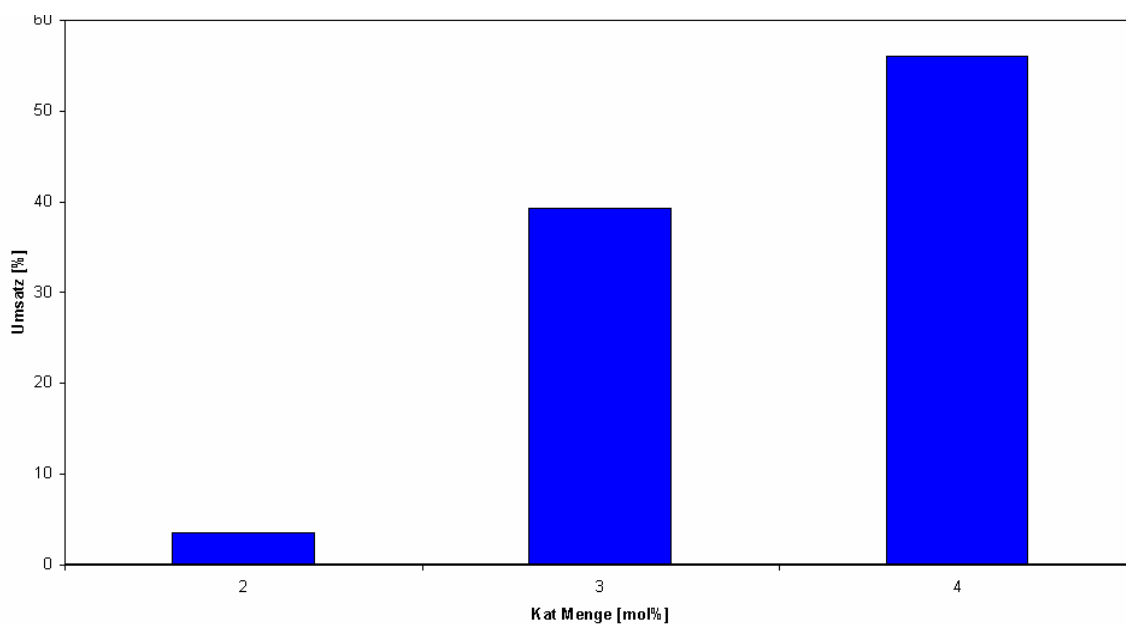
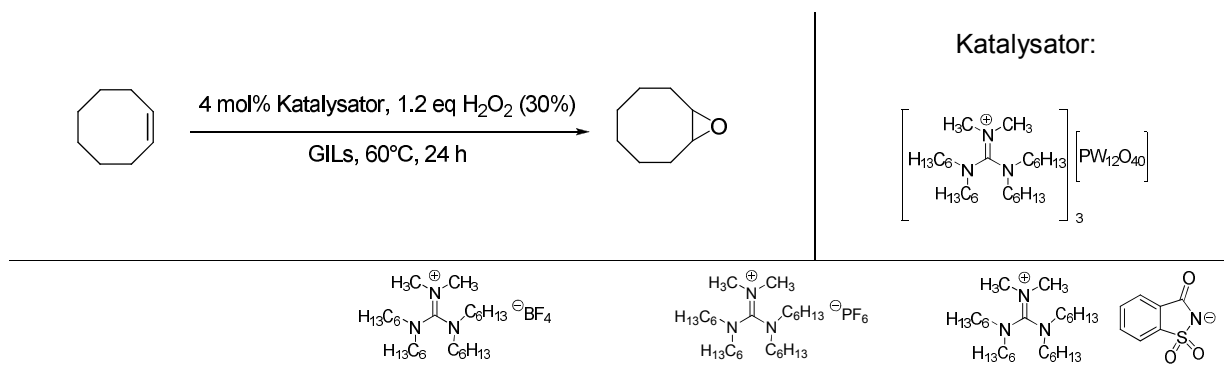


Abb. 15 Umsätze in der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten mit $[\text{THMG}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in Abhängigkeit der Konzentration.

Der höchste Umsatz wurde bei 4.0 mol% Katalysator erhalten. Anschließend wurden Recyclingexperimente in den wasserunlöslichen Tetrahexyldimethylguanidinium Salzen ($[\text{THMG}]^+$) mit unterschiedlichen Anionen (PF_6^- , BF_4^- und Saccharinat (Sacc)) vorgenommen. Recyclingexperimente wurden entsprechend der Vorschrift im Experimentellen Teil (Abschnitt **V.8.1**) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefasst.

Tab. 6 Umsätze der Recyclingexperimente von $[\text{THMG}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in verschiedenen wasserunlöslichen Tetrahexyldimethylguanidinium Salzen^{a)}



Reaktion Nr. ^{b)}	$[\text{THMG}][\text{BF}_4]$	$[\text{THMG}][\text{PF}_6]$	$[\text{THMG}][\text{Sacc}]$
1 (1 mol% Kat)	0%	0%	0%
2 (4 mol% Kat)	73%	83%	65%
3 (4 mol% Kat)	81%	77%	83%
4 (4 mol% Kat)	91%	75%	77%

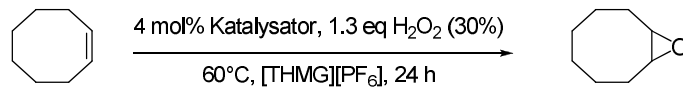
^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 mmol Decan, 1.0 ml GIL. Nach 24 h bei 60°C wurde die GIL mit Hexan extrahiert und die Hexan-Phase in einem 10 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. Die GIL wurde in Dichlormethan gelöst, über MnO₂/Al₂O₃ filtriert und an der Ölpumpe getrocknet. Danach wurde die GIL erneut eingesetzt. ^{b)}Selektivität: Bei allen Zyklen wurde ausschließlich das Epoxid als Produkt erhalten. Alle GILs sind wasserunlöslich.

Analog zu den Ergebnissen mit dem Venturello-Katalysator, wurde eine Aktivitätssteigerung des Katalysators im zweiten Zyklus beobachtet. Insgesamt blieben die Umsätze bei Verwendung der Salze $[\text{THMG}][\text{PF}_6]$ und $[\text{THMG}][\text{Sacc}]$ stabil, wohingegen bei $[\text{THMG}][\text{BF}_4]$ eine leichte Umsatzerhöhung gefunden wurde.

III.1.4 Recyclingexperimente mit Katalysatoren auf Ammoniumsalz-Basis in [THMG][PF₆]

Die POW Katalysatoren, Tetrahexylammoniumsalz ([THAMM]₃[PW₁₂O₄₀]) und Tetrabutylammoniumsalz ([TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀]), wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der Epoxidierung von Cycloocten mit Wasserstoffperoxid in [THMG][PF₆] untersucht. Die Reaktion wurde analog zu der Recyclingreihe mit [THMG]₃[PW₁₂O₄₀] als Katalysator in GILs (Tab. 7) durchgeführt, mit dem Unterschied das 1.3 Äquivalente statt 1.2 Äquivalente 30% H₂O₂ eingesetzt wurden. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 7 und 8 aufgeführt.

Tab. 7 Epoxidierung von Cycloocten und Recycling von [TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀] in [THMG][PF₆]^{a)}



Katalysator:

$$\left[\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4 \\ \oplus \\ \text{N} \\ \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_9\text{C}_4 \\ \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right] \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]_3$$

Reaktion Nr.	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{b)}
0	30	77 ^{c)}
1	28	92 ^{d)}
2	59	96 ^{e)}
3	19	99
4	35	99
5	25	99
6	18	99

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.02 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL und 0.125 mmol Decan als interner Standard. Nach 24 h bei 60°C wurde die GIL mit Hexan extrahiert und über MnO₂/Al₂O₃ filtriert. Die Hexan-Phase wurde in einem 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. Die GIL mit darin gelöstem Katalysator wurden erneut verwendet. ^{b)}Bestimmung mittels GC mit Decan als internen Standard nach der Extraktion mit Hexan, ^{c)}14% Diol, 9% Keton, ^{d)}5% Diol, 3% Keton, ^{e)}3% Diol, 1% Keton.

Tab. 8 Epoxidierung von Cycloocten und Recycling von [THAMM]₃[PW₁₂O₄₀] in [THMG][PF₆]^{a)}

Katalysator:

$$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{13}\text{C}_6 \oplus \text{C}_6\text{H}_{13} \\ | \\ \text{N} \\ | \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right] \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]_3$$

Reaktion Nr.	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{b)}
0	58	79 ^{c)}
1	34	93 ^{d)}
2	25	99
3	25	99
4	36	99
5	37	94 ^{e)}
6	28	99

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.125 mmol Decan als interner Standard, 0.02 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL. Nach 24 h bei 60°C wurde die GIL mit Hexan extrahiert und über MnO₂/Al₂O₃ filtriert. Die Hexan-Phase wurde in einem 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. Die GIL mit darin gelöstem Katalysator wurde in dem nächsten Zyklus wieder verwendet. ^{b)}Extraktion der GIL mit Hexan und Umsatzbestimmung über GC mit Decan als internen Standard, ^{c)}11% Diol, 3% Keton, ^{d)}3% Diol, 4% Keton, ^{e)}6% Keton.

Anhand der erhalten Daten (Tab. 7 und Tab. 8) lässt sich feststellen, dass die ammoniumbasierten POW-Katalysatoren moderate Umsätze und sehr hohe Selektivitäten zur Bildung des Epoxids in sechs aufeinanderfolgenden Reaktionen beibehalten. Im direkten Vergleich mit der Recycling von [THMG]₃[PW₁₂O₄₀], [THAMM]₃[PW₁₂O₄₀] und [TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀] in [THMG][PF₆] wurde festgestellt, dass die Guanidiniumkationen zu einer beträchtlichen Umsatzerhöhung im Vergleich zu den Ammoniumkationen in der Epoxidierung von Cycloocten mit H₂O₂ beitragen.

III.1.5 Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen mit $[BMIM]_3[PW_{12}O_{40}]$ in $[BMIM][PF_6]$ und deren Recycling

1-Methylcyclohexen ist aufgrund der vorhandene Methylgruppe ein sterisch anspruchsvolleres - zudem prochirales Molekül - und daher für Epoxidierungsreaktionen interessant. In den folgenden Experimenten (Tab. 9) wurde 1-Methylcyclohexen als Edukt und $[BMIM]_3[PW_{12}O_{40}]$ als Katalysator in $[BMIM][PF_6]$ eingesetzt. Es wurden sechs Reaktionen in Folge durchgeführt, wobei GC-Proben als Referenz nach jeder erneuter Zugabe der Reaktanden genommen wurden.

Tab. 9 Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen und Recycling von $[BMIM]_3PW_{12}O_{40}$ in $[BMIM]PF_6$ ^{a)}

Katalysator:

Reaktion Nr.	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{c)}
0	23	79
1	38	79
2	98 ^{d)}	99
3	41	94
4	47	86
5	59	89
6	51	73

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol 1-Methylcyclohexen, 0.66 mmol H_2O_2 (30%), 0.125 mmol Decan als interner Standard, 0.02 mmol Katalysator, 1.0 ml $[BMIM][PF_6]$, 60°C für 24 h. Die IL-Phase wurde mit Hexan extrahiert und über MnO_2/Al_2O_3 filtriert. Das Filtrat wurde in einem 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. ^{b)}Umsätze wurden mittels GC und Decan als interner Standard bestimmt, ^{c)}Epoxid als Nebenprodukt. 2-Methylcyclohexanon als Hauptprodukt wurde mittels GC-MS und Vergleichssubstanz nachgewiesen, ^{d)} $[BMIM][PF_6]$ hat sich schwarz verfärbt.

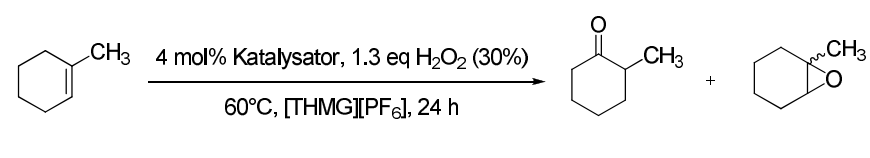
Die Bildung des Ketons wurde durch GC-MS Analytik und durch Vergleich der Retentionszeiten mit den kommerziell erhältlichen Substanzen (2-Methylcyclo-

hexanon bzw. 2-Methylcyclohexanon) bestätigt. Somit ließ sich feststellen, dass unter den genannten Reaktionsbedingungen 1-Methylcyclohexen zum Keton oxidiert und das Epoxid als Nebenprodukt gebildet wird. Im zweiten Zyklus betrug die Selektivität bezüglich 2-Methylcyclohexanon über 70% und stieg im dritten Zyklus auf 99% an. Anschließend verfärbte sich die ionische Flüssigkeit aus unbekanntem Gründen bei gleichzeitiger Zunahme der Viskosität. Daraus resultierte eine schlechtere Durchmischung, was sich im Einbruch der weiteren Umsätze widerspiegelte.

III.1.6 Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen mit $[\text{THMG}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in $[\text{THMG}][\text{PF}_6]$ und deren Recycling

Aufgrund der Bildung des Ketons in der Oxidation von 1-Methylcyclohexen mit $[\text{BMIM}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (Tab. 9) wurde diese Reaktion in analoger Vorgehensweise mit $[\text{THMG}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in $[\text{THMG}][\text{PF}_6]$ durchgeführt. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tab. 10 zusammengefasst.

Tab. 10 Katalytische Oxidation von 1-Methylcyclohexen und Recycling von $[\text{THMG}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ in $[\text{THMG}][\text{PF}_6]$ ^{a)}



Katalysator:

$$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}^{\oplus}\text{-CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-N}=\text{N}=\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_3 \text{PW}_{12}\text{O}_{40}$$

Reaktion Nr.	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{c)}
0	43	86
1	67	87
2	49	73

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol 1-Methylcyclohexen, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.125 mmol Decan als interner Standard, 0.02 mmol Katalysator, 1.0 ml $[\text{THMG}][\text{PF}_6]$, 60°C für 24 h. Die GIL-Phase wurde mit Hexan extrahiert und über MnO₂/Al₂O₃ filtriert. Das Filtrat wurde in einem 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert. ^{b)}Umsätze wurden mittels GC und Decan als interner Standard bestimmt, ^{c)}Epoxid als Nebenprodukt. 2-Methylcyclohexanon als Hauptprodukt wurde mittels GC-MS und Vergleichssubstanz nachgewiesen.

Auch in diesem Fall wurde 2-Methylcyclohexanon als Hauptprodukt der Oxidation von 1-Methylcyclohexen erhalten. Die Umsätze in den drei Reaktionen sind vergleichbar mit denjenigen, in denen das Imidazolium-Salz eingesetzt wurde (Tab. 9). **[THMG][PF₆]** hat sich nicht verfärbt und es hat keine Änderung der Viskosität stattgefunden – ein klarer Vorteil gegenüber Reaktionen in **[BMIM][PF₆]**. Das Keton bildet sich unabhängig von der Ionischen Flüssigkeit. Warum dies der Fall ist, bedarf weiterer Untersuchungen. Es wird vorgeschlagen, dass intermediär 2-Methylcyclohexanol gebildet wird, welches schnell zum Keton weiter oxidiert wird.

III.2 Homogene katalytische Epoxidierung im Einphasensystem

III.2.1 Reaktionsverlauf der katalytischen Epoxidierung von Cycloocten in Acetonitril

Um den Einfluss der Ionischen Reaktionsmedien zu untersuchen, wurde nach einem „klassischen“ Lösemittel gesucht, welches in der Lage ist die wässrige Phase und die verwendeten POW-Katalysatoren zu lösen. Acetonitril stellte sich als geeignet heraus, da die Produktextraktion mit Hexan durchgeführt werden kann.

Zunächst wurden Messungen zur Reaktionskinetik der Umsetzung von Cycloocten durchgeführt. Hierfür wurden zu verschiedenen Reaktionszeiten (1, 2, 3, 24 h) Proben entnommen und mittels GC analysiert. Details über die Durchführung und Reaktionsbedingungen sind im Experimentellen Teil (Abschnitt **V.8.2**) zu finden. In Abb. 16 sind die Ergebnisse der Reaktionsverläufe mit einmal dem Guanidiniumhaltigen **[TOMG]₃[PW₁₂O₄₀]** (Abb. 16, blau) und zum anderen dem Imidazoliumhaltigen **[BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]** (rot) als Katalysator graphisch dargestellt.

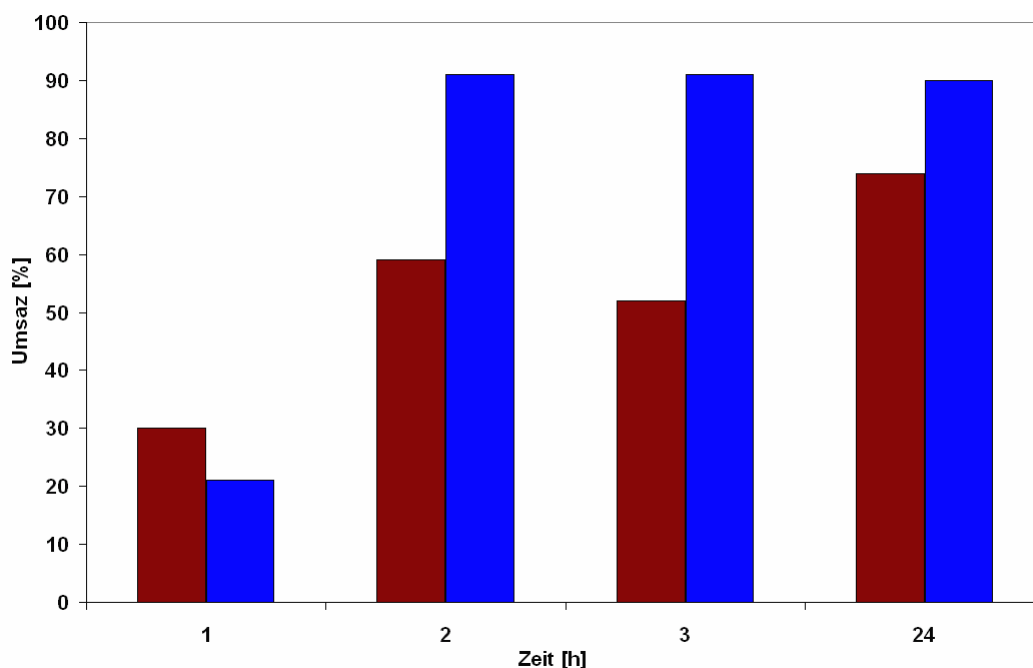


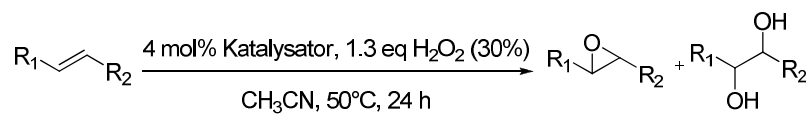
Abb. 16 Graphische Darstellung der Umsätze in Acetonitril für die Epoxidierung von Cycloocten zu verschiedenen Reaktionszeiten mit Phosphorpolyoxowolframaten [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] (rot) und [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] (blau).

Erfreulicherweise wurden für das Substrat Cycloocten mit **[TOMG]₃[PW₁₂O₄₀]** sehr gute Umsätze um 90% gefunden und Umsatzsättigung wurde bereits nach zwei Stunden erreicht.

III.2.2 Katalytische Epoxidierung von Alkenen in Acetonitril



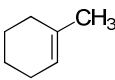
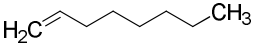
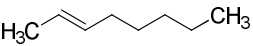
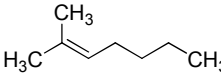
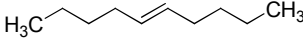


Aufgrund dieser vielversprechenden Ergebnisse der Epoxidierung von Cycloocten wurde die Reaktion in Acetonitril auf weitere Alkene ausgeweitet, wobei für jede Reaktion eine Blindreaktion ohne Katalysator durchgeführt wurde. Die Reaktionen wurden entsprechend zu den Angaben im Experimentellen Teil (Abschnitt **V.8.2**) durchgeführt. Tab. 11 zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse.

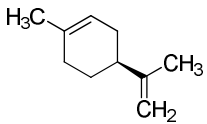
Tab. 11 Katalytische Epoxidierung von Alkenen in Acetonitril (R = organischer Rest)^{a)}



Katalysatoren:



Nr.	Alken ^{b)}	Umsatz ^{c)}		Selektivität ^{d)}	
		[%]	[%]	[%]	[%]
1		84	97 ^{e)}	94	99
2		91	95 ^{f)}	74	96 ^{f)}
3		71	40 ^{g)}	89	47 ^{g)}
4		66	97 ^{h)}	57	96 ^{h)}
5		73	97 ^{f)}	92	96 ^{f)}
6		86	87 ⁱ⁾	50	98 ⁱ⁾
7		10	86 ^{f)}	2	72 ^{f)}
8		25	99	32	99
9		33	85 ^{j)}	41	98 ^{j)}

10	Elaidinsäuremethylester ^{k)}	7	90 ^{k)}	3	nb
11		50	77 ^{l)}	85	86 ^{m)}

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.125 mmol Decan als interner Standard, 0.02 mmol Katalysator, 3 ml Acetonitril, ^{b)}Für jedes Substrat wurde eine Blindreaktion (ohne Katalysator) durchgeführt (Umsatz = 0%), ^{c)}Bestimmung mittels GC und Decan als interner Standard, ^{d)}Selektivitäten beziehen sich auf das gebildete Epoxid, ^{e)}Keton, Enol und Enone als Nebenprodukte, ^{f)}Diol als Nebenprodukt, ^{g)}Keton als Nebenprodukt, ^{h)}Aldehyd als Nebenprodukt, ⁱ⁾Keton als Nebenprodukt und das Epoxid wurde mittels MS-MS nachgewiesen, ^{j)}Diepoxid als Nebenprodukt, ^{k)}Die Reaktion wurde bei 80°C durchgeführt und das Epoxid wurde mittels GC-MS nachgewiesen, ^{l)}7% Diepoxid, 16% Diol und Keton, die Diastereomere wurden in einem Verhältnis (1:1) erhalten, ^{m)}3% Diepoxid, 11% Diol, die Diastereomere wurden in einem Verhältnis (1:1) erhalten.

Die Ergebnisse für Reaktionen in Acetonitril zeigen für viele Alkene gute Umsätze und teils hohe Selektivitäten. Alle Blindreaktionen ohne Katalysator wiesen keine Umsätze auf.

1-Octen (Tab. 11, Nr. 4) ist ein vergleichsweise wenig reaktives Substrat und wurde hier mit 66% Umsatz und einer Selektivität von 97% epoxidiert. Eine Methylgruppe an der Doppelbindung wie *trans*-2-Octen (Tab. 11, Nr. 5) begünstigt durch ihre elektronenschiebende Eigenschaft die elektrophile Epoxidierung, so dass eine Umsatzerhöhung auf 73% bei 97% Selektivität erzielt wurde. Erwartungsgemäß wird dieser Effekt durch eine zusätzliche Methylgruppe wie bei 2-Methylhepten (Tab. 11, Nr. 6) weiter begünstigt (Umsatz: 86%, Selektivität: 87%). Durch sterische Hinderung traten erst bei längererkettigen Alkenen, wie *trans*-5-Decen (Tab. 11, Nr. 7, 10% Umsatz, 86% Selektivität) oder Elaidinsäuremethylester (Tab. 11, Nr. 10, 7% Umsatz, 90% Selektivität) diese Effekte auf. Bei Systemen mit gespanntem Ringsystem, wie Norbornen (Tab. 11, Nr. 8), wurde ein Umsatz von 25% mit 99% Selektivität erreicht. Schließlich wurde S-Limonen (Tab. 11, Nr. 11) mit 50% Umsatz und 77% Epoxidselektivität erhalten. Insgesamt konnten für viele Substrate mit dem [THMG]⁺-Kationen höhere Umsätze im Vergleich zum [BMIM]⁺-Kation erzielt werden. Dies ist besonders auffällig in der Epoxidierung von Cycloocten. Zhao *et al.*^[49] erhielten bei ähnlichen Bedingungen (60°C, 1 h, Acetonitril) mit dem [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀] als Katalysator (0.3 mol%) lediglich 1% Umsatz und 12% Selektivität (Abb. 17).

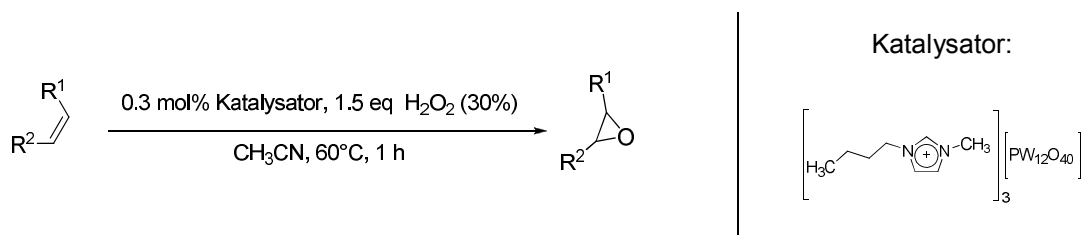


Abb. 17 Epoxidierung von Alkenen mit $[\text{BMIM}]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ und H_2O_2 in Acetonitril nach Zhao *et al.*

Für die hier dargestellten Reaktionen lässt sich ein Mechanismus nach K. Jorgensen *et al.* postulieren (Abb. 18).

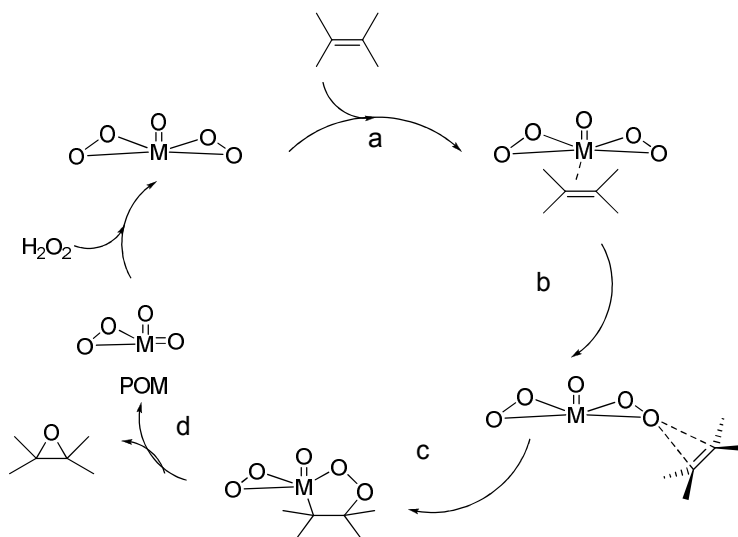


Abb. 18 Mechanismus der Epoxidierung von Alkenen nach K. Jorgensen *et al.* mit Wasserstoffperoxid und Polyoxometallatkomplex (POM), $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$.^[56]

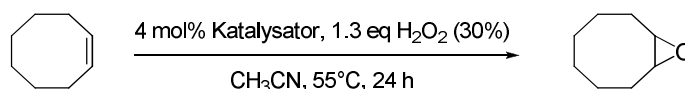
- Koordination des Alkens an das Metall
- Intramolekulare 1,3-dipolare Cycloaddition von Peroxosauerstoff an das Alken
- Bildung eines Peroxometallacyclus
- 1,3-Dipolare Cycloreversion

III.2.3 Epoxidierung von Cycloocten mit Katalysatoren basierend auf Ammoniumsalzen in Acetonitril

Aus den vorhergehenden Ergebnissen wurde deutlich, dass das Kation des Katalysators in der Substratspezifität eine entscheidende Rolle spielen kann. Aus diesem Grund wurden weitere Oxidationsreaktionen durchgeführt, in denen das Kation der Katalysatoren variiert wurde. Für diese Untersuchungen wurden in erster

Linie Tetraalkylammoniumsalz-Katalysatoren mit $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ und $[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4]^{2-}$ als Anionen hergestellt (Experimenteller Teil, Abschnitt **V.3** und **V.5**) und in der Epoxidierung von Cycloocten getestet (Tab. **12**).

Tab. **12** Katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit Peroxowolframaten und Phosphorpolyoxowolframaten mit Ammonium-Gegenionen in Acetonitril^{a)}



Nr.	Kürzel	Katalysatoren	Umsatz ^{b)} [%]	Selektivität ^{b)} [%]
1	[TOMAMM]₂[W₂O₁₁] LGH-232	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{17}\text{C}_8 \oplus \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \text{H}_3\text{C} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$	22	99
2	[THAMM]₂[W₂O₁₁] LGH-238	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{13}\text{C}_6 \oplus \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$	10	99
3	[THMG]₂[W₂O₁₁] LGH-231	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \oplus \text{CH}_3 \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$	27	99
4	[TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀] LGH-287	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4 \oplus \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{H}_9\text{C}_4 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_3 \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]$	67	99
5	[THAMM]₃[PW₁₂O₄₀] LGH-295A	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{13}\text{C}_6 \oplus \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_3 \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]$	48	99

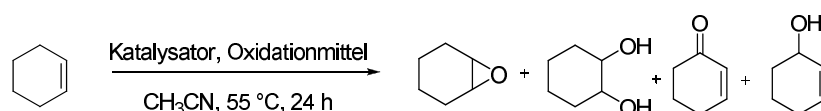
^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.02 mmol Katalysator, 0.125 mmol Decan als interner Standard und 3 ml Acetonitril. ^{b)}Bestimmung mittels GC und Decan als interner Standard.

Alle oben gezeigten Beispiele zeigen hervorragende Selektivitäten, wobei die Umsätze meist moderat bis gering ausfallen. Der beste Umsatz hinsichtlich der POW-Komplexe mit 67%, wurde mit dem [TBAMM]⁺ Kation (Tab. **12**, Nr. **4**) erreicht. Im Fall der Peroxowolfram-Komplexe wurde ein Umsatz von 27% mit dem [THMG]⁺-Kation (Tab. **12**, Nr. **3**) erreicht.

III.2.4 Einfluss des Guanidiniumkations auf die Epoxidierung von Cyclohexen in Acetonitril

Aufgrund der hierher beschriebenen Ergebnisse im Reaktionsmedium Acetonitril stellt sich die Frage, ob das Guanidinium-Kation selbst katalysierende Aktivität in dieser Epoxidierung aufweist. Es wurden in analoger Durchführung (Abschnitt V.8.3) 10 mol% [THMG][Cl] in den Oxidationen eingesetzt. Dieses Experiment wurde mit Cyclohexen als Testsubstrat durchgeführt und die Ergebnisse mit anderen Katalysatoren und Referenzen verglichen (Tab. 13).

Tab. 13 Katalytische Aktivität des [THMG]⁺-Kations in der Epoxidierung von Cyclohexen ohne Zusatz einer Metallkomponente



Nr.	Kürzel	Katalysator	Bedingungen	Umsatz ^{a)} [%]	Selektivität ^{a)} [%]
1	[THMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀] [LGH-254]		4 mol% Katalysator, 1.3 eq H ₂ O ₂ (30%)	98	95
2	[THMG][Cl]		10 mol% Katalysator, 1.3 eq H ₂ O ₂ (30%)	6	99
3	[THMG][Cl]		10 mol% Katalysator, 1.4 eq <i>tert.</i> -Butyl- hydroperoxid	59	50 ^{b)}
4	-	Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O	4 mol% Katalysator, 1.3 eq H ₂ O ₂ (30%)	0	0
5	-	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	4 mol% Katalysator, 1.3 eq H ₂ O ₂ (30%)	0	0
6	[THMG] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀] [LGH-135]		4 mol% Katalysator, 1.3 eq H ₂ O ₂ (30%)	6	95

^{a)}Bestimmung mittels GC und Decan als interner Standard. Selektivitäten beziehen sich auf das gebildete Epoxid

^{b)}50% Keton und Monoalkohol.

Der Einsatz von 10 mol% [THMG]Cl als Katalysator lieferte mit H₂O₂ einen Umsatz von 6% (Tab. 13, Nr. 2). Beim Einsatz von *tert.*-Butylhydroperoxid als Oxidationsmittel (Tab. 13, Nr. 3), steigt der Umsatz allerdings auf 50%. Zusammenfassend konnte eine geringe aber doch vorhandene katalytische Aktivität des [THMG]⁺-Kations in der Epoxidierung von Cyclohexen mit H₂O₂ nachgewiesen werden.

III.2.5 Epoxidierung von Cycloocten mit [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] als Katalysator in Gegenwart von Polyacrylnitril

Bei den bisher beschriebenen Oxidationsreaktionen mit GIL-Katalysatoren in Acetonitril, handelte es sich um homogene Einphasensysteme, aus denen die Reaktionsprodukte mittels Extraktion gewonnen wurden. Es ist jedoch hervorzuheben, dass in industriellen Anwendungen auf heterogen geführte Prozesse zurückgegriffen wird. Um zu ermitteln, ob das hier gefundene Verfahren auf ein heterogenes System mit einem festen Nitril übertragbar ist, wurde der GIL-Katalysator in Anwesenheit von Polyacrylnitril (PAN) auf seine Aktivität hin überprüft.

In den folgenden Versuchen wurde **[TOMG]₃[PW₁₂O₄₀]** als Katalysator und **[THMG][PF₆]** als Additiv eingesetzt. Als Edukt kam Cycloocten zum Einsatz. Zunächst wurde Polyacrylnitril mit einer Mischung aus **[THMG][PF₆]** und Chloroform versetzt. Daraufhin wurde der Katalysator und Cycloocten hinzugegeben und die Reaktion durch langsame Zugabe von Wasserstoffperoxid (30%) gestartet. Die Reaktionsprodukte wurden durch Waschen der Festphase mit Hexan isoliert und mittels GC analysiert. Die Umsätze in vier aufeinander folgenden Reaktionen sind in Tab. 14 zusammengefasst. Die Festphase wurde an der Ölpumpe getrocknet und in weiteren Reaktionen wieder eingesetzt. Referenzreaktionen ohne Katalysator und ohne **[THMG][PF₆]** wurden gleichermaßen durchgeführt.

Tab. 14 Katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit H₂O₂ in Anwesenheit von Polyacrylnitril^{a)}

	PAN + [TOMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]			
	mit [THMG][PF ₆]		ohne [THMG][PF ₆]	
	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{b)}	Umsatz [%] ^{b)}	Selektivität [%] ^{b)}
Blindreaktion	5%	99	nb	nb
0 [LGH-275/275D] ^{a)}	47	81	44	99
1 [LGH-275C/275F] ^{a)}	60	82	15	99
2 [LGH-275E/275G] ^{a)}	12	99	6	99
3 [LGH-275H/275I] ^{a)}	10	99	nb ^{c)}	nb ^{c)}

^{a)}Bedingungen: 500 mg PAN mit [THMG][PF₆]/CHCl₃ (1:2 ml), 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.125 mmol Decan als interner Standard und 0.02 mmol Katalysator. Reaktion für 24 h bei 55°C. Recycling: Die Festphase wurde an der Ölpumpe getrocknet und im nächsten Zyklus erneut eingesetzt. ^{b)}Bestimmung der Umsätze mittels GC mit Decan als internem Standard. ^{c)}Aufgrund von Substratverlust im Verlauf der Recyclings nicht mehr bestimmt.

Es konnte gezeigt werden, dass der neue Katalysator [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] sowohl in homogener als auch heterogener Reaktionsführung genutzt werden kann. Im direkten Vergleich konnten allerdings die Ergebnisse, welche mit Acetonitril als Lösungsmittel erzielt wurden, mit den hier erprobten Reaktionsbedingungen unter Verwendung von PAN nicht erreicht werden.

III.3 Guanidiniumsalze als Katalysatoren in der Synthese zyklischer Carbonate

III.3.1 Übersicht über Anwendungsmöglichkeiten von CO₂

Durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe, werden Menschen und Umwelt zunehmend durch CO₂-Emissionen belastet. Die Problematik kann nur dadurch gelöst werden, indem entweder die CO₂-Produktion eingeschränkt wird, oder es vor dem Gelangen in die Umwelt abgefangen und in unschädlicher Form gelagert wird.

Nicht nur aus diesem Gesichtspunkt wäre es lohnend, Methoden zur chemischen Umwandlung von CO₂ zu entwickeln. Als billige Basischemikalie,^[57] die nicht giftig und unbrennbar ist, wäre der „Rohstoff“ CO₂ ein idealer Kandidat zur Nutzung in der chemischen Industrie (Abb. **19**). Schon heute wird CO₂ in industriellen Prozessen genutzt, beispielsweise als Phosgen Ersatz in der Herstellung von zyklischen Carbonaten.^[58] Weiterhin wird CO₂ in der Herstellung von Harnstoff und langkettigen Harnstoffderivaten mit Ammoniak bzw. Aminen verwendet.^[59-61]

Die ausgeprägte Reaktionsträgheit von CO₂ in vielen Reaktionen ist schwierig und es bedarf seiner gezielten Aktivierung durch geeignete Katalysatoren und elektronenreiche Moleküle. Zahlreiche Substanzklassen wie Phenole, Alkene, Diene, Epoxide, Alkohole, Ammoniak und Alkylharnstoff wurden hierfür bereits getestet.^[62,63]

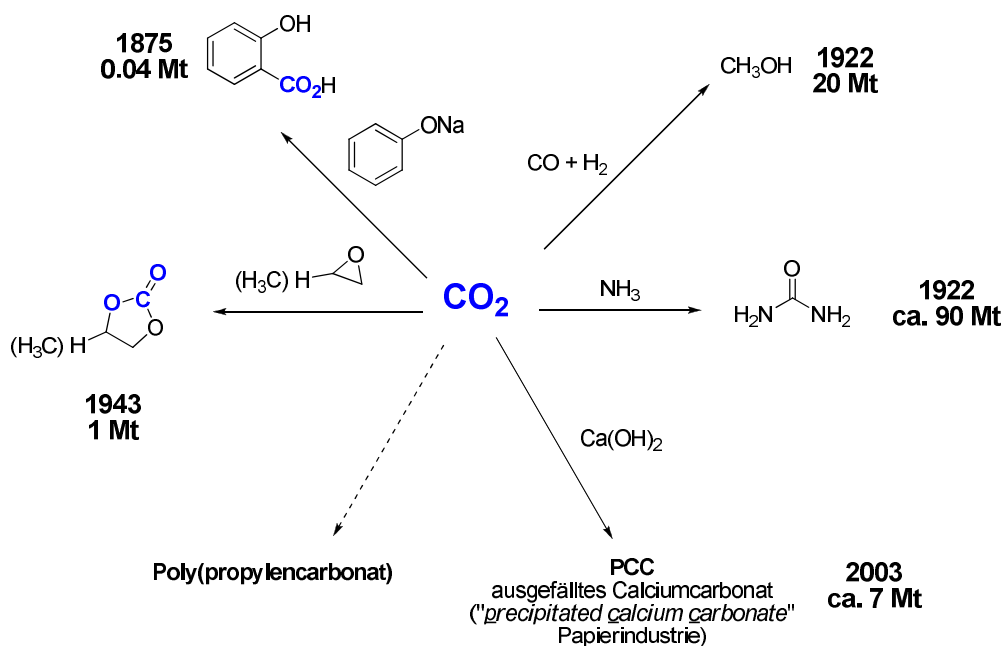


Abb. 19 Beispiele der Anwendungsmöglichkeiten von CO_2 in der chemischen Industrie. Weltumsätze in Megatonnen (Mt). Die Jahreszahlen beschreiben die erstmalige industrielle Nutzung dieses Prozesses.

III.3.2 Übersicht über Herstellung und Anwendung von zyklischen Carbonaten

Ein Teilgebiet der in Abb. 19 aufgeführten Anwendungsmöglichkeiten beruht auf Epoxiden als Substrate zur Herstellung von zyklischen Carbonaten.^[64-67] Diese können als aprotische Lösemittel (für Farben und Beschichtungen), als Elektrolyte für die Herstellung von Lithiumionen Batterien, in der Produktion von Arzneimitteln, Pestiziden und als Monomere für die Kautschukindustrie (Polyester, Polyurethane) genutzt werden.

In Prozessen dieser Art werden Epoxide, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen aktiviert werden auch als „active hydrogen“ bezeichnet, da aufgrund der polarisierten C-O Bindung die Nucleophilie erhöht wird und eine Zyklisierung mit CO_2 bei milden Bedingungen stattfinden kann. Die metallkatalysierte Addition von CO_2 und Epoxiden ist sowohl unter homogener als auch heterogener^[68-70] Reaktionsführung gelungen und erfolgte zum Teil ohne Metallkomponente.^[71] Jedoch beschränken sich die literaturbekannten Beispiele auf anorganische und organische Substanzen als Promotoren und Katalysatoren. So sind Systeme mit Ammonium-, Phosphonium-^[72,73] und organischen Halogeniden,^[74,75] Metallsalzen^[21,76,77] und Metall-Kronenethern^[76] zu finden.

III.3.3 Ionische Flüssigkeiten in der Herstellung zyklischer Carbonate

Von den zahlreichen bekannten ionischen Flüssigkeiten wurden in der Herstellung von zyklischen Carbonaten bislang einzig Imidazoliumsalze als Reaktionsmedien untersucht (thermisch und unter Mikrowellenstrahlung^[78,79]). Ferner ist die Kombination von ionischen Flüssigkeiten, Metallsalzen^[80,81] und auch der Zusatz eines Ammoniumsalzes als Co-Katalysator^[75] literaturbekannt. Des Weiteren wurden Imidazolium-^[82,83] und Pyridiniumsalze^[69,81,82] mit und ohne Zusatz einer Metallkomponente als Katalysatoren für die Herstellung von zyklischen Carbonaten - insbesondere Propylencarbonat - intensiv untersucht.

Guanidiniumsalze wurden als Reaktionsmedium für diese Art der Anwendung bisher nicht beschrieben. Einzig strukturell ähnliches Tetramethylguanidin oder DBU wurden als Basenkomponente bzw. als Katalysator für die Herstellung von zyklischen Carbonaten^[84] verwendet. S. Zhang *et al.* haben einen Katalysator auf Basis von immobilisierten Guanidiniumsalzen in der Herstellung von zyklischen Propylencarbonat vorgestellt (Abb. 20). Hier reagiert Propylenoxid mit CO₂ katalysiert durch [PBGSi]Cl (*N,N*-Dibutyl,*N',N'*-dibutyl,*N''*-butyl,*N''*-butylhydroxysilyl guanidiniumchlorid) zum zyklischen Carbonat mit 100 % Ausbeute und 99 % Selektivität.^[85]

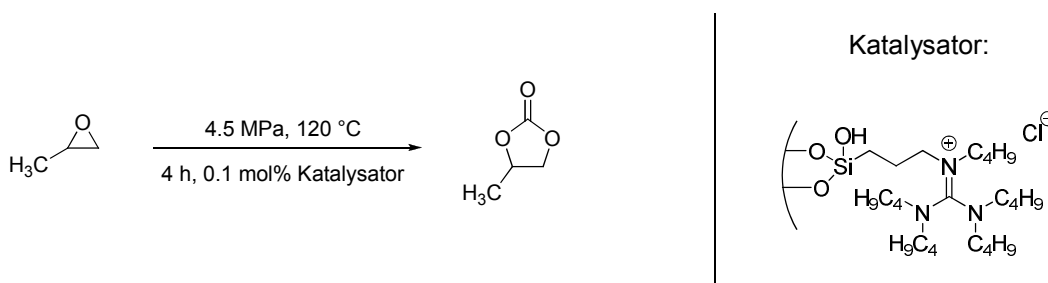


Abb. 20 Verwendung von Guanidiniumsalzen als Katalysatoren zur Darstellung von Propylencarbonat.^[85]

Im den folgenden Abschnitten werden die Arbeiten zur Herstellung zyklischer Carbonate durch Zusatz von GILs **ohne** zusätzliche Metallkatalysatoren vorgestellt. Es wurden unterschiedliche Reaktionsbedingungen, wie Konzentrationen und Temperaturen gewählt, sowie der Einfluss des Anions der GILs untersucht. Referenzreaktionen in Imidazolium- und Pyridiniumhalogeniden wurden durchgeführt, um den potentiellen katalytischen Einfluss der GILs zu belegen.

III.3.4 Herstellung von zyklischen Carbonaten katalysiert mit hexaalkylierten Guanidiniumhalogeniden

Abb. 21 zeigt den Versuchsaufbau für die Herstellung zyklischer Carbonate mit CO₂ unter Zusatz von hexaalkylierten Guanidiniumhalogeniden. Abgebildet sind Autoklaven mit Swagelock-Fittings (70 ml, max. 250°C und 200 bar), welche im Forschungszentrum Karlsruhe entwickelt und gebaut wurden. Weiterhin sind die Datenerfassung und die Steuereinheit abgebildet. Die Apparaturen sind mit Sensoren zur *in situ* Bestimmung von Druck und Temperatur ausgestattet, welche mittels eines Computerprogramms gespeichert und ausgewertet werden können.



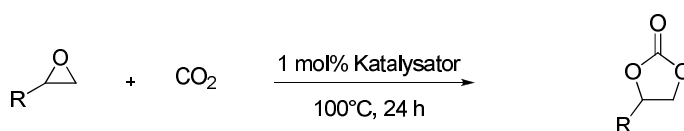
Abb. 21 Autoklaven mit Swagelock-Fittings (links, max. 250°C und 200 bar) mit Datenerfassung und Steuereinheit (rechts).

Für jedes Experiment wurden je 0.2 mol der Edukte Styroloxid (SO), Propenoxid (PO) oder Cyclohexenoxid (CHO) und die jeweiligen GILs (Tab. 15) im Autoklaven vorgelegt und unter Druck mit 0.5 mol CO₂ versetzt. GILs, Edukte und CO₂ wurden im stöchiometrischen Verhältnis von (1:100:250) eingesetzt. Anschließend wurden die Reaktionsansätze für 24 h auf 100°C erhitzt. Die Autoklaven wurden abgekühlt und die gebildeten Feststoffe konnten isoliert werden. Da die GILs über Extraktion nicht vollständig von den zyklischen Carbonaten getrennt werden konnten, erfolgten die Umsatzbestimmungen mittels NMR (Tab. 16).

Tab. 15 Zusammenfassung der GILs


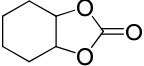

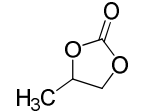
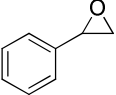
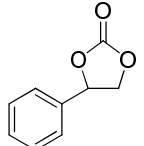

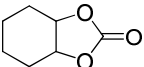
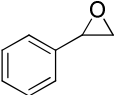
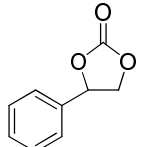

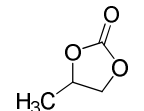

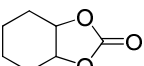
[EPBHG][I] ^{a)}	[EPBHG][Br] ^{a)}	[EPPMG][I] ^{a)}	[THMG][Cl] ^{b)}

^{a)}Anhang, ^{b)}Herstellung siehe Experimenteller Teil.



Tab. 16 Ergebnisse der Synthese von zyklischen Carbonaten aus Epoxiden mit hexaalkylierten GILs als Katalysator (R = organischer Rest)

Nr.	Edukt	Katalysator ^{a)}	Produkt	Produkt [g]	Umsatz ^{b)} [%]
VDD55		[EPBHG][I]		26.2	100
VDD56		[EPBHG][I]		23.0	100
VDD57		[EPBHG][I]		25.7	68
VDD58		[EPBPG][Br]		28.2	100
VDD59		[EPBPG][Br]		29.4	100

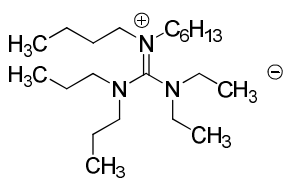
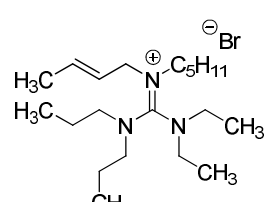
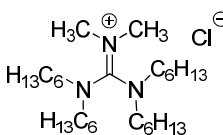
VDD60		[EPBPG][Br]		27.4	81
VDD61		[EPPMG][I]		32.2	100
VDD62		[EPPMG][I]		27.0	100
VDD63		[EPPMG][I]		27.6	87
VDD64		[THMG][Cl]		21.1	100
VDD65		[THMG][Cl]		27.1	100
VDD66		[THMG][Cl]		24.6	73

^{a)}1.0 mol% Katalysator, ^{b)}Umsatz mittels NMR bestimmt.

Die in Tab. **16** aufgeführten Ergebnisse belegen die katalytische Aktivität der verwendeten Guanidiniumsalze für die Additionsreaktion von CO₂ an einfache Epoxide. Alle verwendeten GILs sind hexaalkyliert und unterscheiden sich hauptsächlich in dem Halogenid-Anion.

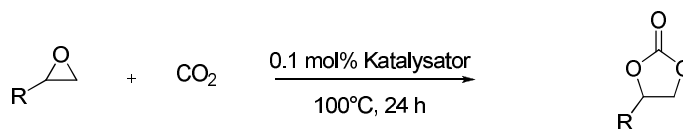
In weiterführenden Experimenten, wurde die Katalysatormenge von 1.0 mol% auf 0.1 mol% herabgesetzt. Die dazugehörigen Ergebnisse sind in Tab. **18** zusammengefasst. Demnach wurden je 0.2 mol Styroloxid (SO), Propenoxid (PO) oder Cyclohexenoxid (CHO) und die jeweiligen GILs (Tab. **17**) im Autoklaven vorgelegt und unter Druck mit 0.5 mol CO₂ versetzt. GILs, Edukte und CO₂ wurden im stöchiometrischen Verhältnis von (1:1000:2500) eingesetzt. Die Autoklaven wurden anschließend abgekühlt und die gebildeten Produkte wurden isoliert. Die Umsatzbestimmungen erfolgten auch hier mittels NMR-Spektroskopie.

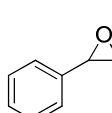
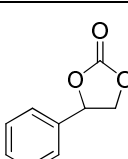
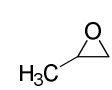
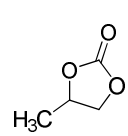
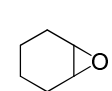
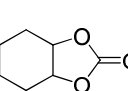
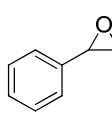
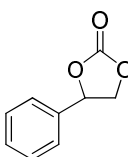
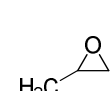
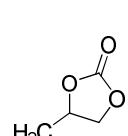
Tab. 17 Zusammenfassung der hexaalkylierten GILs


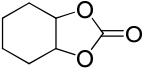

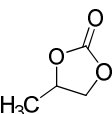
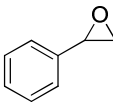
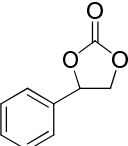

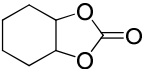
[EPBHG][I] ^{a)}	[EPBPG][Br] ^{a)}	[THMG][Cl] ^{b)}
		

^{a)}Anhang, ^{b)}Herstellung siehe Experimentellen Teil [II-07LGH-117].

Tab. 18 Ergebnisse der Synthese von zyklischen Carbonaten mit hexaalkylierten GILs (R = organischer Rest)



Nr.	Edukt	Katalysator ^{a)}	Produkt	Produkt [g]	Umsatz ^{b)} [%]
VDD68		[EPBHG][I]		27.2	95
VDD69		[EPBHG][I]		19.6	50
VDD70		[EPBHG][I]		20.5	50
VDD71		[EPBHG][Br]		20.0	53
VDD72		[EPBHG][Br]		19.5	47

VDD73		[EPBHG][Br]		19.8	50
VDD74		[THMG][Cl]		29.4	34
VDD75		[THMG][Cl]		17.7	46
VDD76		[THMG][Cl]		20.6	50

^{a)}0.1 mol% Katalysator, ^{b)}Umsatz mittels NMR bestimmt.

Aus den Ergebnissen in Tab. **18** geht hervor, dass die Guanidiniumkationen sich entscheidend auf die Aktivierung des Epoxids auswirken. Unter Miteinbeziehung der Ergebnisse aus Tab. **16** (1.0 mol% Katalysator), lässt sich hinsichtlich des Gegenions folgende Aktivitätsreihe aufstellen:

Iodide > Bromide > Chloride

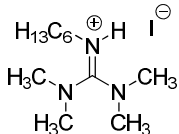
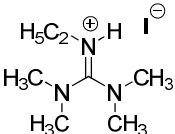
Die Reaktivität hinsichtlich der Epoxide nimmt in folgender Reihe ab:

Styroxid > Cyclohexenoxid ≥ Propenoxid

III.3.5 Herstellung von zyklischen Carbonaten in Anwesenheit von CO₂ und pentaalkylierten Guanidiniumiodiden

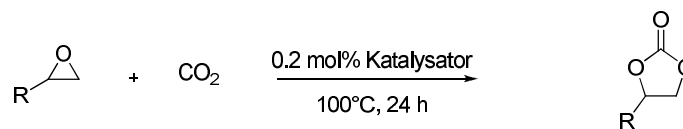
Im Folgenden wurde die Untersuchung der katalytischen Aktivität von Guanidiniumsalzen in der Synthese von zyklischen Carbonaten auf pentaalkylierte GILs ausgeweitet. Hinsichtlich des Anions wurde hier auf Iodide fokussiert, da mit diesen die besten Ergebnisse erzielt wurden. Die Katalysatormenge wurde auf einen optimalen Wert von 0.2 mol% angepasst. Dem folgend wurden für jedes Experiment je 0.2 mol der Edukte Styroloxid (SO), Propenoxid (PO) oder Cyclohexenoxid (CHO) und die pentaalkylierten Guanidiniumiodide (Tab. 19) im Autoklaven vorgelegt und unter Druck mit 0.5 mol CO₂ versetzt. GILs, Edukte und CO₂ wurden im stöchiometrischen Verhältnis von (1:500:1250) eingesetzt. Anschließend wurden die Reaktionsgemische für 24 h auf 100°C erhitzt. Die Autoklaven wurden abgekühlt und die gebildeten Feststoffe konnten isoliert und gewogen werden. Auch hier erfolgten die Umsatzbestimmungen mittels NMR-Spektroskopie. Die daraus ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 20 zusammengefasst.

Tab. 19 Zusammenfassung der eingesetzten Katalysatoren

[TMHGH][I]^{a)}	[TMEGH][I]^{a)}
	

^{a)}Herstellung von GILs siehe Experimentellen Teil ([III-08-LGH-219A] und [III-08-LGH-230]).

Tab. 20 Zusammenfassung der Ergebnisse in der Synthese von zyklischen Carbonaten mit pentaalkylierten GILs (R = organischer Rest)



Nr.	Edukt	Katalysator ^{a)}	Produkt	Produkt [g]	Umsatz ^{b)} [%]
VDD85		[TMEGH][I]		25.4	91
VDD86		[TMEGH][I]		26.0	92
VDD87		[TMHGH][I]		26.9	92
VDD88		[TMHGH][I]		29.1	89

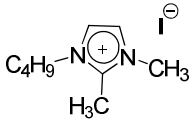
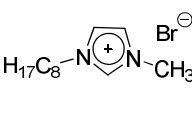
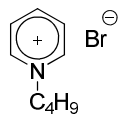
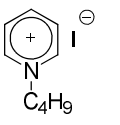
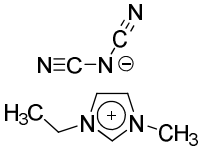
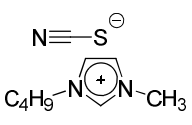
^{a)}0.2 mol% Katalysator, ^{b)}Umsatz mittels NMR bestimmt.

Aus den Daten von Tab. 20 lässt sich entnehmen, dass pentaalkylierte Guanidiniumiodide schon mit 0.2 mol% Katalysator sehr gute Umsätze liefern. Propenoxid und Styroloxid, welche in Experimenten mit hexaalkylierten GILs nur moderat umgesetzt wurden, lassen sich unter diesen Bedingungen mit hohen Ausbeuten in zyklische Carbonate überführen.

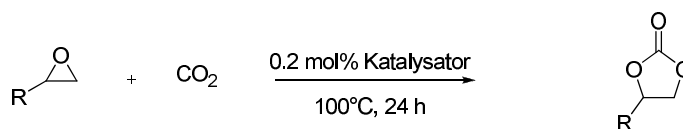
Zum Zweck der Vergleichbarkeit mit in der Literatur beschriebenen Ionischen Flüssigkeiten, wurden die Zyklisierungsreaktionen unter Verwendung von Imidazoliumsalzen und Pyridiniumsalzen wiederholt. Die Reaktionsbedingungen wurden dabei exakt wie im Fall der pentaalkylierten GILs gewählt (Tab. 19, 20). Als

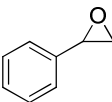
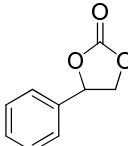

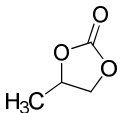
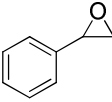
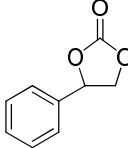

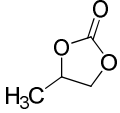
Ionische Flüssigkeiten kamen 1*N*-Octyl,3*N*-methylimidazoliumbromid **[OMIM][Br]**, 1*N*Butyl-2*N*-methyl-3*N*-methyl-imidazoliumiodid **[BMMIM][I]**, Butylpyridiniumiodid **[BPy][I]** und Butylpyridiniumbromid **[BPy][Br]** (Tab. 21) zum Einsatz. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 22 zusammengefasst.

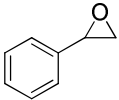
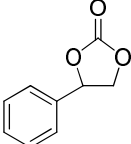

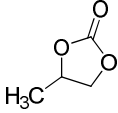
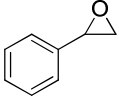
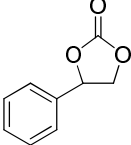

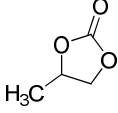

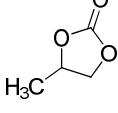

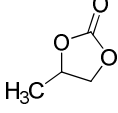
Tab. 21 Zusammenfassung der eingesetzten Salze als Katalysatoren

[BMMIM][I]	[OMIM][Br]	[BPy][Br]	[BPy][I]	[EMIM][NCN₂]	[BMIM][SCN]
					

Tab. 22 Ergebnisse der Addition von Epoxiden mit CO₂ mit kommerziell erhältlichen Salzen als Katalysatoren (R = organischer Rest)



Nr.	Edukt	Katalysator	Produkt Struktur	Produkt [g]	Umsatz^{a)} [%]
VDD89		[BMMIM][I]		28.7	94
VDD90		[BMMIM][I]		25.9	81
VDD91		[OMIM][Br]		25.8	49
VDD92		[OMIM][Br]		18.1	42

VDD95		[BPy][I]		19.0	95
VDD96		[BPy][I]		22.6	68
VDD97		[BPy][Br]		22.9	43
VDD98		[BPy][Br]		17.6	44
VDD124		[EMIM][NCN₂]		0	0
VDD125		[BMIM][SCN]		0	0

^{a)}Umsatz mittels NMR bestimmt.

Aus den Ergebnissen in Tab. **22** ist ersichtlich, dass pentaalkylierte GILs (Tab. **19**), **[BMMIM][I]** und **[BPy][I]** vergleichbare Umsätze liefern. In Zyklisierungsreaktionen mit CO₂ und Propenoxid, weisen die pentaalkylierten Guanidiniumiodide **[TMEGH][I]** und **[TMHGH][I]** bessere Ergebnisse als **[BMMIM][I]** und **[BPy][I]** auf. In **[EMIM][NCN₂]** und **[BMIM][SCN]** hat keine Reaktion stattgefunden, was auf die Wichtigkeit der Halogenid-Anionen in dieser Additionsreaktion hindeutet.

III.3.6 Kinetik und Temperaturabhängigkeit der Additionsreaktion von Propenoxid mit CO₂ und [TMEGH][I] als Katalysator

Um einen Überblick über die Geschwindigkeit dieser Additionsreaktionen zu gewinnen wurden kinetische Untersuchungen durchgeführt. Hierfür wurde die Reaktionen mit pentaalkyliertem Guanidiniumsalz [TMEGH][I] und Propenoxid als Edukt ausgewählt (Abb. 22).

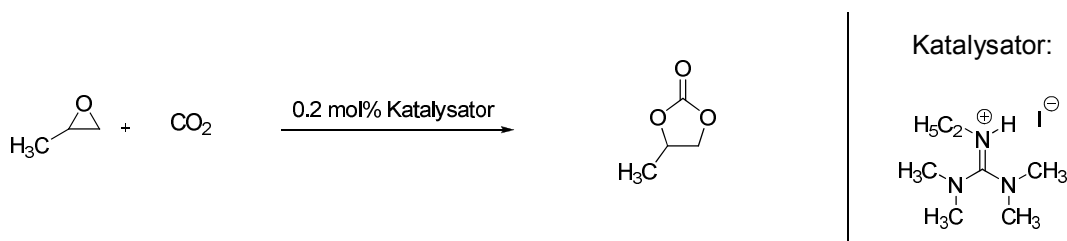


Abb. 22 Herstellung von Propylencarbonat mit 0.2 mol% pentaalkyliertem GIL-Katalysator.

Es wurde in vier Autoklaven jeweils 0.2 mol Propenoxid und 0.2 mol% [TMEGH][I] vorgelegt und anschließend unter Druck mit 0.5 mol CO₂ zugegeben. Die Reaktionen wurden durch Erhitzen auf 100°C gestartet und nach zwei, vier bzw. sechs Stunden durch Abkühlen gestoppt. Anschließend wurden die Umsätze mittels NMR-Spektroskopie bestimmt und die Ergebnisse sind im nachfolgenden Diagramm zeitabhängig aufgetragen (Abb. 23).

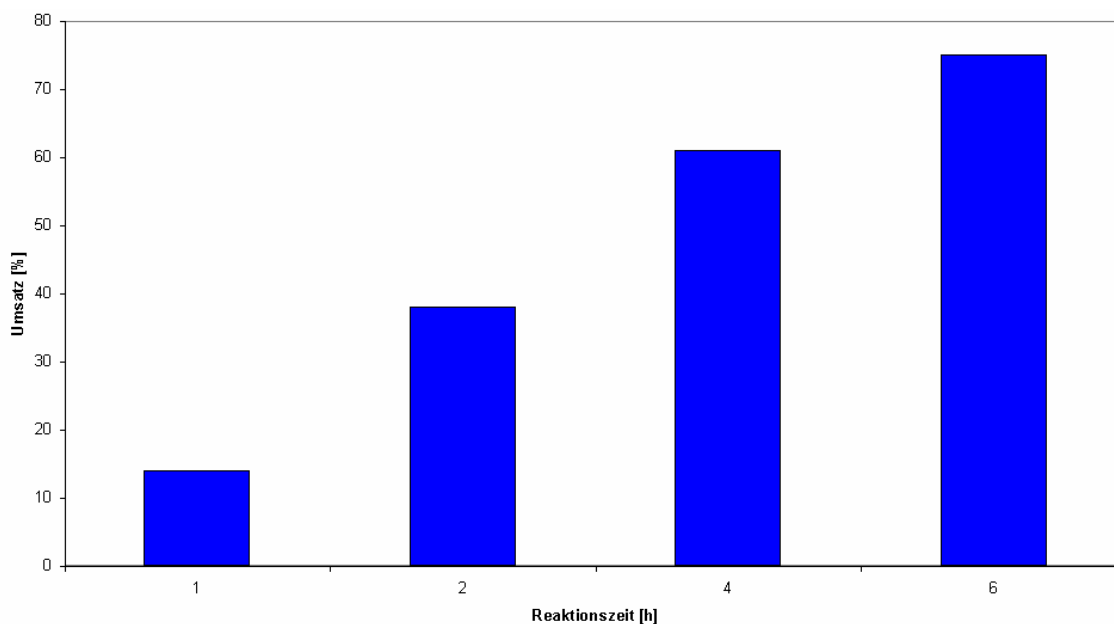


Abb. 23 Kinetik der Bildung von Propylencarbonat aus Propenoxid mit CO₂ und 0.2 mol% [TMEGH][I] als Katalysator.

Der Reaktionsverlauf zeigt, dass nach fünf Stunden über 70% des Propylencarbonats gebildet wurden. Eine Reaktionsdauer von acht Stunden erscheint somit für weitere Versuche ausreichend.

In weiteren Experimenten wurde die Reaktionstemperatur variiert. Die Vorgehensweise entspricht dem vorherigen Abschnitt, mit dem Unterschied, dass für alle Ansätze acht Stunden Reaktionszeit gewählt wurden. Die Temperaturen der Autoklaven wurden auf 60, 80, 100 und 120°C eingestellt. Im Anschluss an die Reaktionen wurden die Umsätze mittels NMR bestimmt und die Ergebnisse sind im folgenden Diagramm gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 24).

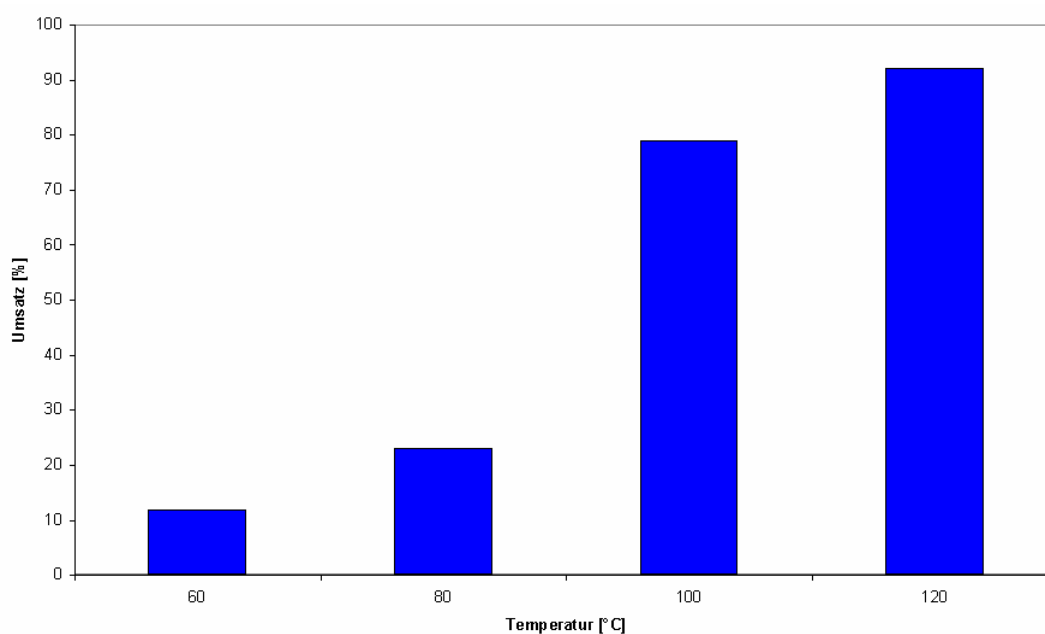


Abb. 24 Temperaturabhängigkeit in der Bildung von Propylencarbonat aus Propenoxid mit CO₂ und 0.2 mol% [TMEGH][I] als Katalysator.

Die Messung ergab für die Reaktionsdauer von acht Stunden einen optimalen Temperaturbereich von 100-120°C. Dabei wurden Umsätze an Propenoxid zwischen 79% und 92% erhalten.

III.3.7 Diskussion der Ergebnisse in der Synthese zyklischer Carbonate mit GILs als Katalysatoren

Die Versuche zur Synthese zyklischer Carbonate durch Addition von CO₂ an Epoxide haben gezeigt, dass Guanidiniumsalze hierfür effektive Katalysatoren darstellen. Als Modellverbindungen wurden Styroloxid, Propenoxid und Cyclohexenoxid verwendet. Dabei kamen hexaalkylierte und pentaalkylierte Guanidiniumhalogenide als Katalysatoren in Mengen von 1.0 mol%, 0.1 mol% und 0.2 mol% zum Einsatz. Zudem wurden Reaktionsparameter wie Temperatur und Zeit optimiert. Insgesamt konnten mit pentaalkylierten GILs Umsätze >90% in den Reaktionen mit Styroloxid und Propenoxid erreicht werden.

Darüber hinaus wurde die Aktivität der GILs mit literaturbekannten Ionischen Flüssigkeiten wie Imidazoliumiodiden, Imidazoliumbromiden, Pyridiniumiodiden und Pyridiniumbromiden verglichen. Folgende Aktivitätsreihe konnte aufgestellt werden:

Pentaalkylierte Guanidiniumiodide ≥ hexaalkylierte Guanidiniumhalogenide ≥ Imidazoliumhalogenide > Pyridiniumhalogenide.

Es hat sich herausgestellt, dass das Anion der GIL einen entscheidenden Einfluss auf die katalytische Wirkung ausübt. Iodide zeigten hierbei die besten Ergebnisse. In weiteren, hier nicht näher beschriebenen Referenzexperimenten, wurden Ionische Flüssigkeiten mit anderen Gegenionen wie Thiocyanaten oder Dicyanimiden getestet, welche allerdings keine nennenswerte Produktbildung lieferten.

Im Folgenden wird ein Mechanismus vorgeschlagen, welcher die Katalyse durch GIL Halogenide und den Anioneneinfluss erklären könnte. Die Reaktionsschritte könnten ähnlich zu einem von H. Kim *et al.* im Jahr 2003^[81,86] veröffentlichten Mechanismus ablaufen (Abb. 25). Dem zufolge polarisiert zunächst das Guanidiniumkation den Epoxidsauerstoff. Die partielle positive Ladung, die dabei am Methylenkohlenstoff auftritt, wird durch das Guanidiniumanion stabilisiert. Anschließend greift der Epoxidsauerstoff den CO₂ Kohlenstoff an und bildet das offene Carbonat. Im letzten Schritt wird das Halogenid im Verlauf der Zyklisierung verdrängt und man erhält das Reaktionsprodukt. Das Iodid stellt durch seinen großen Ionenradius und leichte Polarisierbarkeit eine bessere Abgangsgruppe dar, als ein Bromid oder Chlorid und

ist somit in der Katalyse wirksamer. Die Stabilisierung der positiven Ladung scheint unabhängig von der Ionen­größe.

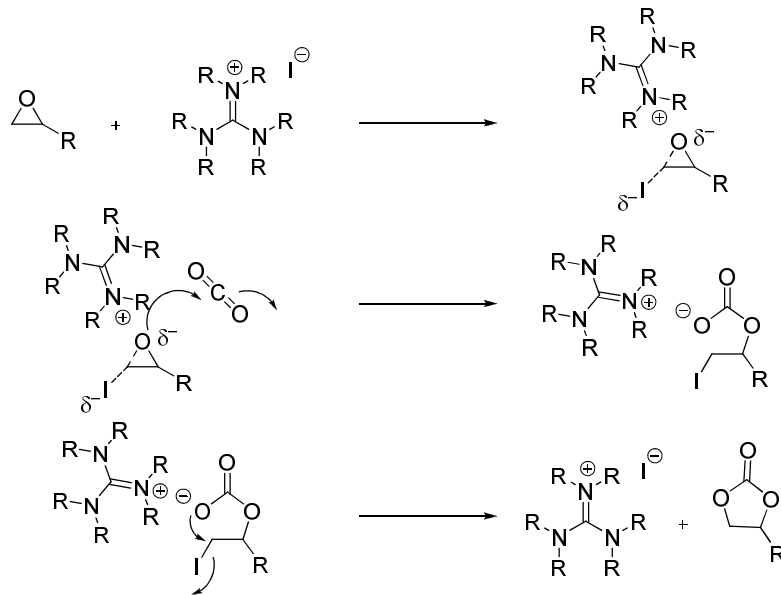


Abb. 25 Vorgeschlagener Mechanismus zur katalytischen Wirkung von Guanidiniumiodiden in der Additionsreaktion von CO₂ mit Epoxiden analog zu den von Kim *et al.*, (R = organischer Rest)^[81,86]

III.4 Guanidiniumsalze als Beschleuniger in der Epoxidharzhärtung

Epoxidharze sind duroplastische Kunststoffe, die eine hohe Festigkeit im ausgehärteten Zustand aufweisen. Aufgrund ihrer besonderen Beständigkeit gegenüber Hitze und Chemikalien, finden sie breite industrielle Anwendung z.B. in Oberflächenbeschichtungen („Coatings“), Faserverbundwerkstoffen oder Klebstoffen.

Die Untersuchungen über Guanidiniumsalze als Beschleuniger in der Härtung von Epoxidharzen durch Säureanhydride oder Diamine sind im Folgenden zusammengefasst.

III.4.1 Guanidiniumsalze als Beschleuniger der Anhydridhärtung

In den Versuchen zur Anhydridhärtung wurde der monomere Ausgangsstoff **DGEBA** (Diglycidylether des Bisphenols A) mit **MHHPSA** (4-Methylcyclohexan-1,2-dicarbonsäureanhydrid) als Härter verwendet (Abb. 26). Als Beschleuniger kamen verschiedene pentaalkylierte und hexaalkylierte Guanidiniumsalze (Tab. 23) zum Einsatz.

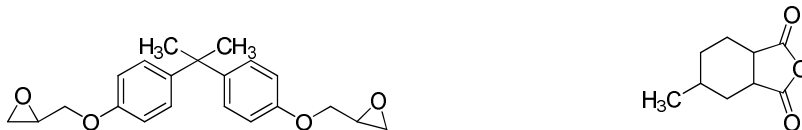
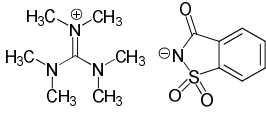
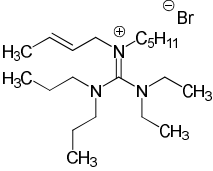
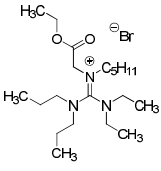
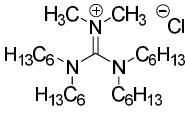
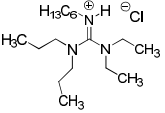
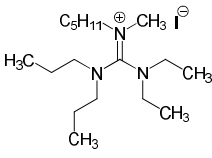
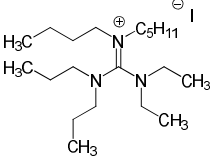
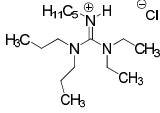
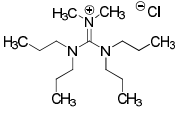


Abb. 26 Diglycidylether von Bisphenol A (DGEBA, links), Methylhexahydrophthalsäureanhydrid (MHHPSA, rechts).

Tab. 23 Strukturen der in der Anhydridhärtung eingesetzten Guanidiniumsalze

[TMMG][Sacc] ^{a)}	[EPBPG][Br] ^{a)}	[EPEPG][Br] ^{a)}	[THMG][Cl] ^{b)}	[EPHGH][Cl] ^{b)}
				
[EPPMG][I] ^{a)}	[EPBPG][I] ^{a)}	[EPPGH][Cl] ^{b)}	[TPMG][Cl] ^{b)}	
				

^{a)}Anhang, ^{b)}siehe Experimenteller Teil.

Für die Formulierungen wurden Mischungen mit einer molaren Zusammensetzung von 1:0.9 Epoxid zu Anhydrid und 1 Gew.-% Beschleuniger bezogen auf das Harz angesetzt. Die Harze wurden in Aluminiumschälchen für zwei Stunden bei 90°C und vier Stunden bei 150°C im Trockenschrank gehärtet (Anhang).

Die Härtung der Harze wurde mittels der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) untersucht. Anhand von DSC-Energien (ΔH) konnten die Beschleunigersysteme untereinander verglichen werden. Die Ergebnisse, die mit einer Auswahl an Beschleunigern gewonnen wurden, sind in Tab. 24 zusammengestellt. Hinsichtlich des Anions zeigen Halogenide und Saccharinat eine deutliche Beschleunigung verglichen mit der Blindreaktion ohne GIL-Zusatz. Ein Unterschied in der Beschleunigung zwischen pentaalkylierten und hexaalkylierten Guanidiniumsalzen konnte nicht festgestellt werden.

Tab. 24 Ergebnisse für die Beschleunigung der Anhydridhärtung von Epoxidharzen

Beschleuniger	DSC-Daten			
	T _o [°C]	T _{max} [°C]	ΔH [Jg ⁻¹]	T _g [°C]
ohne GIL	325	355	179	-
[EPBPG][Br]	129	159	325	147
[EPEPG][Br]	135	167	315	149
[THMG][Cl]	133	169	348	156
[EPPMG][I]	134	160	348	147
[EPBPG][I]	137	159	337	150
[TMMG][Sacc]	115	175	294	152

In den DSC-Kurven liegt das Peakmaximum (T_{max}) der Formulierung ohne Beschleuniger bei 355°C. Durch die Verwendung von Guanidiniumsalzen wurde das Peakmaximum zu deutlich tieferen Temperaturen verschoben. Durch Zusatz von [EPBPG][Br], [EPEPG][Br], [THMG][Cl], [EPPMG][I], [EPBPG][I] oder [TMMG][Sacc] in die Formulierungen lagen die T_{max} zwischen 159 und 175°C und es wurden Reaktionsenthalpien zwischen 294 und 348 Jg⁻¹ gemessen. Diese deutet auf hohe Vernetzungsgrade hin, so dass sich diese Verbindungen als Beschleuniger für die Anhydridhärtung von Epoxidharzen eignen. In allen Fällen konnten transparente und nur wenig verfärbte Platten angefertigt werden, und es wurden Glasübergangstemperaturen um 150°C bestimmt.

Der Mechanismus entspricht einer Polyaddition, wobei vermutlich durch Thermolyse an der N''-Position des Guanidiniumsalzes eine Abspaltung der Alkylgruppe stattfinden kann. Das freigesetzte Guanidin kann nun als Lewisbase das Anhydrid angreifen und somit die Reaktion einleiten. Es bildet sich ein hochreaktives Zwitterion, welches das Epoxid nukleophil öffnet. Das geöffnete Epoxid greift ein zweites Anhydridmolekül an und setzt somit die Polyaddition fort (Abb. 27).

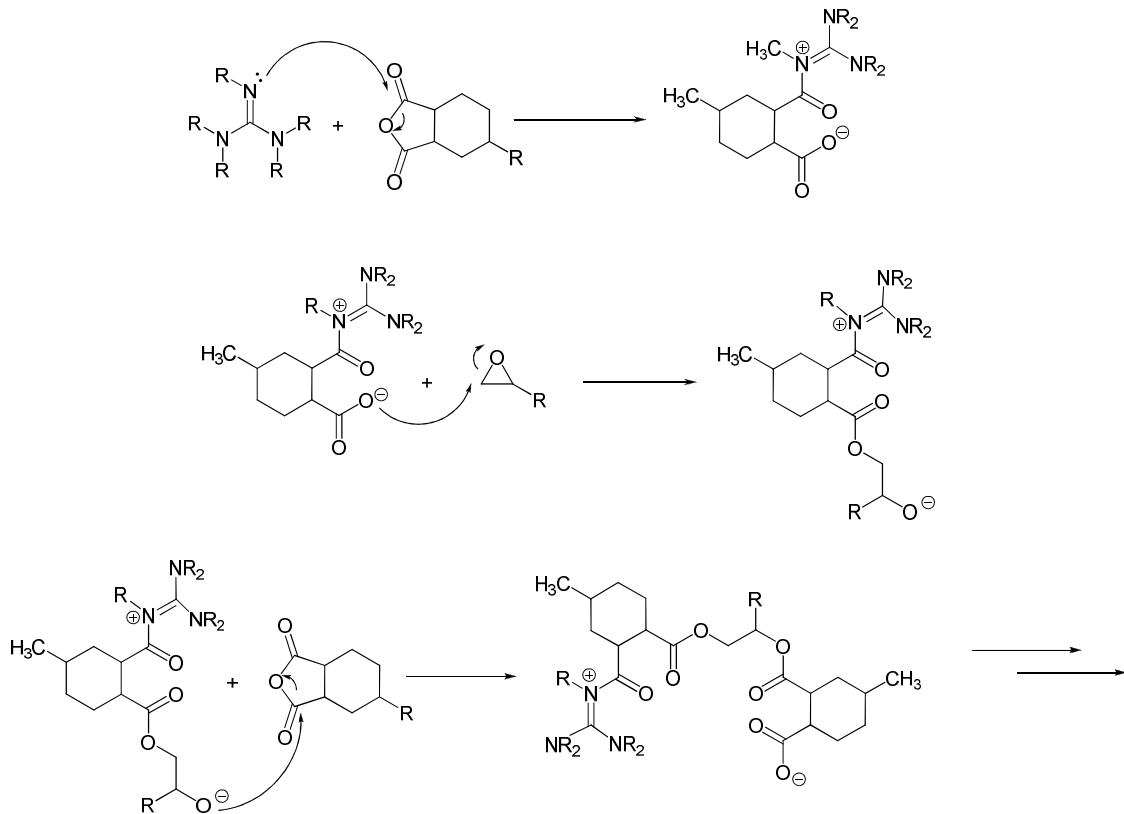


Abb. 27 Möglicher Mechanismus der Anhydridhärtung eines Epoxidharzes mit MHHPSA und Guanidiniumsalzen als Beschleuniger (R = organischer Rest).

III.4.2 Guanidiniumsalze als Beschleuniger für die Epoxidhärtung mit Diaminen

Primäre und sekundäre Amine zählen zu den am weitesten verbreiteten Zusatz-Reagenzien für die Härtung von Epoxidharzen, wobei die primären Amine deutlich reaktiver sind.^[87]

Für die Aminhärtung ist nachfolgender Polyadditions-Mechanismus allgemein akzeptiert. Durch den nukleophilen Angriff des primären Amins an einen Oxiranring wird die Reaktion eingeleitet (Abb. 28). Es entstehen ein sekundärer Alkohol und ein sekundäres Amin. Letzteres wiederum greift das nächste Oxiran nukleophil an, wodurch ein tertiäres Amin und eine weitere Alkoholgruppe gebildet werden.

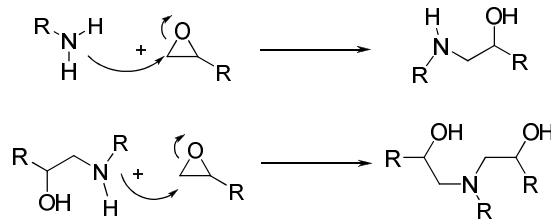


Abb. 28 Mechanismus für die Amin-Härtung von Epoxidharzen.^[87]

Die gebildeten Hydroxylgruppen sind für die Beschleunigung der Härtung verantwortlich, da diese durch Wasserstoffbrücken zu den Epoxiden, deren Elektrophilie erhöhen und somit zur Erleichterung des aminischen Angriffs beitragen. Im Allgemeinen nimmt die Reaktivität von Aminen mit aromatischen Glycidylethern (wie bei **DGEBA**) in folgender Reihenfolge ab:

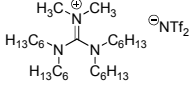
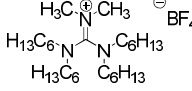
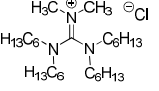
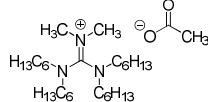
aliphatische Amine > cycloaliphatische Amine > aromatische Amine.

Um die Härtung der Harze mit Guanidiniumsalz-Beschleunigern qualitativ miteinander zu vergleichen, wurden die relativen Viskositätsverläufe der Formulierungen bei 80°C mit Hilfe eines Geltimer-Messgerätes aufgenommen. Die Änderung der relativen Viskosität als Funktion der Zeit gibt dabei Aufschluss über die Geschwindigkeit der Härtung. Dabei wurden Harz und Härter (Zusammensetzung in Tab. 25) mit fünf Gewichtsprozent des Beschleunigers in einem Reagenzglas bei 80°C gerührt. Nach Einführung der Sonde des Geltimer-Gerätes in das Reagenzglas wurde die relative Viskosität durch Rotation der Sonde zeitabhängig bestimmt.

Tab. 25 Komponenten für die Formulierungen zur Epoxidharzhärtung durch Diamine

Harz		Härter (Laromin, PI)	
85%	15%	30%	70%
(DGEBA)	Verdünner	Isophorondiamin (IPDA)	PEA D230

Im ersten Anlauf wurden Tetrahexyldimethylguanidiniumsalze [THMG][X] mit variierenden Anionen als Beschleuniger eingesetzt. Die Viskositätsverläufe sind in Abb. 29 zusammengefasst.

LG158	LG157	LG214	LG218A	Blindversuch
[THMG][NTf ₂]	[THMG][BF ₄]	[THMG][Cl]	[THMG][Ac]	
16.5 min	16.3 min	20.5 min	22.5 min	22.5 min
				ohne GIL

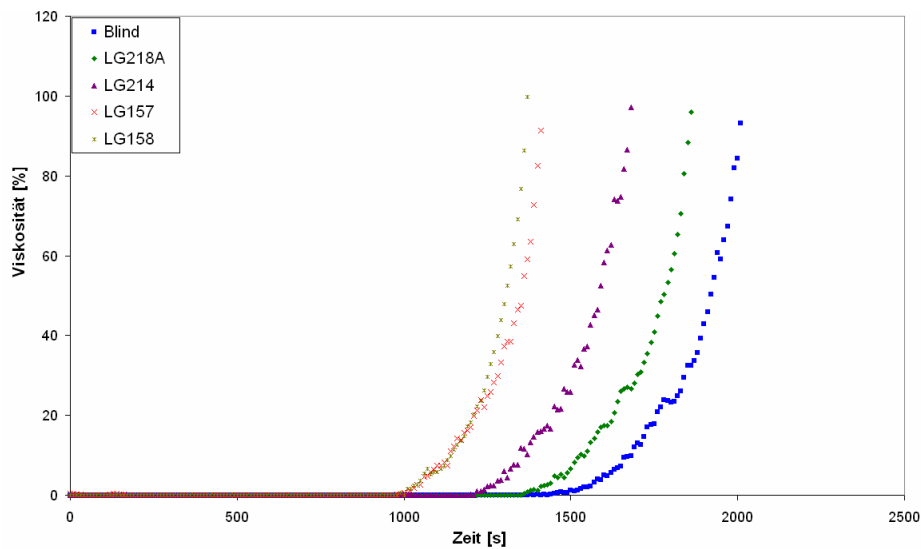
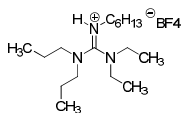
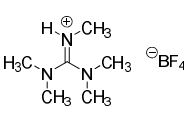
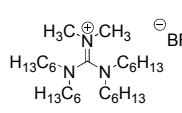
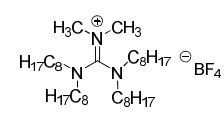
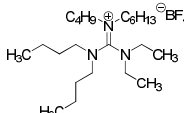
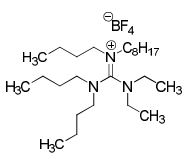


Abb. 29 Variation der Anionen von Tetrahexyldimethylguanidiniumsalzen (5%) als Beschleuniger für die Epoxidharzsysteme im Geltimer bei 80°C.

Die Anionen wirken sich demnach entscheidend auf die Zeit aus, die zur Härtung benötigt wird. Im direkten Vergleich lässt sich eine Abnahme der Geschwindigkeit in folgender Reihenfolge feststellen:



Mit Hilfe dieser Vorgehensweise wurde daraufhin der Einfluss der Guanidinium-Kationen untersucht. Im nachfolgenden Beispiel wurden penta- und hexaalkylierte Salze mit Tetrafluorborat als Gegenion eingesetzt (Abb. 30)

LG69	LG216	LG157	LGH208	LG11
[EPHGH][BF ₄]	[TMMGH][BF ₄]	[THMG][BF ₄]	[TOMG][BF ₄]	[EBPHG][BF ₄]
9.8 min	15.0 min	16.3 min	20.2 min	21.3 min
				
LG12	Blindversuch			
[EBBOG][BF ₄]				
23.3 min	22.5			
	ohne GIL			

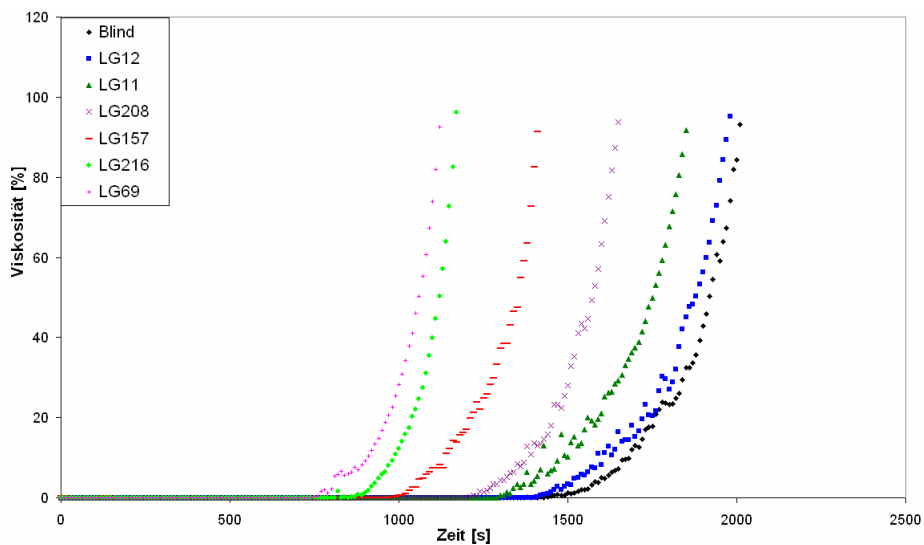
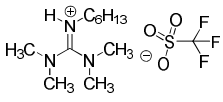
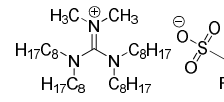
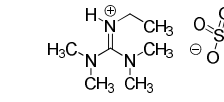


Abb. 30 Variation der Kationen von BF₄-Guanidiniumsalzen (5%) und deren Einfluss auf die Beschleunigung bei Aminhärtung im Geltimer bei 80°C.

Analog zum vorhergehenden Beispiel wurden auch penta- und hexaalkylierte Guanidiniumsalze mit dem Trifluormethansulfonat Anion untereinander verglichen (Abb. 31).

LG289A	LG222B	LG291A	Blindversuch
[TMHGH][OTf]	[THMG][OTf]	[TMEGH][OTf]	
15.3 min	16.2 min	16.5 min	22.5 min
			ohne GIL

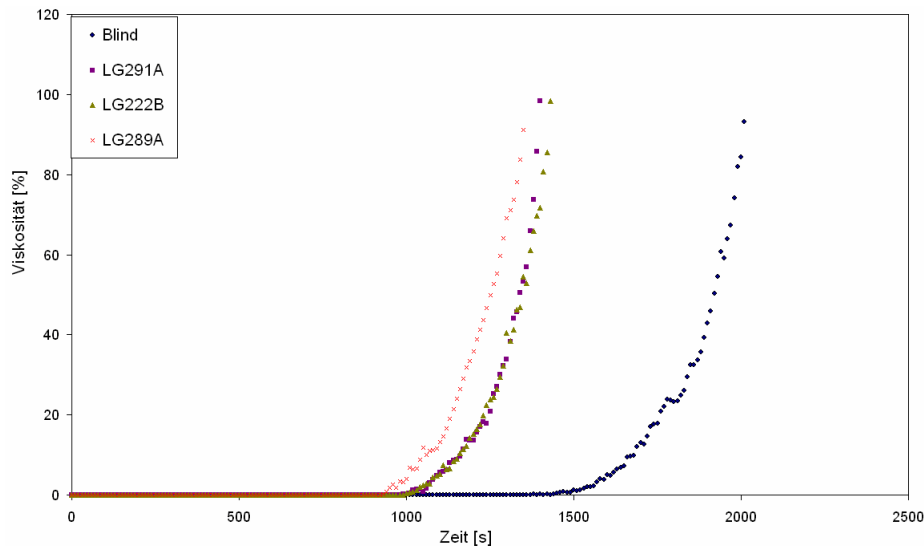


Abb. 31 Variation der Kationen von TfO⁻-Guanidiniumsalzen (5%) in der Aminhärtung.

Das pentaalkylierte Guanidiniumsalz **LG69** mit BF₄⁻ (Abb. 30) als Gegenion weist die höchste Beschleunigung auf, mit einer Zeitverkürzung von 12.7 Minuten verglichen mit der Formulierung ohne Beschleuniger (22.5 Minuten bis zum Einsetzen der Härtung des Epoxidharzes). Interessanterweise beschleunigen alle Sulfonate (Abb. 31) in einem ähnlichen Zeitfenster von 15-16 Minuten, mit einem leichten Vorsprung im Fall von **[TMHGH][OTf]**.

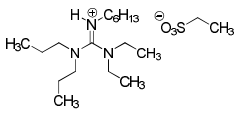
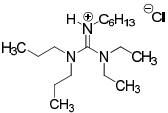
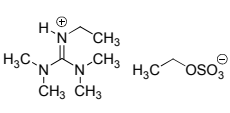
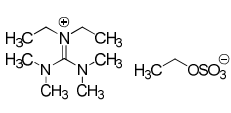
Die Guanidiniumsalze **LG70**, **LG124** (Tab. 26), welche dasselbe Kation und unterschiedliche Anionen haben, zeigen unterschiedliche Härtungszeiten. Hinsichtlich der Anionen nimmt die Härtungsgeschwindigkeit in der folgenden Reihe ab:

Ethylsulfonat > Chlorid

Im weiteren Vergleich der Daten in Abb. 30 und Abb. 31 lässt sich feststellen, dass die Substitution an der N''-Stellung des Guanidinium-Kations einen großen Einfluss

auf die Beschleunigung der Härtung des Epoxidharzes ausübt. Der direkte Vergleich von **GS8** und **GS9** (Tab. 26) zeigt, dass pentaalkylierte Guanidiniumsalze deutlich aktivere Beschleuniger darstellen als die entsprechenden hexaalkylierten Systeme, bei ansonsten gleichen Anion und Substitutionsmuster am Guanidinium-kation.

Tab. 26 Einfluss der *N*'-Position des Guanidiniumkations auf die die Aminhärtung im Geltimer bei 80°C

LG70	LG124	GS9	GS8	Blindversuch
[EPHGH][EtSO ₃]	[EPHGH][Cl]	[TMEGH][EtSO ₄]	[TMEG][EtSO ₄]	
12.3 min	20.0 min	14.6 min	18.5 min	22.5 min
				ohne GIL

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substituenten an der *N*'-Position des Guanidiniumkations und die Anionen einen entscheidenden Einfluss auf die Beschleunigung der Härtung von Epoxidharzen ausüben. Um die besten Resultate zu erhalten, sollte die *N*'-Position mit einem Proton und einem Alkylrest derivatisiert sein. Hinsichtlich der Anionen nimmt die Schnelligkeit der Härtung in der folgenden Reihe ab:



Diese Zuordnung konnte auch durch entsprechende DSC-Messungen bestätigt werden. Detailangaben zu den einzelnen Messungen sind im Anhang gesondert aufgeführt.

IV Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt in erster Linie verschiedene Aspekte der katalytischen Oxidation von Alkenen unter Einbeziehung neuartiger Guanidiniumsalze. Hierbei handelt es sich um ionische Flüssigkeiten auf Basis des Guanidiniumkations, deren vielfältige chemische und physikalische Eigenschaften bislang wenig untersucht sind. Es wurden katalytische Reaktionen unter homogener und heterogener Reaktionsführung, sowie in Einphasen- und Zweiphasensystemen durchgeführt. Besonderes Augenmerk wurde auf Möglichkeiten des Recyclings der Katalysatoren gerichtet. Begonnen wurde mit literaturbekannten Übergangsmetallkatalysatoren wie dem so genannten Venturello-Katalysator, dessen Kation im Verlauf der Experimente mit Guanidiniumkationen zu neuen Katalysatorstrukturen kombiniert wurde. Dabei wurde auch nachgewiesen, dass Guanidiniumsalze selbst eine katalytische Aktivität in Epoxidierungsreaktionen aufweisen können.

Im weiteren Verlauf dieser Arbeiten wurden andere, für die Technische Chemie wichtige, Anwendungsbereiche miteinbezogen. Guanidiniumsalze wurden erfolgreich eingesetzt als:

- **Reaktionsmedium** für die homogen katalysierte Oxidation von Alkenen mit Wasserstoffperoxid in Ein- und Mehrphasensystemen,
- **Katalysatoren** in der Herstellung von zyklischen Carbonaten durch Reaktion von Epoxiden mit CO₂ und als
- **Beschleuniger** in der Amin-Härtung von Epoxidharzen durch Polyaddition.

IV.1 Guanidiniumsalze als Reaktionsmedium für die Epoxidierung von Alkenen

IV.1.1 Homogene katalytische Epoxidierung von Cycloocten in Guanidiniumsalzen

Um die Eignung von hexaalkylierten und pentaalkylierten Guanidiniumsalzen (GILs) als Lösungsmittel zu untersuchen, wurde als Modellsystem die Epoxidierung von Cycloocten verwendet. Als Oxidationsmittel kam wässriges Wasserstoffperoxid in Kombination mit auf Wolfram basierenden Katalysatoren zum Einsatz. In diesem Rahmen wurden systematische Untersuchungen hinsichtlich der Gegenionen und

der Löslichkeit der GILs in Wasser durchgeführt. Die Strukturen der verwendeten Guanidiniumsalze sowie aller eingesetzter Katalysatoren sind in Tab. 27 bzw. Tab. 28 aufgeführt.

Tab. 27 Verwendete Guanidiniumsalze als Reaktionsmedien für die Epoxidierung von Cycloocten mit 30% H₂O₂

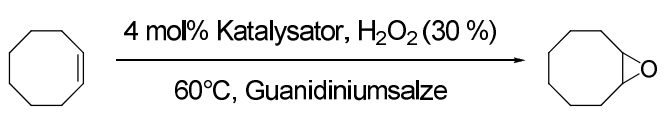
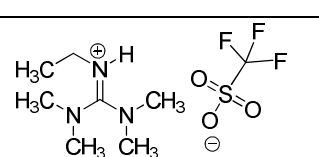
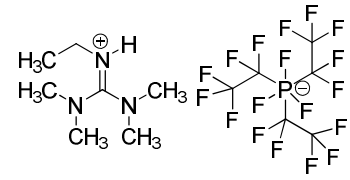
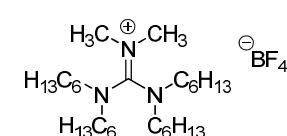
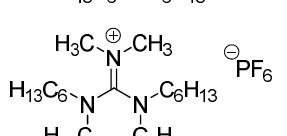
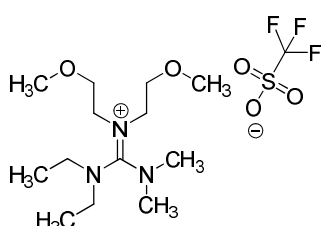
Pentaalkyliert	Hexaalkyliert
<p>[TMEGH] R¹ = R² = CH₃, R³ = C₂H₅</p>	<p>[THMG] R¹ = R² = CH₃, R³ = R⁴ = C₆H₁₃</p> <p>[MEEOMG] R¹ = CH₃, R² = C₂H₅, R³ = R⁴ = EtOMe</p> <p>[TEBG] R¹ = R² = C₂H₅, R³ = R⁴ = C₄H₉</p>
X = OTf, PC ₆ F ₁₈ , EtSO ₄ .	X = OTf, PC ₆ F ₁₈ , NTf ₂ , BF ₄ , PF ₆ , Saccharinat.

Tab. 28 Zusammenstellung der Katalysatoren in der Epoxidierung von Alkenen in GIL mit 30% H₂O₂

Nr.	Kürzel	Struktur
LGH-90	[THMG]₃[PW₁₂O₄₀]	
LGH-287	[TBAMM][PW₁₂O₄₀]	
LGH-295A	[THAMM]₃[PW₁₂O₄₀]	
LGH-129	[BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]	
LGH-83	Venturello-Katalysator [TOMAMM]₃[PO₄{W(O(O₂)₂)₂}]₄	

Bei der Oxidation mit 30% Wasserstoffperoxid wurden sehr gute Ergebnisse mit dem Venturello-Katalysator erhalten. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Resultate unter Verwendung verschiedener GILs ist in der nachstehenden Tab. 29 zu finden.

Tab. 29 Katalytische Epoxidierung von Cycloocten mit Venturello-Katalysator in verschiedenen GILs^{a)}

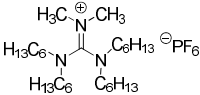
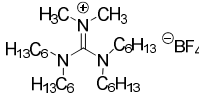
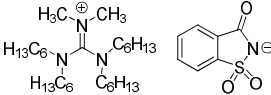
			Katalysator:			
Nr.	Kürzel	Guanidiniumsalze	Löslichkeit in H ₂ O	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Zeit [h]
1	[TMEGH][OTf]		+	75	95 ^{b)}	24
2	[TMEGH][C ₆ PF ₁₈]		-	48	>99	24
3	[THMG][BF ₄]		-	64	99 ^{c)}	24
4	[THMG][PF ₆]		-	56	99 ^{c)}	24
5	[MEEOMG][OTf]		+	76	99	24

^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL, ^{b)}5% Cyclooctandiol, ^{c)}1% Cyclooctanon.

In weiterführenden Versuchen wurde getestet, in wieweit diese Systeme ihre katalytische Aktivität nach mehreren Reaktionszyklen aufrechterhalten können. Bei diesen Recyclingversuchen von GILs mit den gelösten Katalysatoren ([THMG]₃[PW₁₂O₄₀], [TOMAMM]₃[PO₄{W(O(O₂)₂)₄}], [TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀] und [THAMM]₃[PW₁₂O₄₀]), wurden durch Flüssigextraktion die Reaktionskomponenten entfernt und erneut Edukte und Wasserstoffperoxid zugesetzt.

Die Epoxidierung von Cycloocten mit dem Katalysator [THMG]₃[PW₁₂O₄₀] gelang in verschiedenen hexaalkylierten Guanidiniumsalzen ([THMG][PF₆], [THMG][BF₄], [THMG][Sacc]) mit guten Umsätzen und über 90% Epoxidselektivität über drei Zyklen (Tab. 30).

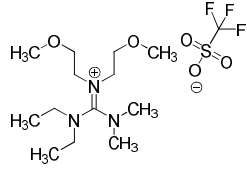
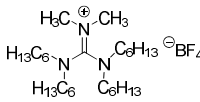
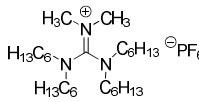
Tab. 30 Umsätze von Cycloocten mit [THMG]₃[PW₁₂O₄₀] und 30% H₂O₂ in hexaalkylierten GILs^{a)}

GIL			
	[THMG][PF ₆]	[THMG][BF ₄]	[THMG][Sacc]
Umsatz [%]	91	75	77
4 Zyklus			

^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL.

Mit demselben Verfahren wurde der Venturrello-Katalysator recycelt (Tab. 31), der ohne Verlust seiner Aktivität viermal zur Epoxidierung von Cycloocten verwendet werden konnte.

Tab. 31 Umsätze von Cycloocten mit dem Venturrello-Katalysator und 30% H₂O₂ in GILs^{a)}

GIL			
	[MEEOMG][OTf]	[THMG][BF ₄]	[THMG][PF ₆]
Umsatz [%]	67	68	53
4. Zyklus			

^{a)}Bedingungen: 1.0 mmol Cycloocten, 1.2 mmol H₂O₂ (30%), 0.04 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL.

Neben dem „Modellsystem“ Cycloocten wurden katalytische Oxidationen auch mit 1-Methylcyclohexen als Edukt unternommen. Dazu wurden ammoniumbasierte Polyoxowolframate [POW] und **[BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]** als Katalysatoren in den Ionischen Flüssigkeiten **[THMG][PF₆]** und **[BMIM][PF₆]** eingesetzt und in der Oxidation von Cycloocten und 1-Methylcyclohexen überprüft. Sechs Reaktionen (Tab. 32) mit moderaten Umsätzen und sehr hohen Selektivitäten wurden dabei erreicht.

Tab. 32 Umsätze von Cycloocten mit ammoniumbasierten POWs und 30% H₂O₂ in [THMG][PF₆] nach sechs Reaktionen^{a)}

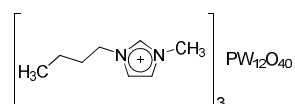
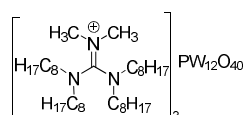
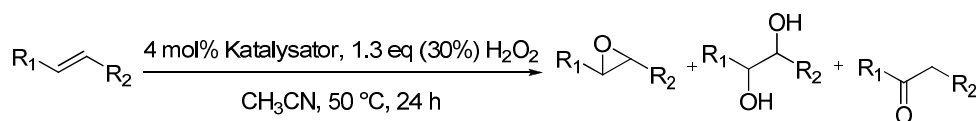
Zyklus Nr.	Katalysator	Umsatz [%]	Selektivität [%]
6	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_9\text{C}_4 \oplus \text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{N} \\ \text{H}_9\text{C}_4 \text{---} \text{C}_4\text{H}_9 \end{array} \right]_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	18	99
6	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{13}\text{C}_6 \oplus \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \text{N} \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \text{---} \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_3 [\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$	28	99

^{a)} Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.02 mmol Katalysator, 1.0 ml GIL.

IV.1.2 Homogene katalytische Epoxidierung von Alkenen in Acetonitril



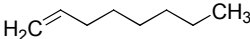
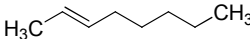
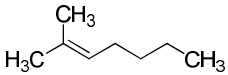
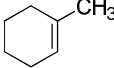
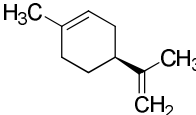
Im Rahmen der Arbeiten zur katalytischen Oxidation wurde festgestellt, dass die neuen Katalysatoren auch in Acetonitril als Reaktionsmedium sehr gute Ergebnisse liefern. Eine breite Palette wichtiger Alkene (Tab. 33) ließ sich mit 30% Wasserstoffperoxid epoxidieren, wenn [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] als Katalysator eingesetzt wurde. Zum direkten Vergleich wurden unter gleichen Bedingungen die Epoxidierungen auch mit dem literaturbekannten [BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]-Katalysator durchgeführt.

Tab. 33 Ausgewählte Versuche zur katalytischen Epoxidierung von Alkenen mit 30% H₂O₂ in Acetonitril^{a)}



[TOMG]₃[PW₁₂O₄₀]

[BMIM]₃[PW₁₂O₄₀]

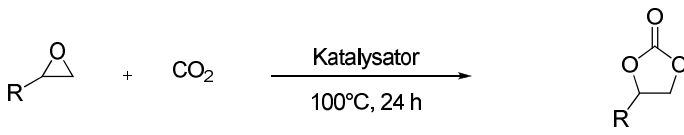
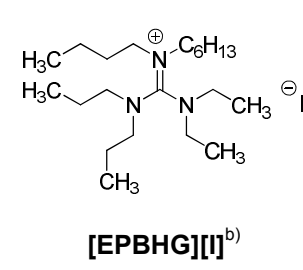
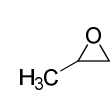
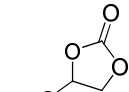
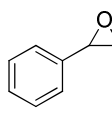
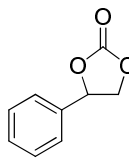
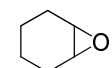
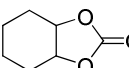
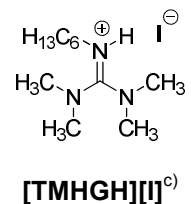
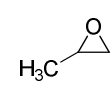
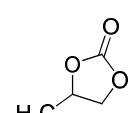
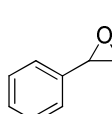
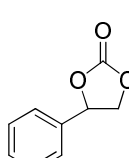
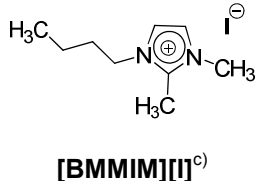
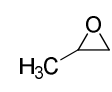
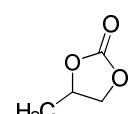
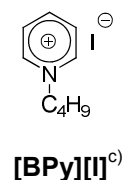
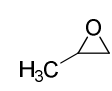
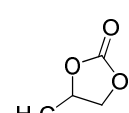
Alken ^{b)}	Umsatz	Selektivität ^{c)}	Umsatz	Selektivität ^{c)}
	[%]	[%]	[%]	[%]
	84	97 ^{d)}	94	99
	91	95 ^{e)}	74	96 ^{e)}
	66	97 ^{f)}	57	96 ^{f)}
	73	97 ^{e)}	92	96 ^{e)}
	86	87 ^{g)}	50	98 ^{g)}
	71	40 ^{h)}	89	47 ^{h)}
	50	77 ⁱ⁾	85	86 ⁱ⁾

^{a)}Bedingungen: 0.5 mmol Cycloocten, 0.66 mmol H₂O₂ (30%), 0.02 mmol Katalysator, 3 ml Acetonitril, ^{b)}Für jedes Substrat wurde eine Blindreaktion (ohne Katalysator) durchgeführt (Umsatz = 0%), ^{c)}Selektivitäten beziehen sich auf das gebildete Epoxid, ^{d)}Keton, Enol und Enone als Nebenprodukte, ^{e)}Diol als Nebenprodukt, ^{f)}Aldehyd als Nebenprodukt, ^{g)}Keton als Nebenprodukt, das Epoxid wurde mittels MS-MS identifiziert, ^{h)}allylisches Keton, ⁱ⁾7% Diepoxid, 16% Diol und Keton. Die Diastereomere wurden im Verhältnis (1:1) erhalten.

IV.2 Guanidiniumsalze als Katalysatoren für die Herstellung zyklischer Carbonate

Guanidiniumsalze können auch effektive Katalysatoren bei der Herstellung von zyklischen Carbonaten sein. Durchgeführt wurde die Addition von CO₂ an Epoxiden mit Guanidiniumhalogeniden (Chloride, Bromide und Iodide) als Katalysatoren (1 mol%, 0.1 mol% und 0.2 mol%). Als Modellverbindungen wurden Propenoxid, Styroloxid und Cyclohexenoxid eingesetzt. Neben den GILs wurden unter anderem Imidazoliumhalogenide und Pyridiniumhalogenide als Referenzsysteme verwendet und die Reaktionsverläufe bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt (60, 80, 100 und 120°C). In Tab. **34** sind repräsentative Ergebnisse dieser Additionsreaktionen zusammengefasst. Guanidiniumiodide erwiesen sich dabei als die besten Katalysatoren.

Tab. 34 Zusammenstellung der Ergebnisse in der Additionsreaktion von Epoxiden und CO₂

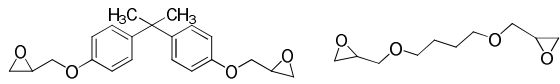
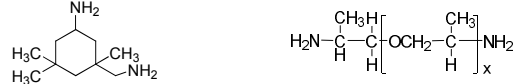
			
Katalysator	Edukt	Produkt	Umsatz [%] ^{a)}
 <p>[EPBHG][I]^{b)}</p>			50
			95
			50
 <p>[TMHGH][I]^{c)}</p>			92
			91
 <p>[BMMIM][I]^{c)}</p>			81
 <p>[BPy][I]^{c)}</p>			68

^{a)}Bestimmung mittels NMR, ^{b)}0.1 mol% Katalysator, ^{c)}0.2 mol% Katalysator, ^{d)}0.2 mol% Katalysator.

IV.3 Guanidiniumsalze als Beschleuniger für die Amin-Härtung von Epoxidharzen

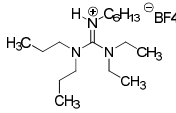
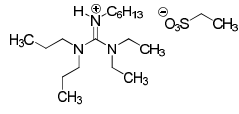
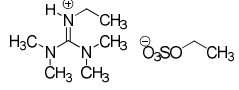
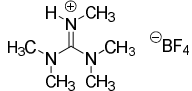
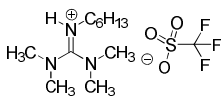
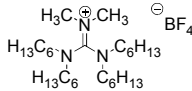
Als weiteres Anwendungsgebiet wurden pentaalkylierte und hexaalkylierte GILs als Beschleuniger für die Amin-Härtung von Epoxidharzen durchgeführt. Angaben über die Formulierung sind in Tab. 35 zu finden.

Tab. 35 Komponenten für die Formulierung in der Epoxidharzhärtung mit Diaminen

Harz		Härter (Laromin, PI)	
85%	15%	30%	70%
(DGEBA)	Verdünner	Isophorondiamin (IPDA)	PEA D230
			

Die Komponenten Harz, Härter und 5 Gew.-% Beschleuniger (bezogen auf die Harzkomponente) wurden dafür gut vermischt und in einem Geltimer die relative Viskosität bei 80°C zeitabhängig gemessen. Die so gefundenen Härtingszeiten (Tab. 36) sind dabei ein Maß für die Polymerisationsgeschwindigkeiten.

Tab. 36 Zusammenstellung der Ergebnisse für die Härtung von Aminen mit DGEBA und GILs als Beschleuniger

Nr.	Struktur	Kürzel	Härtungsstart [min] ^{a)}
LG69		[EPHGH][BF ₄]	9.8
LG70		[EPHGH][EtSO ₃]	12.3
GS9		[TMEGH][EtSO ₄]	14.6
LG216		[TMMGH][BF ₄]	15.0
LG289A		[TMHGH][OTf]	15.3
LG157		[THMG][BF ₄]	16.3
Blindversuch	ohne GIL	-	22.5

^{a)}Bestimmung mittels Geltimer-Analytik bei 80°C.

Durch systematische Variation der GILs wurde festgestellt, dass sich Kationen und Anionen entscheidend auf die Polyaddition auswirken. Zudem übt die N"-Position des GIL Grundgerüsts einen großen Einfluss auf die Beschleunigungsleistung aus. Demnach sind pentaalkylierte GILs effiziente Beschleuniger, welche die Härtungszeit von Epoxidharzen, wie DGEBA mit Diaminen, um über die Hälfte verkürzen.

V Experimenteller Teil

Chromatographische Methoden

Gaschromatographie (GC)

Für gaschromatographische Untersuchungen wurde ein Gaschromatograph der Firma *Agilent* (Technology 5890 Series) mit einem 6890 Series-Injektor und Flammenionisationsdetektor eingesetzt. Trägergas: Stickstoff, Kapillarsäule: DB-5, 95% Me-Siloxan mit 5% Phenylsiloxan, 60 m Länge, 0.32 mm Innendurchmesser und 1 µm Filmdicke oder 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.25 µm Filmdicke.

Die Identifizierung der Substanzen erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit den entsprechenden Referenzsubstanzen und die Quantifizierung der Umsätze durch die Kalibrierung mit einem internen Standard, wenn nicht anders vermerkt.

Gaschromatographie mit massensensitivem Detektor (GC-MS)

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurde an einem Gaschromatographen der Firma *Agilent* mit einem 6890 Series-Injektor durchgeführt. Trägergas: Helium 5.0, Kapillarsäule: DB-5MS, 95% Methylsiloxan mit 5% Phenylsiloxan, 30 m Länge, 0.25 mm Innendurchmesser, 0.32 µm Filmdicke. Die Massenspektren wurden mit Hilfe eines nachgeschalteten „Mass Selective Detector“ der Serie 5973 der Firma *Agilent* aufgenommen.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Es wurden Fertigfolien mit einer Schichtdicke von 0.25 mm POLYGRAM Sil G/UV der Firma *Roth* verwendet.

Die Detektion erfolgte mittels UV-Licht ($\lambda = 254 \text{ nm}$) oder durch Verwendung eines Cer-Färbereagens (bestehend aus 25 g Molybdänphosphorsäure, 10 g (Cer(IV)-Sulfat, 80 ml konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser auf 1000 ml aufgefüllt). Die Lösemittelgemische sind in Volumenanteilen angegeben.

Säulenchromatographie (SC)

Für die Säulenchromatographie wurde MN-Kieselgel 60, 0.040-0.063 mm/230-400 mesh der Firma *Merck* verwendet. Die Lösemittel sind in Volumenanteilen angegeben.

Spektrometrische und spektroskopische Methoden

Electrospray-Ionisation-Massenspektrometrie (ESI-MS)

ESI-MS Messungen wurden mit einem ESI Gerät der Firma *Agilent* mit einem MSD der Serie 1100 und nachgeschaltetem 1100 HPLC Gerät gemessen. Es wurde mit einem Fluß von 0.5 ml/min, einer Kapillarspannung von 10 – 200 V und einer Ionisierungsspannung von 4000 V gearbeitet. Als Laufmittel diente Methanol und Ammoniumacetat-Puffer. Es konnten sowohl positive als auch negative Molekülonen gemessen werden.

Time-of-Flight-Ionisation-Massenspektrometrie (TOF-MS-EI)

Die TOF-MS wurde mit einem Massenspektrometer der Firma Waters (GCT Premier) durchgeführt. Die Hochauflösende Sektorfeld-Massenspektrometrie (HR-MS) wurde mit einem VG Autospec der Firma *Micromass Co. UK Ltd.* durchgeführt. Die Ionisationenergie betrug hierbei 30 eV. Die Kalibrierung erfolgte mit Perfluorkerosin.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektren wurden an einem AC 250 (^1H : 250 MHz, ^{13}C : 62 MHz, ^{31}P : 101 MHz) der Firma *Bruker* oder einem *Varian-Unity*-Spektrometer des Typs INOVA A-400 (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 100 MHz, ^{31}P : 161 MHz) aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ ist relativ zum internen Standard Tetramethylsilan (TMS) bzw. zum Lösemittelsignal angegeben ($\text{CHCl}_3\text{-d}_1$: ^1H : 7.26, ^{13}C : 77.00, DMSO-d_6 : ^1H : 2.50, ^{13}C : 39.43) in parts per million (ppm) und die Kopplung J in Hertz (Hz). Die Feinstruktur der ^1H -Signale wird wie folgt bezeichnet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multipllett, br = breites Signal, brs = breites Singulett. Die ^{13}C -Spektren wurden breitbandentkoppelt aufgenommen. Es gilt: q = quarternäres, t = tertiäres, d = sekundäres, s = singuläres Kohlenstoff Atom.

Infrarot-Spektroskopie (FT-IR)

Die Infrarotspektren wurden mit dem Gerät IR-Varian der Firma *Varian* aufgenommen. Bei Feststoffen wurden Kaliumbromid-Presslinge verwendet und bei Flüssigkeiten die Probe zwischen zwei Scheiben (KBr) gelegt und in dem Bereich 4000-400 die Transmission [%] in Abhängigkeit von der Wellenzahl [cm^{-1}]

aufgenommen. Für die Intensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s = sehr intensiv, m = mittel intensiv, w = wenig intensiv, br = stark verbreitert.

Weitere analytische Methoden

Induktiv gekoppelte Plasma-Analysen (ICP-AES)

Elementspezifische Zusammensetzungen wurden mit Hilfe eines Liberty 150 ICP-Emissionsspektrometers der Firma *Varian* durchgeführt. Hierbei handelt es sich um ein ICP-Gerät mit integriertem Atom Emissions-Spektrometer (AES). Das Plasma wurde mittels eines 40.68 MHz quarzgesteuerten Generators erzeugt, wobei Argon als Trägergas diente. Die einzelnen Proben wurden im Maßkolben eingewogen und mit Salpetersäure behandelt. Aufgrund der schlechten Löslichkeit einzelner Substanzen wurden diese in einem Mikrowellen-Gerät der Firma Anton Paar GmbH in Lösung gebracht (W = 800 Watt (15 min), 30 min halten, 25 min Abkühlen, $T_{\max} = 240^{\circ}\text{C}$, P = 60 Bar).

Differential-Scanning-Calorimetry (DSC)

Zur Bestimmung von Schmelzpunkten und Glasübergangstemperaturen wurde ein Differenzkalorimeter der Firma Mettler-Toledo (Modell: DSC 822^e) im dynamischen Modus verwendet.

Bestimmung relativer Viskositäten

Zur Bestimmung der Viskositäten von Epoxidharz Formulierungen in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde ein GELNORM-RVN Geltimer der Firma *Gel Instrumente AG* verwendet. Die Messungen wurden automatisch unter standardisierten Bedingungen durchgeführt. Die Viskositätsänderungen der Proben wurden über die Leistungsaufnahme einer Rührsonde bestimmt.

Röntgenstrukturanalyse (X-Ray)

Die Röntgenstrukturanalysen wurden an einem Siemens-SMART-1000-CCD-Diffraktometer mit Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073$, Graphit-Monochromator) bei 200K durchgeführt. Die erhaltenen Daten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur

unterzogen. Die experimentelle Absorptionskorrektur erfolgte mit SADABS. Zur Strukturlösung und Verfeinerung wurde als Auswertprogramm SHELX-97 verwendet.

Elementaranalyse (EA)

Die Elementaranalysen der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff (CHNO-Analysen) wurden am Institut ITC-CPV des Forschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen und Energie Dispersive X-Ray Analysen (EDX)

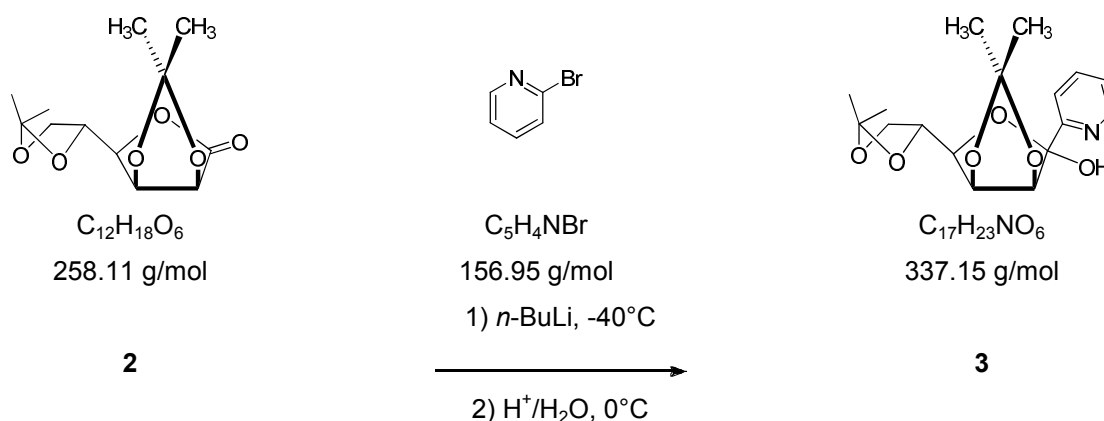
Alle hier angegebenen EDX-Analysen wurden mit einem INCAPentaFET-x3 (30 mm² Si(Li) Detektor) der Firma *Oxford Instruments* gemessen. Dieses ist gekoppelt an ein FESEM DSM 982 Gemini Rasterelektronenmikroskop der Firma ZEISS. Als Detektoren standen ein Inlens und Lateral Secondary Electron (SE) Detektor sowie ein Backscatter Electron (BSE) Detektor zur Verfügung. Für die REM-Aufnahmen wurde meist der BSE-Detektor verwendet.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.32 (s, 3H, H-8), 1.36 (s, 3H, H-7), 1.40-1.42 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-6), 4.12-3.98 (m, 2H, H-5), 4.41-4.28 (m, 2H, H-4, H-3), 4.83-4.76 (m, 2H, H-1, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 25.08 (s, C-7), 25.91 (s, C-8), 26.77, 26.98 (s, C-6), 66.45 (t, C-5), 72.56 (d, C-4), 75.80 (d, C-3), 76.06 (d, C-2), 78.13 (d, C-1), 109.91 (q, C(CH₃)₂), 114.49 (q, C(CH₃)₂), 173.38 (q, C=O) ppm.

V.1.2 (1*S*)-1-(2-Pyridinyl)-2,3:5,6-di-*O*-isopropyliden-*D*-mannofuranose

[I-06-LGH-51], [I-06-LGH-56]



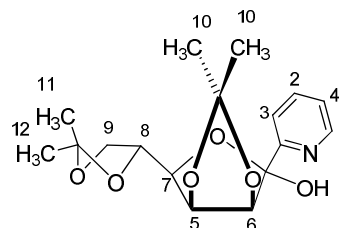
In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 40 ml absolutes Tetrahydrofuran vorgelegt, 7.5 ml (12 mmol) 1.6 M *n*-Buthyllithium/Hexan unter Argon zugetropft und der Ansatz auf -40°C gekühlt (*iso*-Propanol/Trockeneis). Hierzu wurden Tropfenweise 0.95 ml (10 mmol) 2-Bromopyridin in 10 ml absolutem Diethylether gegeben und eine Dunkelrotfärbung der Lösung beobachtet. Das Lacton **2** wurde in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst, tropfenweise zu der Reaktionslösung gegeben und für zwei Stunden bei -40°C gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf 0°C erwärmt und 5 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung innerhalb einer Stunde zugetropft. Es konnte ein Farbwechsel zu einer hellgelben Suspension beobachtet werden.

Zur Isolierung des Produktes wurde das Volumen der Reaktionsmischung auf 15 ml eingengt und durch Säulenchromatographie (Hexan/Ethylacetat, 7:3) gereinigt.

Nach Unkristallisation aus Dichlormethan/Methanol (3:1) wurde ein gelber Feststoff **3** erhalten.

3 C₁₇H₂₃NO₆
 337.37 g/mol

Ausbeute 2.2 g (73%)
 Lit.^[88] (40%)



3

ESI-MS m/z M⁺, 338 (100%).

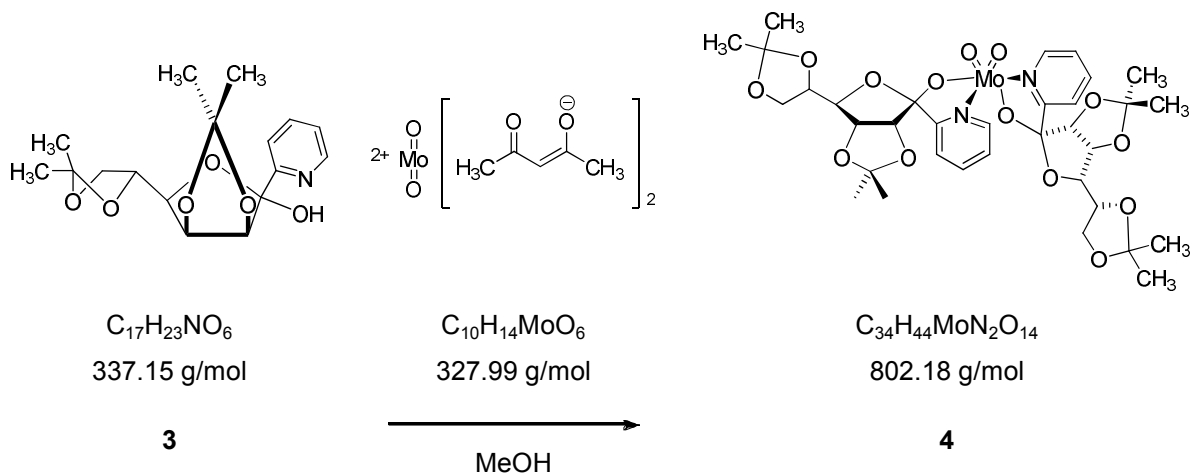
DC R_f (*n*-Hexan/Ethylacetat, (7:3)) = 0.09

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 1.29 (s, 3H, 12), 1.41 (s, 3H, H-11), 1.47-1.51 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-10), 4.00-4.17 (m, 2H, H-9), 4.35-4.30 (dd, J³ = 3.98 Hz, 1H, H-8), 4.46-4.54 (m, 1H, H-7), 4.66-4.68 (d, J = 5.78 Hz, 1H, H-6), 5.02-5.06 (dd, J³ = 4.03 Hz, J⁴ = 1.71 Hz, H-5), 6.14 (br, 1H, OH), 7.26-7.33 (m, 1H, H-4), 7.60-7.63 (d, J = 8.00 Hz, 1H, H-3), 7.71-7.78 (m, 1H, 2), 8.53-8.51 (d, J = 4.99 Hz, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 23.96 (s, C-12), 25.35 (s, C-11), 25.66, 26.90 (s, C-10), 67.05 (t, C-9), 73.31 (d, C-8), 79.91 (d, C-7), 80.25 (d, C-6), 87.09 (d, C-5), 103.36 (q, C(CH₃)₂), 109.23 (q, C(CH₃)₂), 112.85 (q, COH), 123.83 (d, aromatisch), 123.92 (d, aromatisch), 136.38 (d, aromatisch), 147.15 (d, aromatisch), 155.08 (q, C=O) ppm.

V.1.3 Dioxomolybden(VI)-bis[(1S)-1-(20-pyridinyl)-2,3:5,6-di-O-isopropyliden-D-mannofuranose]

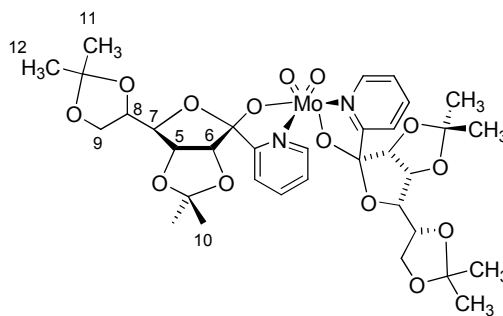
[I-06-LGH-52], [I-06-LGH-62]



In einem 250 ml Dreihalskolben wurde eine Suspension aus 0.49 g (1.5 mmol, 0.5 eq) Bisacetylacetonatdioxomolybdän in 20 ml absolutem Methanol hergestellt und 1.00 g (3 mmol) des 2'-Pyridinylalkohol **3** hinzugegeben. Nach Rühren bei 30°C für 30 Minuten wurde das Volumen der Reaktionsmischung auf 5 ml reduziert und mittels eines *Whatman*-Filters filtriert. Der Rückstand wurde mit 10 ml kaltem Methanol gewaschen, an der Ölpumpe getrocknet und aus Dichlormethan/Methanol (4:1) umkristallisiert. Es wurde ein weißer Feststoff **4** erhalten.

4 $C_{34}H_{44}MoN_2O_{14}$
802.18 g/mol

Ausbeute 1.02 g (85%)
Lit.^[88] (91%)



4

DSC (Schmp.) 115.63°C

ESI-MS m/z $[M+H]^+$, 803 (100%).

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.30 (s, 3H, H-12), 1.43 (s, 3H, H-11), 1.51-1.54 (d, J = 3.9 Hz, 6H, H-10), 4.23-4.12 (m, 2H, H-9) 4.60-5.57 (m, 2H, H-8/H-7), 4.69-4.94 (d, J^3 = 5.76 Hz, 1H, H-6), 5.07-5.04 (m, 1H, H-5), 7.24-7.21 (m, 1H, H-4), 7.51-7.78 (d, J = 7.83 Hz, 1H, aromatisch), 7.79-7.75 (m, 1H, aromatisch), 8.58-8.56 (d, J = 4.90 Hz, 1H, aromatisch) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 23.99, 25.36 (q, C-11/C12), 25.67, 26.85 (q, C-10), 66.97 (t, C-9), 73.38 (d, C-8), 80.17 (d, C-7), 80.41 (d, C-6), 83.76 (d, C-5), 109.38 (s, $C(CH_3)_2$), 112.93 (s, $C(CH_3)_2$), 113.38 (s, $C(CH_3)_2$), 125.13 (d, aromatisch), 125.31 (d, aromatisch), 138.42 (d, aromatisch), 146.46 (d, aromatisch), 159.99 (s, aromatisch) ppm.

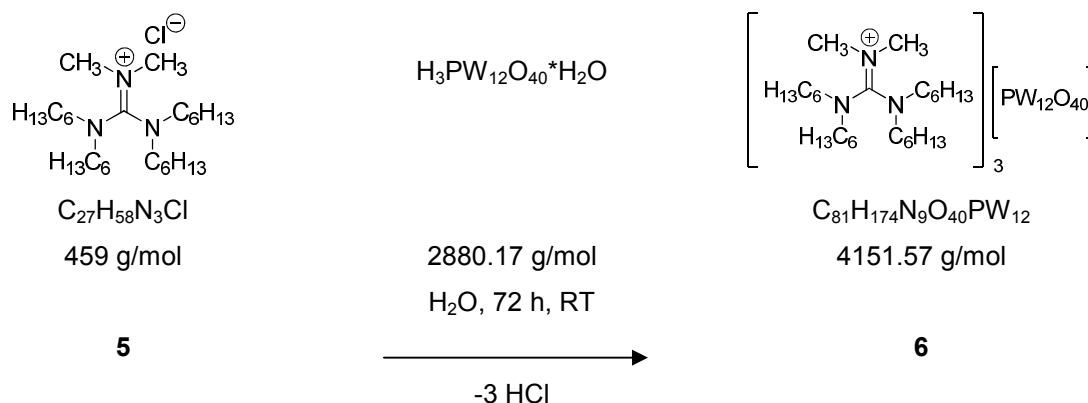
EA	C [%]	H [%]	N [%]	O [%]
berechnet	51.00	5.54	3.50	27.97
gemessen	50.73	5.41	3.30	28.08

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2965 (s), 2984 (s), 2939 (s), 2904 (w), 2869 (w), 2094 (w), 2019, 1977, 1945, 1901, 1864, 1824, 1738, 1606, 1380, 1373, 1076, 1018, 925, 906 (MoO_2).

V.2 Phosphorpolyoxowolframat Komplexe auf Basis von Guanidinium- bzw. Imidazolium Kationen

V.2.1 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [THMG]₃[PW₁₂O₄₀]

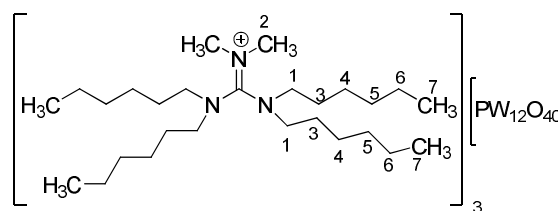
[II-07LGH-90], [III-08-LGH-248]



In einem 250 ml Einhalskolben wurden 2.88 g (1.00 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframsäure in 30 ml Wasser vorgelegt und mit 1.39 g (3.00 mmol, 3.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium chlorid umgesetzt. Die Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und die erhaltene gelbe zähe Flüssigkeit im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es wurden 3.00 g eines gelben Feststoffes **6** erhalten.

6 C₈₁H₁₇₄N₉O₄₀PW₁₂
4151.57 g/mol

Ausbeute 3.00 g (72%)



6

DSC (Schmp.) 91.46°C

ESI-MS m/z M⁺, 424 (100%), [M⁺+H], 425 (20%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0.89 (m, 12H, H-7), 1.74-1.32 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.98-3.39 (m, 14H, N'CH₃, NCH₂) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.1, 14.2 (q, C-7), 22.6, 22.7, 26.7 (t, CH₂), 31.7 (t, NCH₂), 40.8 (q, N'CH₃) ppm.
C=N konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃) δ = -14.19 ppm

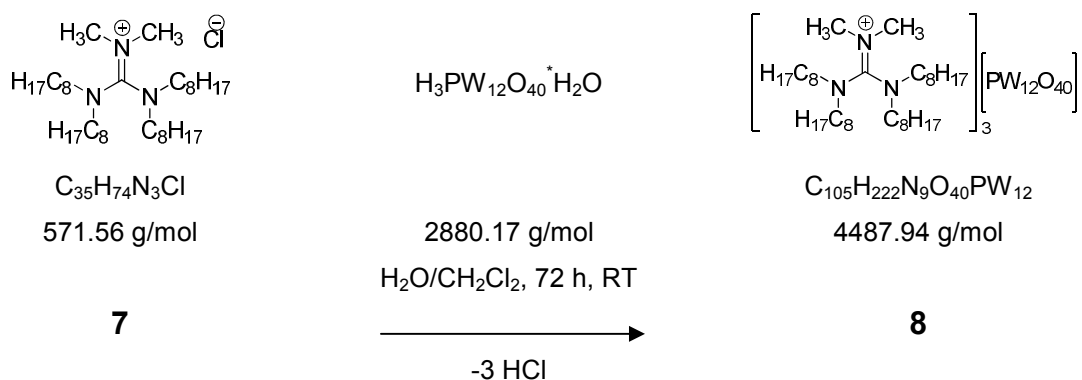
FT-IR (KBr) ν(cm⁻¹) = 2903 (br, NCH₃), 1558 (w), 1456, 1416, 1378, 1080 (PO^[89,90]), 981 (W=O^[50,91]), 844 (O-O).

Röntgenstrukturanalyse

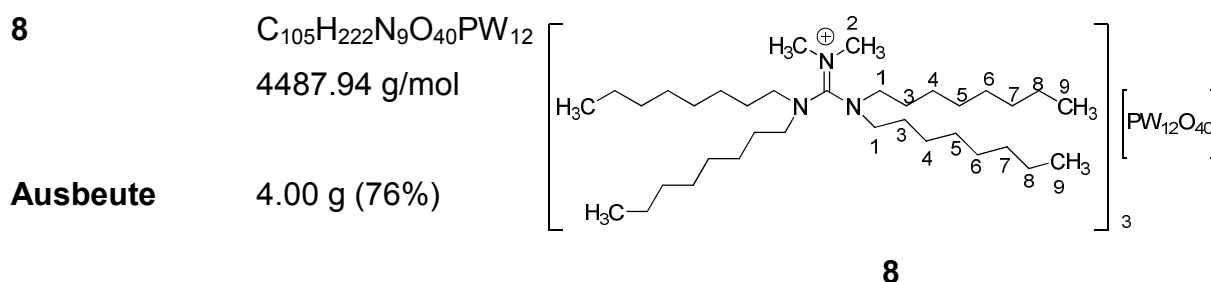
Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten (siehe Anhang).

V.2.2 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] im Dichlormethan/Wasser Gemisch

[II-07-LGH-149]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 3.37 g (1.17 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframatsäure in 40 ml (Wasser/Dichlormethan, 4:1) vorgelegt und mit 2.00 g (3.50 mmol, 3.00 eq) Tetraoctyldimethylguanidinium chlorid umgesetzt. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur für 72 Stunden gerührt, filtriert und mit viel Wasser bis pH = 7 gewaschen. Der Rückstand wurde bei 75°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und es wurden 4.00 g des Rohproduktes als gelber Feststoff **8** erhalten.



DSC (Schmp.) 73.0°C

ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%),
 $[M+H_2O]^+$, 554 (50%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.8-0.8 (m, 12H, H-9), 1.2-1.94 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.7-3.2 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.1 (q, C-9), 22.6 (t, C-8), 26.0, 26.8, 26.8, 26.9 (t, C-7), 27.4, 27.7 (t, C-6), 29.0, 29.1 (t, C-5), 29.2, 29.4 (t, C-4), 31.73, 31.71, 31.79, 31.82 (t, C-3), 38.7, 40.7 (q, C-2), 48.0, 48.2, 49.4, 49.8 (t, C-1), 163.4 (q, C=N) ppm.

Es wurden Verbreiterungen der Peaks beobachtet.

ICP-AES	W [%]	P [%]	P/W [%]
gemessen	44.18	0.51	0.012
berechnet	49.16	0.69	0.014

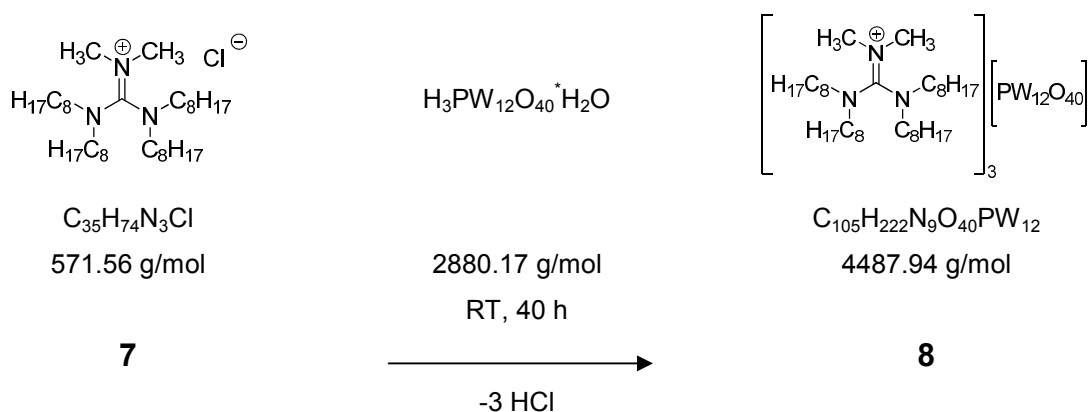
EA	O [%]
gemessen	15.95
berechnet	14.26

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2925 (s), 2956 (s), 2855, 2903 (s), 1570 (m), 1546 (m), 1467, 1427 (w), 1079 (s, PO), 986, 977 (s, W=O), 896, 819 (brs, O-O), 595, 522 (W-O-O^[92]).

Verglichen mit FT-IR von H₃PW₁₂O₄₀.

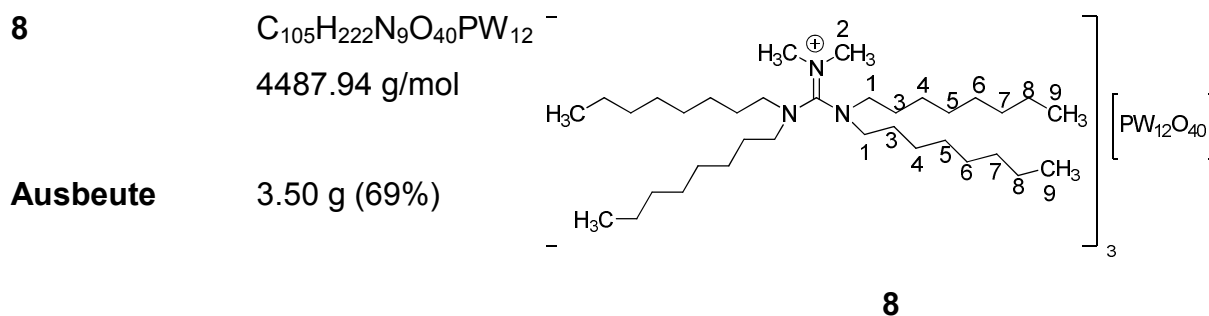
V.2.3 *N,N,N',N'-Tetraoctyl,N'',N''-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolfram*
[TOMG]₃[PW₁₂O₄₀] in Dichlormethan

[IV-08-LGH-254]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 3.46 g (1.2 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframsäure in 40 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 2.06 g (3.60 mmol, 3.00 eq) Tetraoctyldimethylguanidinium chlorid umgesetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde bei Raumtemperatur für 40 Stunden gerührt.

Der Ansatz wurde am Rotationsverdampfer eingeeengt, mit Wasser bis pH = 7 gewaschen und mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend abfiltriert. Der Rückstand wurde bei 75°C über Nacht im Trockenschrank getrocknet und es wurde ein gelber Feststoff **8** erhalten.



DSC (Schmp.) 71.7°C

ESI-MS m/z $[M + H]^+$, 537 (100%),
 $[M - C_8H_{17}]^+$, 424 (20%).

1H -NMR (250 MHz, CD_3CN): δ = 0.86-0.92 (t, J = 6.4 Hz, 12H, H-9), 1.29-1.72 (m, 50H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.89-3.28 (m, 12H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, CD_3CN): δ = 14.67 (q, C-9), 23.65 (t, C-8), 27.75 (t, C-7), 28.34 (t, C-6), 28.67 (t, C-5), 30.19 (t, C-4), 32.82 (t, C-3), 41.11 (q, C-2), 50.21, 50.97 (t, C-1) ppm.
 Die Peaks waren verbreitert und unscharf.

^{31}P -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = -14.1 ppm.

ICP-AES	W [%]	P [%]	P/W [%]
gemessen	46.4	0.56	0.012
berechnet	49.16	0.69	0.014

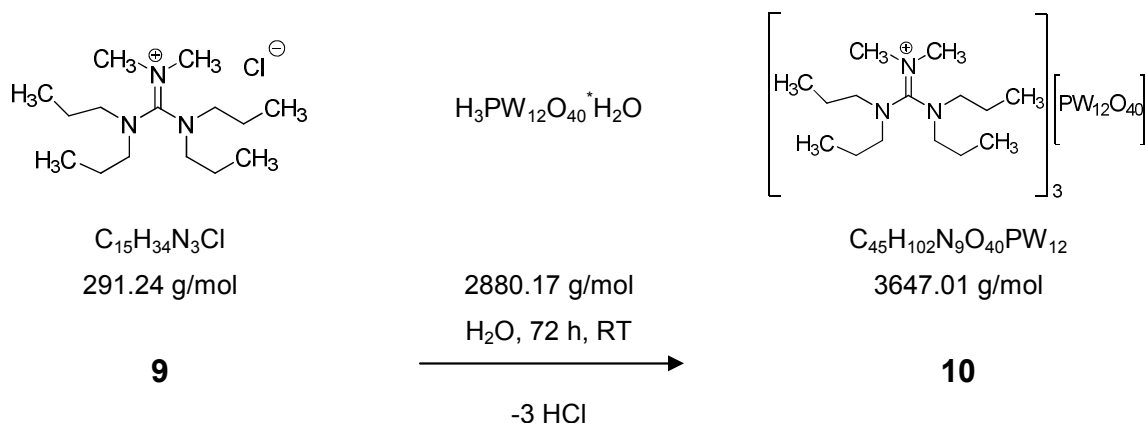
EA	O [%]
gemessen	15.68
berechnet	14.26

FT-IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2926$ (s), 2854 (s), 1569 (m), 1544 (m), 1457 (w), 1419, 1376, 1258 (Progressionsbanden), 1079 (s, PO), 976, 895 (s, W=O), 812 (brs, O-O), 595, 521 (w, W-O-O).

Verglichen mit dem FT-IR von $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$.

V.2.4 *N,N,N',N'*-Tetrapropyl,*N''-N''*-dimethyl-guanidinium phosphorpolyoxo-wolframat [*TPMG*]₃[*PW*₁₂*O*₄₀]

[II-07-LGH-129]



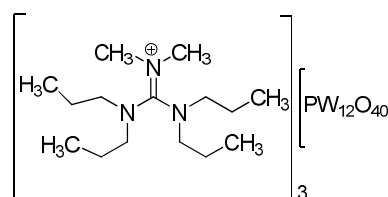
In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.05 g (1.75 mmol, 1.00 eq) Phosphorperoxowolframsäure in 40 ml Wasser vorgelegt und mit 1.53 g (5.08 mmol, 3.00 eq) Tetrapropyldimethylguanidinium chlorid umgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und bis pH 7 mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 80°C im Trockenschrank, konnten 5.51 g eines farblosen Feststoffs isoliert werden.

10 $C_{45}H_{102}N_9O_{40}PW_{12}$

3647.01 g/mol

Ausbeute

5.51 g (87%)



10

DSC (Schmp.) 142°C

ESI-MS m/z M^+ , 256.4 (100%),
 $[M+H]^+$, 257.4 (20%).

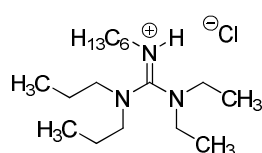
^{31}P -NMR (101 MHz, C_2D_6CO) δ = -13.6 ppm.

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2966, 2934 (s), 2875 (s), 1766, 1639, 1574 (s), 1543, 1467 (s), 1458, 1418, 1079 (s, PO), 981 (s, W=O), 896, 808 (W-O), 595, 520, 510.

EDX P = 1 Atom%, W = 12 Atom%.

V.2.5 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl,*N''*-*H*-guanidinium phosphoropolyoxo-
 wolframmat $[EPHGH]_3[PW_{12}O_{40}]$

[II-07-LGH-130]



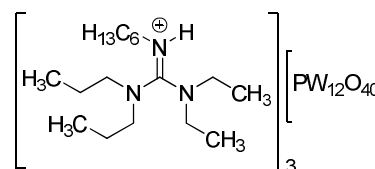
$C_{17}H_{38}N_3Cl$
 319.96 g/mol

11

$H_3PW_{12}O_{40} \cdot H_2O$

2880.17 g/mol
 H_2O , 72 h, RT

-3 HCl

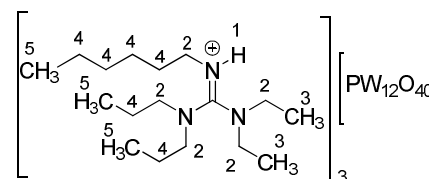


$C_{51}H_{114}N_9O_{40}PW_{12}$
 3731.10 g/mol

12

In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.04 g (1.75 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframsäure in 40 ml Wasser vorgelegt und mit 1.80 g (5.25 mmol, 3.00 eq) Diethyldipropylhexylguanidinium chlorid [**II-07-LGH-124**] umgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 80°C im Trockenschrank wurden 5.65 g eines weißen Feststoffs erhalten.

12 $C_{45}H_{102}N_9PW_{12}O_{40}$
3729.55 g/mol



Ausbeute 5.65 g (86%)

12

ESI-MS m/z M^+ , 284.4 (100%),
 $[M+H]^+$, 285.4 (20%).

1H -NMR (250 MHz, C_2D_6CO): δ = 0.88-0.96 (m, 9H, H-5), 1.25-1.46 (m, 12H, H-4), 1.67-1.79 (m, 6H, H-3), 3.33-3.57 (m, 10 H, H-2), 7.04-7.20 (m, 1H, NH) ppm.

^{31}P -NMR (101 MHz, C_2D_6CO) δ = -13.92 ppm.

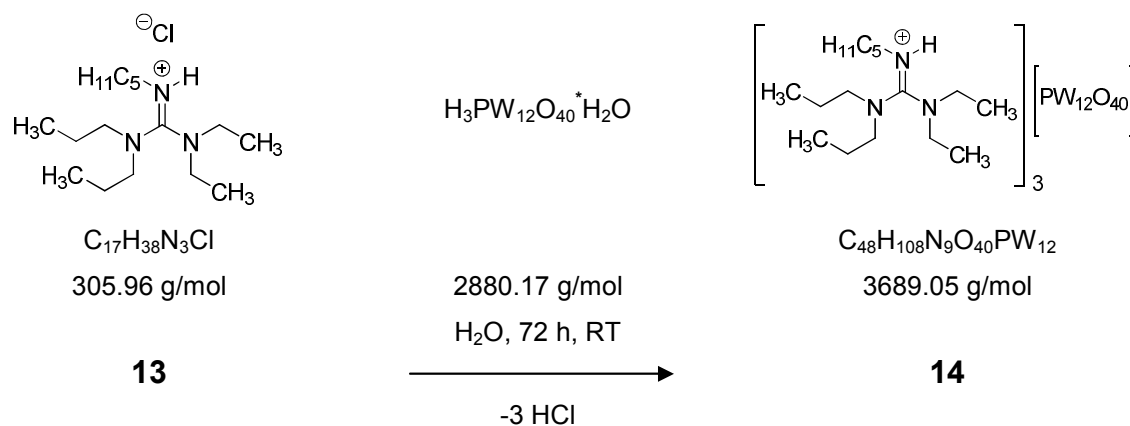
EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	16.66	3.14	3.33
berechnet	16.42	3.08	3.38

FT-IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$ = 3316 (s, NH), 2932 (s), 2962 (s), 2873 (s), 1583, 1556 (s), 1458, 1440 (s), 1382, 1344, 1265, 1079 (s, $PO^{[8,9]}$), 981 (s, W=O), 896, 809 (brs, W-O), 595, 521, 210.

EDX P = 1 Atom%, W = 11 Atom%.

V.2.6 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-pentyl,*N''*-*H*-guanidinium phosphorperoxowolframat [EPPGH]₃[PW₁₂O₄₀]

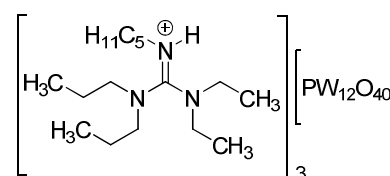
[II-07-LGH-131]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 4.98 g (1.73 mmol, 1.00 eq) Phosphorperoxowolframsäure in 40 ml Wasser vorgelegt und mit 1.59 g (5.19 mmol, 3.00 eq) Diethyldipropylpentylguanidinium chlorid [II-07-LGH-125] umgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 80°C im Trockenschrank konnten 5.85 g eines weißen Feststoffs isoliert werden.

14 $\text{C}_{45}\text{H}_{102}\text{N}_9\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$
3690.05 g/mol

Ausbeute 5.65 g (91%)



14

DSC (Schmp.) 214°C

ESI-MS m/z M^+ , 270.4 (100%),
 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 271 (20%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.85-0.92 (m, 9H, H-5), 1.10-1.28 (m, 10H, N''H-4, H-3), 1.48-1.63 (m, 4H, N'H-4), 1.79-1.81 (m, 2H, H-3), 3.00-3.47 (m, 10H, H-2), 9.96-10.12 (m, 1H, NH, H-1) ppm.

³¹P-NMR (161 MHz, C₂D₆CO) δ = -13.6 ppm.

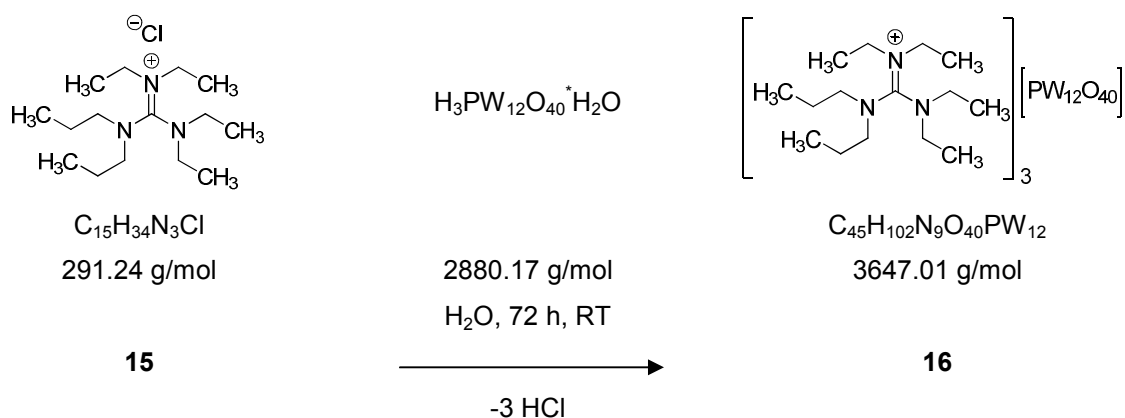
EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	16.14	3.06	3.41
berechnet	15.63	2.95	3.42

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3319 (m, NH), 2964 (m), 2933, 2874, 1583 (s), 1556, 1459, 1439, 1381 (w), 1265, 1079 (s, PO), 978 (s, WO), 896, 815 (brs, O-O), 595, 521, 510.

EDX P = 1 Atom%, 11.38 Atom%.

V.2.7 *N,N*-Diethyl-*N',N'*-dipropyl-*N'',N''*-diethyl-guanidinium phosphorpolyoxowolframat [EPEG]₃[PW₁₂O₄₀]

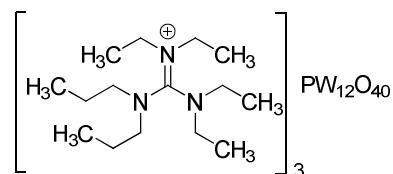
[II-07-LGH-132]



In einem 250 ml Einhalskolben wurden 3.00 g (1.04 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframsäure in 30 ml Wasser vorgelegt und mit 0.91 g (3.12 mmol, 3.00 eq) Diethyldipropyldiethylguanidinium chlorid (Dr. Jäger) umgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 70°C im Trockenschrank konnten 2.98 g eines weißen Feststoffs isoliert **16** werden.

16 $C_{45}H_{102}N_9O_{40}PW_{12}$
3647.01 g/mol

Ausbeute 2.98 g (78%)



16

DSC (Schmp.) 235.37°C

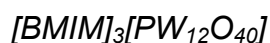
ESI-MS m/z M⁺, 256.2 (100%), 257.3 (20%).

³¹P-NMR (161 MHz, CD₃)₂SO) δ = -14.4 ppm.

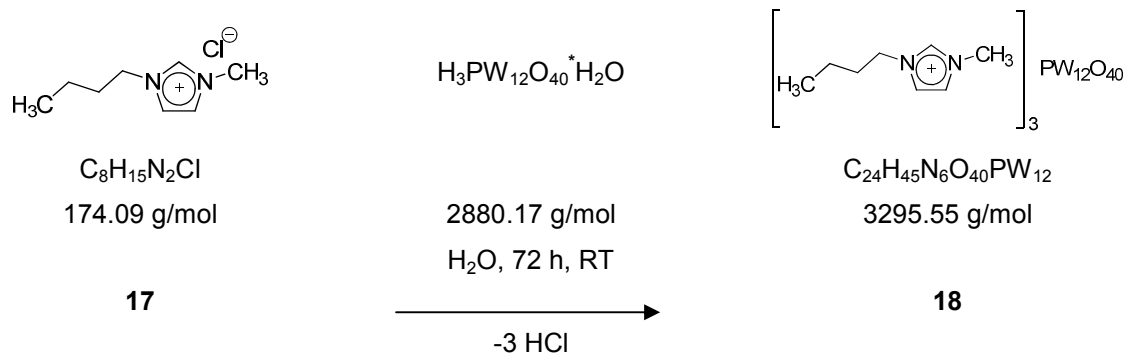
EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	13.58	2.66	3.09
berechnet	14.82	2.82	3.46

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2970 (m), 2935, 2875, 1539 (s), 1455, 1439 (m), 1381, 1344, 1301, 1268, 1201 (w), 1079 (s, PO), 986 (WO), 976, 896, 818, 830, 595, 525, 510.
Verglichen mit FT-IR von H₃PW₁₂O₄₀.

V.2.8 1*N*-Butyl,3*N*-methylimidazolium phosphorpolyoxowolframat



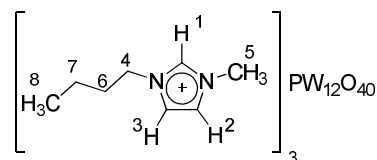
[II-07-LGH-128]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.00 g (1.74 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxowolframsäure in 40 ml Wasser vorgelegt und mit 1.04 g (5.22 mmol, 3.00 eq) Butylmethylimidazolium chlorid umgesetzt. Die farblose Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und mit viel Wasser bis pH = 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 80°C im Trockenschrank wurden 5.30 g des weißen Feststoffs **18** erhalten.

18 C₂₄H₄₅N₆O₄₀PW₁₂
3295.55 g/mol

Ausbeute 5.30 g (92%)



18

DSC (Schmp.) 188.71°C

ESI-MS m/z M⁺, 139.3 (100%), 140.1 (15%).

¹H-NMR (250 MHz, C₂D₆CO): δ = 0.9-1.0 (t, 3H, H-8), 1.4-1.5 (m, 2H, H-7), 1.9-2.1 (m, 2H, H-6), 4.1 (s, 3H, H-5), 4.4-4.5 (m, 2H, H-4), 7.7-7.8 (d, J = 13.16 Hz, 2H, H-3, H-2), 9.0 (s, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, C₂D₆CO): δ = 14.7 (s, C-8), 21.0 (t, C-7), 33.8 (t, C-6), 37.7 (s, C-5), 51.4 (t, C-4), 125.5 (d, C-3), 125.9 (d, C-2) ppm.
C-1 konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -13.7 ppm.

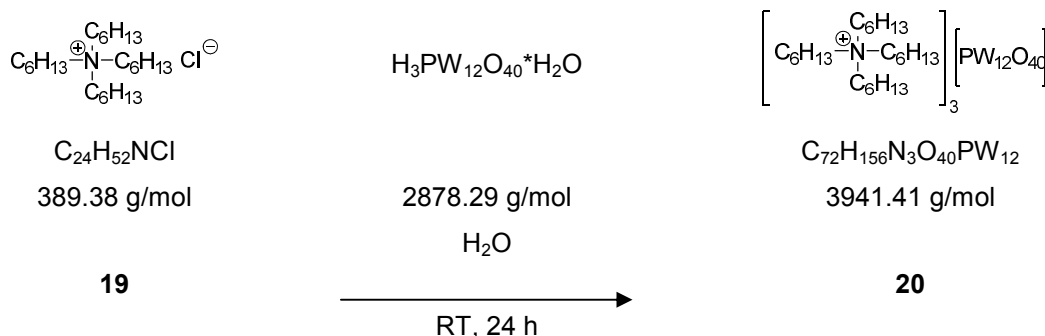
EA	C [%]	H [%]	N[%]
gemessen	8.75	1.38	2.55
berechnet	9.09	1.44	2.58

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3431 (br), 3147 (m), 3115, 2960 (w, NCH₃), 2932 (w), 1564 (s), 1465 (s), 1426, 1169 (s), 1080 (s, PO), 981 (s, W=O), 895 (s), 809 (s), 745 (br), 595 (w), 521, 510.

EDX P = 1 Atom%, W = 14 Atom%.

V.3 Ammonium Phosphorpolyoxowolfram Komplexe

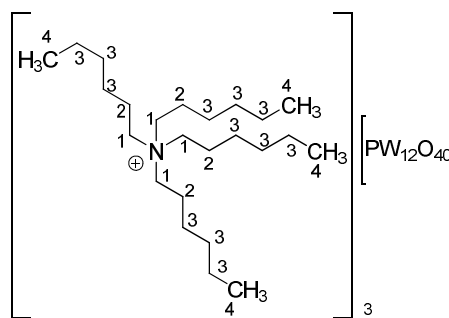
V.3.1 Tetrahexylammonium phosphorpolyoxowolframmat [THAMM]₃[PW₁₂O₄₀] [IV-08LGH-295A]



In einem 250 ml Rundkolben wurden 10.78 g (4.27 mmol, 1.0 eq) Phosphorpolyoxo- wolframatsäure in 100 ml Wasser vorgelegt, langsam mit 4.39 g (11.26 mmol, 3.0 eq) Tetrahexylammonium chlorid versetzt und für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein Niederschlag, welcher durch Zentrifugation abgetrennt und mit viel Wasser bis pH = 7 gewaschen wurde. Es wurde ein weißer Feststoff **20** erhalten.

20 $C_{72}H_{156}N_3O_{40}PW_{12}$
3941.41 g/mol

Ausbeute 15.0 g (89%)



20

DSC (Schmp.) 155.1°C

ESI-MS m/z M^+ , 354 (100%), 355 (90%).

1H -NMR (250 MHz, C_2D_6SO): δ = 0.89-0.94 (t, J = 6.45 Hz, 12H, H-4), 1.35 (brs, 24H, H-3), 1.62 (brs, 8H, H-2), 3.06-3.13 (m, 8H, H-1) ppm.
Signalverbreiterung beobachtet.

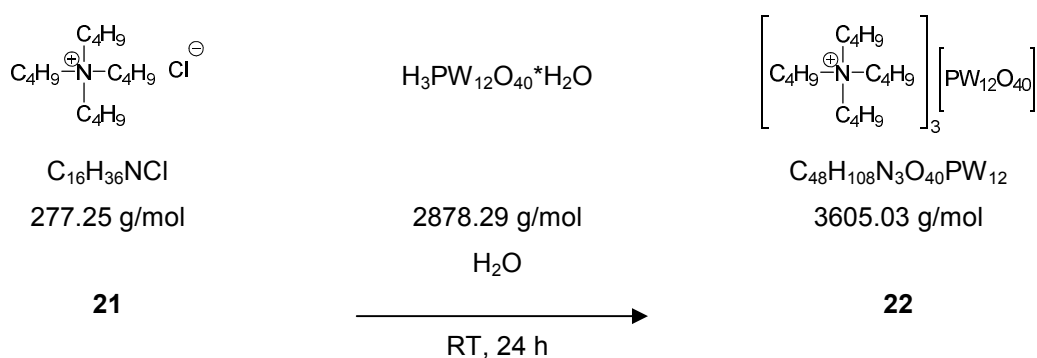
^{13}C -NMR (62 MHz, C_2D_6SO): δ = 14.17 (q, C-4), 22.27, 23.04, 26.49 (t, C-3), 31.79 (t, C-2), 59.41 (t, C-1) ppm.

^{31}P -NMR (101 MHz, C_2D_6SO): δ = -14.1 ppm.

ICP-AES	W [%]	P [%]	[P/W] [%]
gemessen	44.00	0.61	0.014
berechnet	55.98	0.79	0.014

FT-IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 2955$ (s), 2929 (s), 2862 (s), 2860 (s), 1483 (m), 1466 (w), 1378 (w), 1080 (s, W-O), 976 (s, W=O), 896 (s), 818 (brs, O-O), 522 (W-O-O).

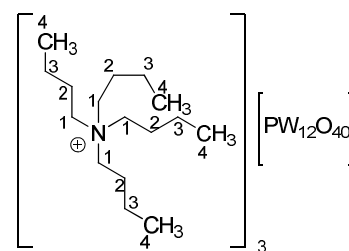
V.3.2 *Tetrabutylammonium phosphorpolyoxowolframmat* [TBAMM]₃[PW₁₂O₄₀]
[IV-08-LGH-287]



In einem 250 ml Rundkolben wurden 6.91 g (2.40 mmol, 1.0 eq) Polyoxowolframatsäure in 80 ml Wasser gelöst und sukzessive 2.0 g (7.20 mmol, 4.0 eq) Tetrabutylammonium chlorid hinzugegeben. Die Suspension wurde innerhalb von fünf Minuten milchig trüb und wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wurde mittels Zentrifugation abgetrennt, mit viel Wasser bis zu neutralem pH gewaschen und über Nacht bei 80°C im Trockenschrank getrocknet. Es wurde ein weißer Feststoff **22** erhalten.

22 $C_{48}H_{108}N_3O_{40}PW_{12}$
3605.03 g/mol

Ausbeute 7.5 g (86%)



22

DSC 206.2°C

ESI-MS m/z M^+ , 242 (100%), 243 (20%), 244 (5%).

1H -NMR (250 MHz, C_2D_6SO): δ = 0.90-0.96 (t, J = 7.4 Hz, 12H, H-4), 1.23-1.35 (m, 8H, H-3), 1.51-1.57 (m, 8H, H-2), 3.13-3.19 (m, 8H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, C_2D_6SO): δ = 13.44 (q, C-4), 19.14 (t, C-3), 22.99 (t, C-2), 57.46 (t, C-1) ppm.

^{31}P -NMR (101 MHz, C_2D_6SO) δ = -14.37 ppm.

RFA	P [%]	W [%]	P/W [%]
gemessen	0.89	61.2	0.014
berechnet	0.86	61.2	0.014

EA	O [%]
gemessen	20.60
berechnet	17.76

FT-IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$ = 2966 (w), 2875 (w), 1471 (w), 1080 (s, PO), 976 (s, W=O), 896, 813 (s), 521 (w).

¹H-NMR (250 MHz, C₂D₆SO): δ = 0.85-0.89 (t, J = 6.45 Hz, 12H, H-4), 1.29 (brs, 24H, H-3), 1.57 (brs, 8H, H-2), 3.13-3.19 (m, 8H, H-1) ppm.
Signalverbreiterung beobachtet.

¹³C-NMR (62 MHz, C₂D₆SO): δ = 13.76.17 (q, C-4), 20.91, 21.82, 25.36 (t, C-3), 30.51 (t, C-2), 57.59 (t, C-1) ppm.

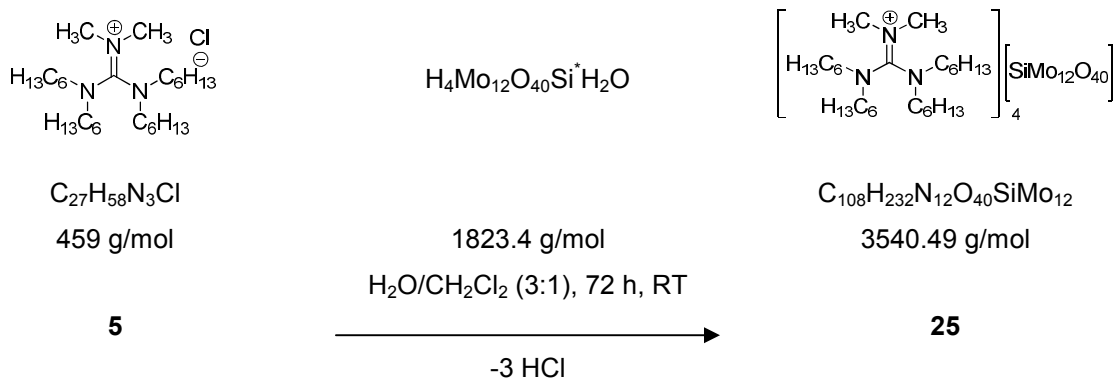
ICP-AES	W [%]	Si [%]	Si/W [%]
gemessen	50.11	0.52	0.0010
berechnet	51.39	0.65	0.0012

FT-IR (KBr) v(cm⁻¹) = 2955 (s), 2929 (s), 2862 (s), 2860 (s), 1483 (m), 1466 (m), 1378 (w), 1009 (s, Si-O), 965, 924 (s, SiO), 883 (s), 813 (brs), 531.

V.4 Polyoxomolybdat Komplexe auf Basis von Guadinium bzw. Imidazolium Kationen

V.4.1 Tetrahexyldimethylguanidinium siliciumpolyoxomolybdat [THMG]₄[SiMo₁₂O₄₀]

[II-07-LGH-133]

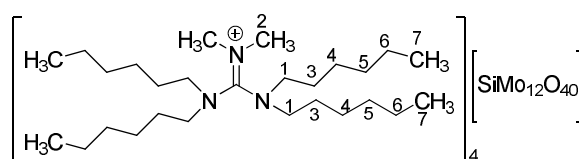


In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 3.00 g (6.58 mmol, 4.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium chlorid in 40 ml Wasser/Dichlormethan (3:1) vorgelegt und mit 3.00 g (1.64 mmol, 1.00 eq) Siliciumpolyoxomolybdsäure umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde über Nacht an der Ölpumpe getrocknet, wodurch 4.57 g eines grünen, harzartigen Stoffes **25** erhalten wurden.

25 $C_{108}H_{232}N_{12}O_{40}SiMo_{12}$

3540.49 g/mol

Ausbeute 4.57 g (79%)



25

ESI-MS m/z M^+ , 424 (100%).

1H -NMR (250 MHz, C_2D_6CO): δ = 0.85-0.91 (m, 12H, H-7), 1.28-2.00 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.90-3.45 (m, 14 H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, C_2D_6CO): δ = 15.4, 15.3 (q, C-7), 24.3, 24.2 (t, C-6), 28.3, 28.2, 27.6 (t, C-5), 29.7, 29.5, 29.2 (t, C-4), 33.4, 33.2, 33.1 (t, C-3), 42.0, 39.8 (q, C-2), 51.7, 51.1, 49.7, 49.6 (t, C-1), 165.5 (s, C=N) ppm.

EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	33.52	5.65	4.09
berechnet	36.87	6.65	4.78

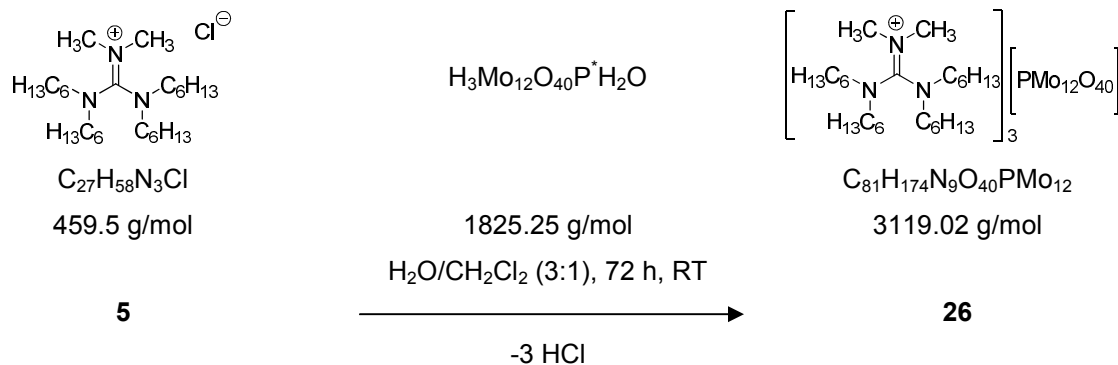
FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2928, 2859, 1579, 1538, 1466, 1420, 1377, 1061, 985 (s, MoO), 947 (s), 903 (s), 866 (s), 796 (s), 726 (s), 533, 507.

Verglichen mit FT-IR von $H_4Mo_{12}SiO_{40}$.

V.4.2 Tetrahexyldimethylguanidinium phosphorpolyoxomolybdat



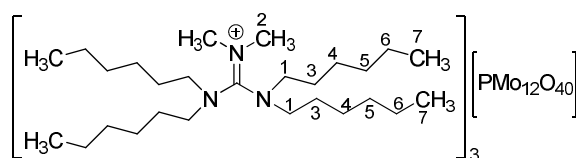
[II-07-LGH-134]



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 2.27 g (4.93 mmol, 3.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium chlorid in 30 ml Wasser und 10 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 3.00 g (1.64 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxomolybdatssäure umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde über Nacht an der Ölpumpe getrocknet, wodurch 3.88 g eines grünen, harzartigen Stoffes **26** erhalten wurden.

26 C₈₁H₁₇₄N₉O₄₀PMo₁₂
3119.02 g/mol

Ausbeute 3.88 g, 76%



26

DSC 71.10°C
(Schmp.)

ESI-MS m/z M⁺, 424 (100%).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.3-2.7 (m, 12H, H-7), 1.9-1.3 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 0.88-0.9 (m, 12H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 14.0, 14.1 (s, 4C-6), 22.5, 22.6 (t, C-5), 25.9, 26.5, 26.6, 26.0, 26.6 (t, C-4), 27.5, 27.7, 28.0 (t, 4C-3), 31.2, 31.3, 31.6 (t, C-2), 38.7, 40.7 (q, C-7), 48.0, 48.1, 49.4, 49.9 (t, C-1), 163.4, 165.5 (s, C=N) ppm.

³¹P-NMR (161 MHz, CDCl₃): δ = -7.5 ppm.

EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	39.12	6.84	4.78
berechnet	31.42	5.66	4.07

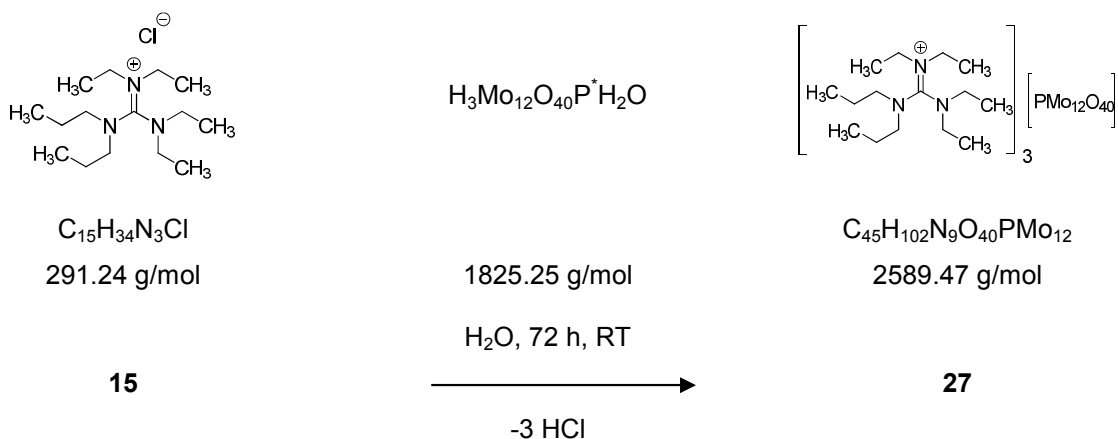
FT-IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3418$ (w), 2929 (s), 2955 (s), 2857 (s), 2869 (s), 1569, 1549, 1466, 1416, 1064 (s), 1062 (s), 956 (s), 879 (s), 806 (s).

Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten (siehe Anhang).

V.4.3 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N'',N''*-diethyl-guanidinium phosphorpolyoxomolybdat [EPEG]₃[PMo₁₂O₄₀]

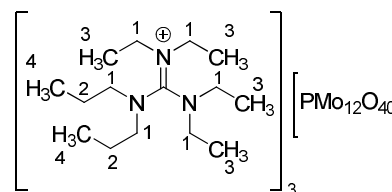
[II-07-LGH-135]



In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 0.90 g (3.28 mmol, 3.00 eq) Diethyldipropyl-dimethylguanidinium chlorid (Dr. Jäger, Uni Aalen) in 50 ml Wasser vorgelegt und mit 2.00 g (1.09 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolymolybdsäure umgesetzt. Die gelbgrüne Suspension wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, abfiltriert und mit Wasser bis pH 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht im Trockenschrank bei 80°C wurden 2.13 g eines gelbgrünen Feststoffs **27** erhalten.

27 $C_{45}H_{102}N_9O_{40}PMo_{12}$
2589.47 g/mol

Ausbeute 2.13 g (76%)



27

DSC (Schmp.) 245°C

ESI-MS m/z M^+ , 256 (100%), 257.4 (20%).

1H -NMR (250 MHz, C_2D_6SO): δ = 0.8-0.9 (t, 6H, J = 7.28 Hz, H-4), 1.1-1.2 (m, 12H, H-3), 1.3-1.5 (m, 4H, H-2), 2.9-3.31 (m, 12H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_2D_6SO): δ = 11.10 (q, C-4), 11.14, 12.57 (q, C-3), 20.32 (t, C-2), 41.52 (t, $N''CH_2$), 43.17, 43.24 (t, $N'CH_2$), 50.6 (t, NCH_2), 163.10 (s, C=N) ppm.

^{31}P -NMR (161 MHz, C_2D_6SO): δ = -3.1 (PO) ppm.

Es wurden weitere Signale bei -1.4 ppm, -0.3 ppm und -0.1 ppm gefunden, welche Molybdän-Satelliten zugeordnet werden könnten.

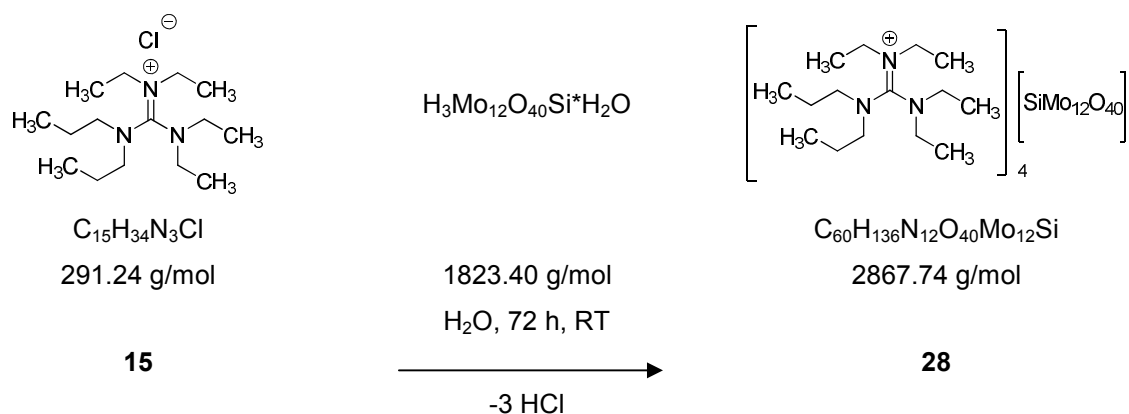
EA		C [%]	H [%]	N [%]
	gemessen	19.48	3.70	4.58
	berechnet	20.86	3.97	4.86

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2970 (m), 2934, 2875, 1628, 1540, 1455, 1438, 1381, 1301, 1268, 1178, 1062 (s, PO), 955 (s), 879 (s), 805 (s).

Verglichen mit den IR-FT-Werten von H₃Mo₁₂PO₄₀.

V.4.4 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N'',N''*-diethyl-guanidinium siliciumpolyoxo-
molybdat [EPEG]₄[SiMo₁₂O₄₀]

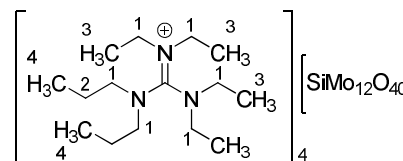
[II-07-LGH-136]



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 1.10 g (3.78 mmol, 4.00 eq) Diethyldipropyl-dimethylguanidinium chlorid in 50 ml Wasser vorgelegt und mit 2.00 g (1.09 mmol, 1.00 eq) Siliciummolybdatsäure umgesetzt. Die grüne Suspension wurde für 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und mit Wasser bis pH = 7 gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht im Trockenschrank bei 70°C wurden 2.38 g eines grünen, harzartigen Feststoffs **28** erhalten.

28 $C_{60}H_{136}N_{12}O_{40}Mo_{12}Si$
2867.74 g/mol

Ausbeute 2.38 g (77%)



28

DSC (Schmp.) 258.9°C

ESI-MS m/z M^+ , 256 (100%), 257 (20%).

1H -NMR (400 MHz, C_2D_6SO): δ = 0.8-0.9 (t, 6H, J = 7.28 Hz, H-4), 1.1-1.2 (m, 12H, H-3), 1.3-1.5 (m, 4H, H-2), 2.9-3.31 (m, 12H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, C_2D_6SO): δ = 11.15 (q, C-4), 12.58 (q, C-3), 20.32 (q, C-2), 41.51 (t, $N''CH_2$), 43.18, 43.25 (t, $N'CH_2$), 50.61 (t, NCH_2), 163.07 (s, C=N) ppm.

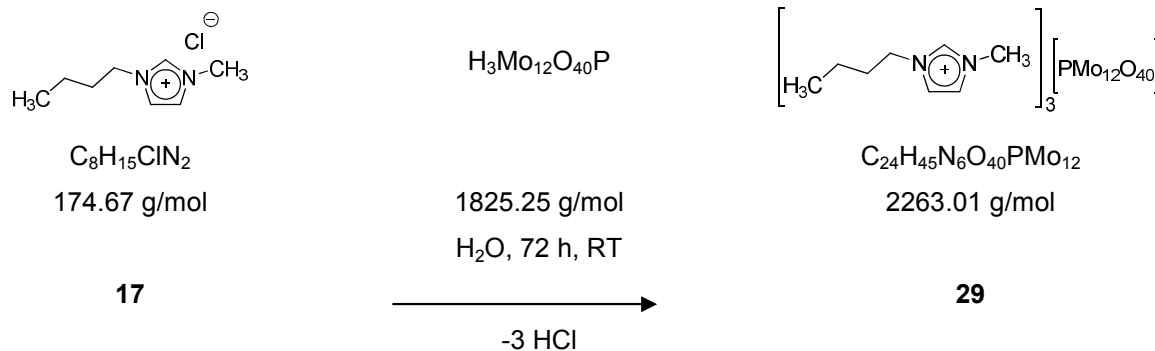
EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	23.29	4.46	5.22
berechnet	25.33	4.82	5.91

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2962 (s), 2933 (s), 2874, 1627 (w), 1540 (s), 1457, 1437 (w), 1343, 1268, 1201, 1178, 1074, 985 (m), 946 (s, Mo=O), 901 (s), 867 (m), 796 (s).

V.4.5 1*N*-Butyl,3*N*-methylimidazolium phosphorpolyoxomolybdat



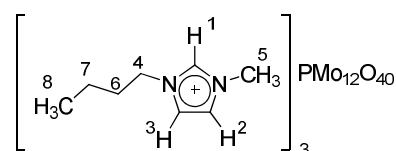
[II-07-LGH-150]



In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 0.83 g (4.90 mmol, 3.00 eq) Butylmethylimidazoliumchlorid in 40 ml Wasser vorgelegt und mit 3.00 g (1.60 mmol, 1.00 eq) Phosphorpolyoxomolybdatssäure umgesetzt. Die gelbe Suspension wurde für 72 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und mit Wasser bis zu neutralem pH gewaschen. Nach dem Trocknen über Nacht bei 80°C wurden 3.00 g eines gelben Feststoffs erhalten.

29 C₂₄H₄₅N₆O₄₀PMo₁₂
2263.01 g/mol

Ausbeute 3.00 g (83%)



29

DSC (Schmp.) 185.81°C

ESI-MS m/z M⁺, 139 (100%).

¹H-NMR (250 MHz, C₂D₆SO): δ = 0.06-0.11 (t, J = 7.24, 7.38 Hz 3H, H-8), 0.38-0.49 (m, 2H, H-7), 0.89-1.01 (m, 2H, H-6), 3.03 (s, 3H, H-5), 3.31-3.37 (t, J = 7.13 Hz, 2H, H-4), 6.86-6.92 (d, J = 15.00 Hz, 2H, H-3, H-2), 8.28 (s, 1H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, C₂D₆SO): δ = 14.7 (s, C-8), 21.0 (t, C-7), 33.8 (t, C-6), 37.7 (s, C-5), 51.4 (t, C-4), 125.5 (d, C-3), 125.9 (d, C-2) ppm.
C1 konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (101 MHz, C₂D₆SO): δ = -2.88 ppm.

RFA	Mo [%]	P [%]
gemessen	50.27	1.14
berechnet	51.40	1.38

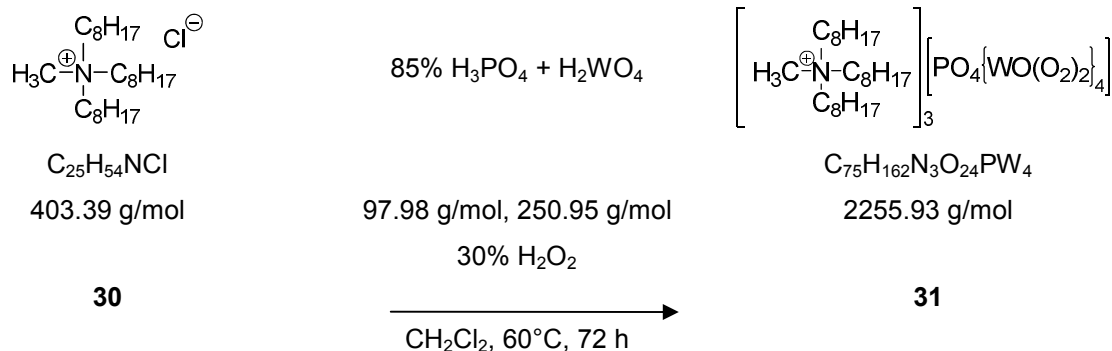
EA	C [%]	H [%]	N [%]
gemessen	13.28	2.09	3.82
berechnet	12.87	2.02	3.75

FT-IR (KBr) ν(cm⁻¹) = 2970 (m), 2934, 2875, 1651 (w), 1561, 1542, 1459, 1165, 1063.06 (s, PO), 958, 879 (s, MoO).
Verglichen mit IR-FT von H₃Mo₁₂PO₄₀.

V.5 Peroxowolframate auf Basis von Guanidinium bzw. Ammonium Kationen

V.5.1 Trioctylmethylammonium diperoxowolframphosphat (Venturello-Katalysator)^[50,93]

[II-07-LGH-83]



In einem 100 ml Rundkolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 2.50 g (10 mmol, 1.00 eq) Wolframsäure tropfenweise mit 9 ml 30% H₂O₂ versetzt und die Suspension innerhalb von 72 Stunden auf 60°C erhitzt. 0.62 ml (2.50 mmol) 40% Phosphorsäure wurden hinzugefügt und der Ansatz wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer wässrigen Lösung 2.09 g (5.00 mmol, 0.5 eq) Methyltrioctylammoniumchlorid in 40 ml Dichlormethan umgesetzt und der Ansatz für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurde ein gelbes Harz **31** erhalten.

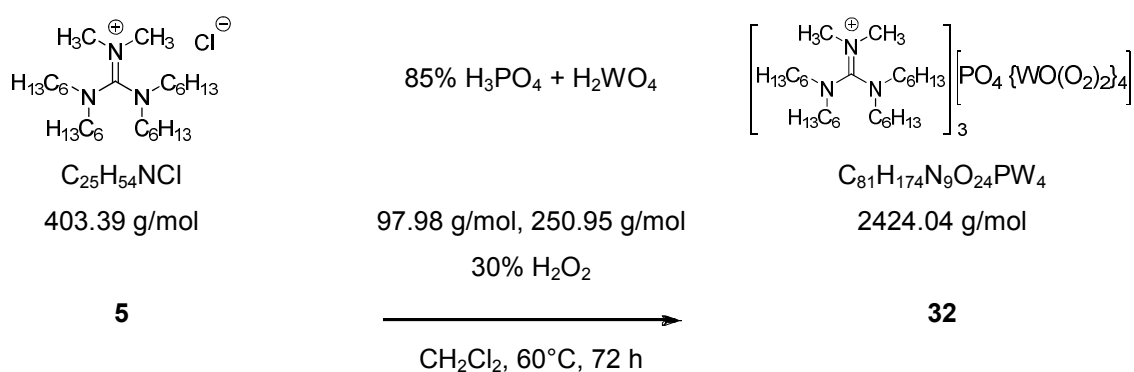
31	C ₇₅ H ₁₆₂ N ₃ O ₂₄ PW ₄ 2255.93 g/mol	<p style="text-align: center;">31</p>
Ausbeute	3.70 g (98%) Lit. ^[49] (98%)	
DSC	150°C (Glasübergang)	
ESI-MS	m/z M ⁺ , 368 (100%).	
¹H-NMR	(400 MHz, CDCl ₃): δ = 0.77-0.81 (t, J = 6.7 Hz, 9H, H-9), 1.80-1.23 (m, 32H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4), 1.59 (s, 5H, 2H-3, H-2), 3.197-3.27 (m, 8H, 3H-1, 2H-3) ppm.	
¹³C-NMR	(100 MHz, CDCl ₃): δ = 13.82 (q, C-9), 21.98, 22.38 (t, C-8, C-7), 26.01 (t, C-6), 28.84, 28.89 (t, C-4, C-5), 31.55 (t, C-3), 49.79 (q, C-2), 61.00 (t, C-1) ppm.	
³¹P-NMR	(101 MHz, CD ₃ CN): δ = 4.16-4.34 (t, J = 9.2 Hz, 1.5 P) ppm. ^[49]	

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 2909.48 (s, CH₃), 1467, 1378, 1261, 1079 (s, P-O), 975 (br, W=O), 845 (br, O-O), 525 (s, W-O-O).^[50,94]

EDX P = 0.89 Atom%, W = 3.68 Atom%.

V.5.2 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium diperoxowolframphosphat
[THMG]₃[PW₄O₂₄]

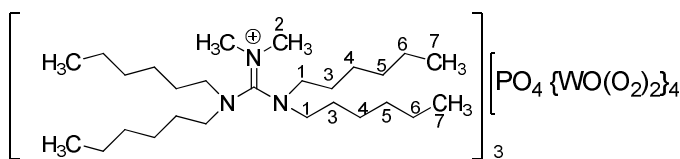
[I-06-LGH-54]



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter und Rückflusskühler wurden 5.00 g (20 mmol, 4.00 eq) Wolframsäure tropfenweise mit 14 ml 30% H₂O₂ versetzt und die gelbe Suspension für zwei Stunden auf 60°C erhitzt. 0.62 ml (2.50 mmol, 0.125 eq) 80% Phosphorsäure wurden hinzugefügt und der Ansatz wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer wässrigen Lösung von 0.918 g (2.00 mmol, 0.1 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium chlorid in 20 ml Dichlormethan umgesetzt und der Ansatz für weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurde ein zähflüssiges Öl **32** erhalten.

32 $C_{81}H_{174}N_9O_{24}PW_4$
2424.04 g/mol

Ausbeute 1.16 g (19%)
(bezogen auf
Phosphorsäure)



32

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.84-0.89 (t, J = 6.2 Hz, 3H, H-7), 1.23-1.67 (m, H-32, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.70-3.24 (m, 13H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.89, 13.98 (q, C-7), 22.33, 22.48 (t, C-6), 26.38, 26.56 (t, C-5), 27.36, 27.65 (t, C-4), 31.26, 31.53 (t, C-3), 40.82 (q, C-2), 49.21, 49.55 (t, C-1), 163.30 (s, C=N) ppm.

^{31}P -NMR (101 MHz, $CDCl_3$): δ = +4.2 ($^2J_{P-W}$ = 18.7), 3.17 ($^2J_{P-W}$ = 17.5) ppm.^[95]

Es wurden weitere Signale bei -5.87 ppm, -5.02 (0.84 ppm), 8.13 und 8.87 (0.74 ppm) gefunden, welche Wolfram-Satelliten zugeordnet werden könnten.

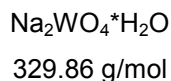
FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 2955, 2931, 2869, 2860, 1573, 1544, 1467, 1418, 1378, 1302, 1079 (s, P-O), 986, 976 (m, W=O), 896 (br, O-O), 548, 525 (w, W-O-O).^[50,94]

ICP-AES	P [%]	W [%]	P:W
	0.34	1.3	1:4

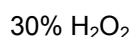
V.5.3 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidiniumperoxowolframat
 [THMG]₂[W₂O₁₁]

[III-08-LGH-231]

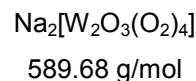
Erster Syntheseschritt



33

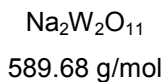
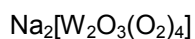


RF bis farblos

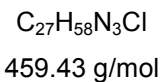
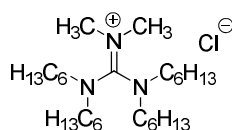


34

Zweiter Syntheseschritt

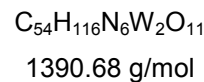
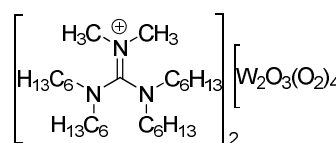


35



1) 6 M HCl, CH₂Cl₂

2) RT, 12 h

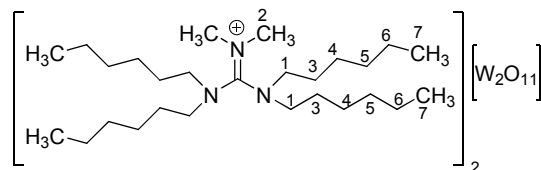


36

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 2.00 g Na₂WO₄·H₂O (6.06 mmol, 1.00 eq) mit 10 ml 30% H₂O₂ versetzt und unter stetigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfärbung der Mischung wurde der Ansatz abgekühlt und mit 6.00 M Salzsäure auf pH 3 angesäuert. 5.56 g Tetrahexyldimethylguanidiniumchlorid (12.12 mmol, 2.00 eq) in Dichlormethan wurden tropfenweise hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Es wurde ein gelbes Öl **36** erhalten.

36 $C_{54}H_{116}N_6W_2O_{11}$
1390.68 g/mol

Ausbeute 5.81 g (68%)



36

ESI-MS m/z M^+ , 425 (100%), 425 (50%),
 m/z M^- , 544,
[$M-2$] $^-$, 540 (100%),
[$M-50$] $^-$, 492 (100%), 494 (70%), 493 (30%), 495 (30%), 496 (10%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.71-0.80 (m, 12H, H-7), 1.09-1.84 (m, 32 H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.67-3.16 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.
Signalverbreiterung beobachtet.

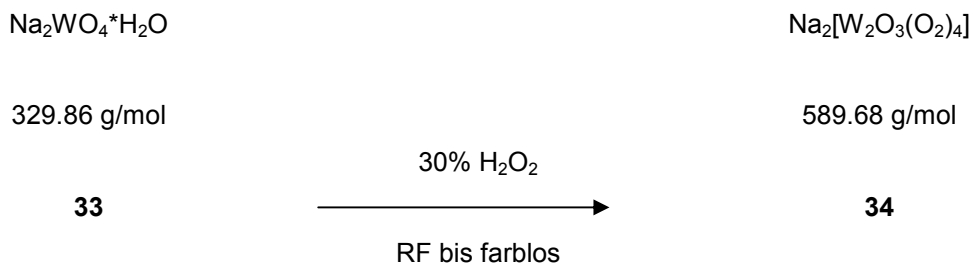
^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.17, 14.23 (q, C-7), 22.79, 22.79 (t, C-6), 25.98, 26.74, 26.83, 26.89 (t, C-5), 27.77, 28.14 (t, C-4), 31.56, 31.75, 31.84 (t, C-3), 38.49, 41.31 (q, C-2), 48.21, 48.29, 49.76, 50.21 (t, C-1) ppm.

FT-IR (Disk) $\nu(cm^{-1})$ = 2954, 2928 (s), 1580, 1540, 1462 (s, C=N, konjugiert), 1377, 1315, 1240, 1197, 1142, 1117, 1060 (w, Progressionsbanden, CH_2), 957 (m, W=O), 884 (w), 805 (brs, O-O).

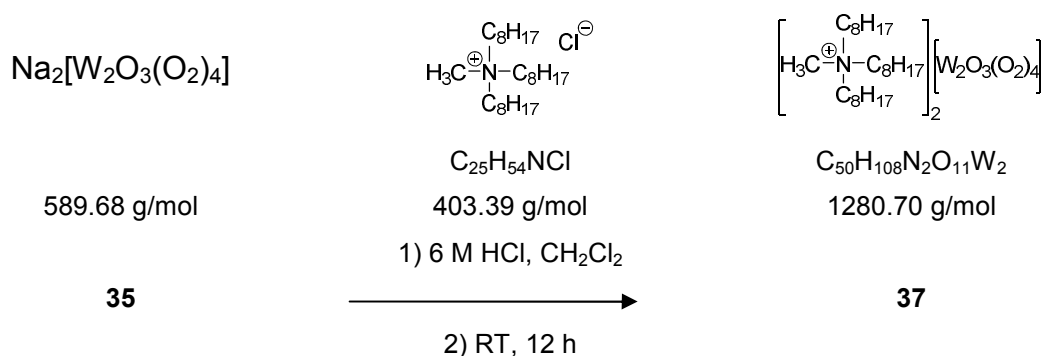
V.5.4 Trioctylmethylammonium dioxowolframat [TOMAMM]₂[W₂O₁₁]

[III-08-LGH-232]

Erster Syntheseschritt



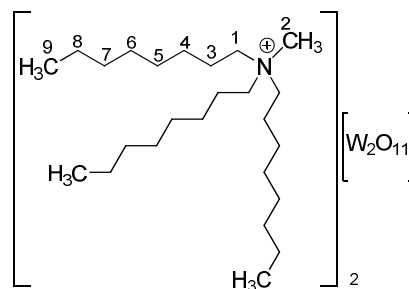
Zweiter Syntheseschritt



In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 2.00 g Na₂WO₄·H₂O (6.06 mmol, 1.00 eq) mit 10 ml 30% H₂O₂ versetzt und unter stetigem Rühren unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfärbung der Mischung wurde der Ansatz abgekühlt und mit 6.00 M Salzsäure auf pH = 3 angesäuert. 4.90 g Trioctylmethylammoniumchlorid (12.12 mmol, 2.00 eq) in Dichlormethan wurden tropfenweise hinzugegeben und die Mischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Es wurde ein braunes und stark viskoses Öl erhalten.

37 $C_{50}H_{108}N_2O_{11}W_2$
1280.70 g/mol

Ausbeute 4.53 g (58%)



37

ESI-MS m/z M^+ , 368 (100%), 355 (40%),
 $[2M^+ + Ac + H]^+$, 766 (35%).

m/z M^- , 544,

$[M-64]^-$, 484,

$[M-48]^-$, 436 (100%), 438 (70%), 437 (32%), 439 (30%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78-0.83 (t, J = 5.8 Hz, 9H, H-9), 1.20-1.28 (m, 36 H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 1.62 (brs, 3H, H-2), 3.35 (brs, 6H, H-1) ppm.

Signalverbreiterung beobachtet.

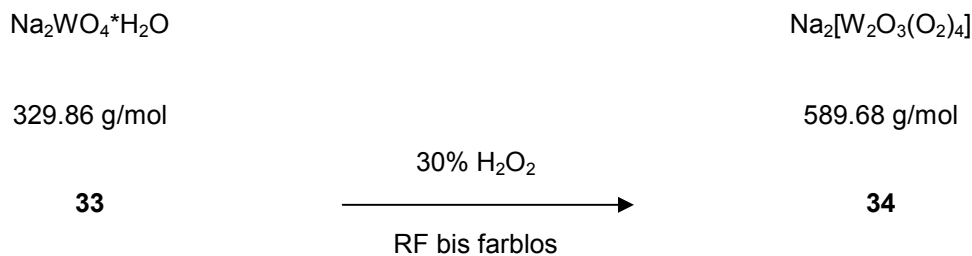
^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.91 (q, C-9), 22.27 (t, C-8), 22.44 (t, C-7), 26.18 (t, C-6), 28.88 (t, C-5), 28.98 (t, C-4), 31.51 (t, C-3), 49.01 (q, C-2), 61.32 (t, C-1) ppm.

FT-IR (Disk) ν (cm^{-1}) = 2921, 2855 (s), 1465, 1045 (w, W-O), 957 (m), 888 (w), 813 (brs, O-O), 586 (W-O-O).

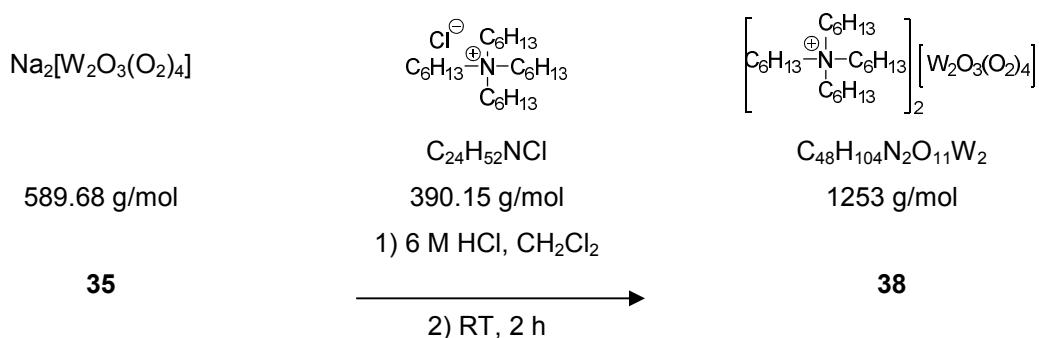
V.5.5 Tetrahexylammonium dioxowolframat [THAMM]₂[W₂O₁₁]

[IV-08-LGH-237]

Erster Syntheseschritt



Zweiter Syntheseschritt

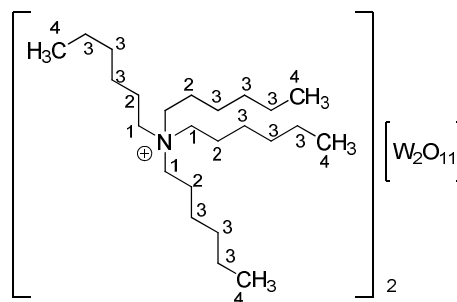


In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropfrichter und Septum wurden 3.00 g (9.09 mmol, 1.0 eq) Natriumwolframat tropfenweise mit 15 ml 30% H₂O₂ versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfärbung der gelben Lösung wurde der Ansatz abgekühlt und mit 6.00 M Salzsäure auf pH = 2 angesäuert. 7.10 g (18.19 mmol, 2.0 eq) Tetrahexylammonium chlorid in 60 ml Dichlormethan wurden tropfenweise hinzugegeben und die zweiphasige Mischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in Ethanol umkristallisiert. Es wurden weiße, luftempfindliche und stark hygroskopische Kristalle erhalten, welche an der Hochvakuumpumpe getrocknet wurden.

38 $C_{48}H_{104}N_2O_{11}W_2$

1253 g/mol

Ausbeute 6.64 g (58%)



38

ESI-MS m/z M^+ , 354 (100%), 355 (50%).

DSC 199.16°C (verbreiteter Peak).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.86-0.88 (brs, 12H, H-4), 1.37 (brs, 24H, H-3), 1.65 (brs, 8H, H-2), 3.33 (brs, 8H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.75 (q, C-4), 22.09, 22.26, 25.93 (t, C-3), 59.00 (t, C-1) ppm.

FT-IR $\nu(cm^{-1})$ = 2957, 2930 (s), 2860, 1487, 1470, 1379, 1056 (w, W-O), 976 (m), 889 (m), 816 (s, O-O), 587 (br, W-O-O).

RFA	W [%]
gemessen	25.8
berechnet	29.34

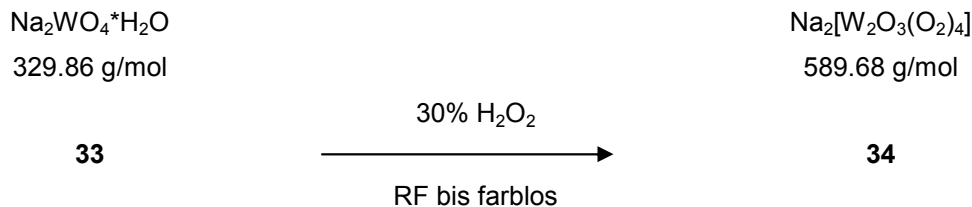
Röntgenstrukturanalyse

Für die Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus Ethanol erhalten

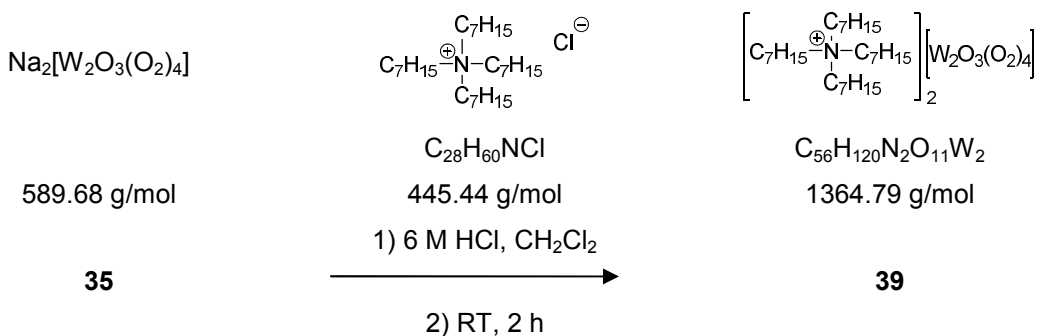
V.5.6 Tetraheptylammonium dioxowolframmat [THAMM]₂[W₂O₁₁]

[IV-08-LGH-238]

Erster Syntheseschritt



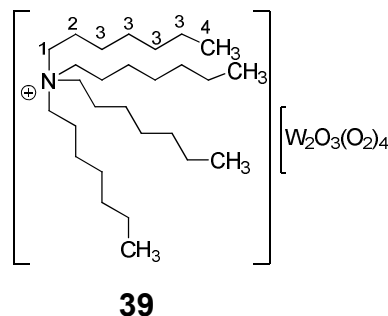
Zweiter Syntheseschritt



In einem 250 ml Dreihalskolben mit Tropfrichter und Septum wurden 1.85 g (5.60 mmol, 1.0 eq) Natriumwolframmat tropfenweise mit 10 ml 30% H₂O₂ versetzt und die Mischung unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfärbung der gelben Lösung wurde der Ansatz abgekühlt und mit 6.00 M Salzsäure auf pH = 2 angesäuert. 5.00 g (11.20 mmol, 2.0 eq) Tetraheptylammonium chlorid in 45 ml Dichlormethan wurden tropfenweise hinzugegeben und die zweiphasige Mischung für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, dreimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das ölige Produkt an der Hochvakuumpumpe getrocknet.

39 $\text{C}_{56}\text{H}_{120}\text{N}_2\text{O}_{11}\text{W}_2$
 1364.79 g/mol

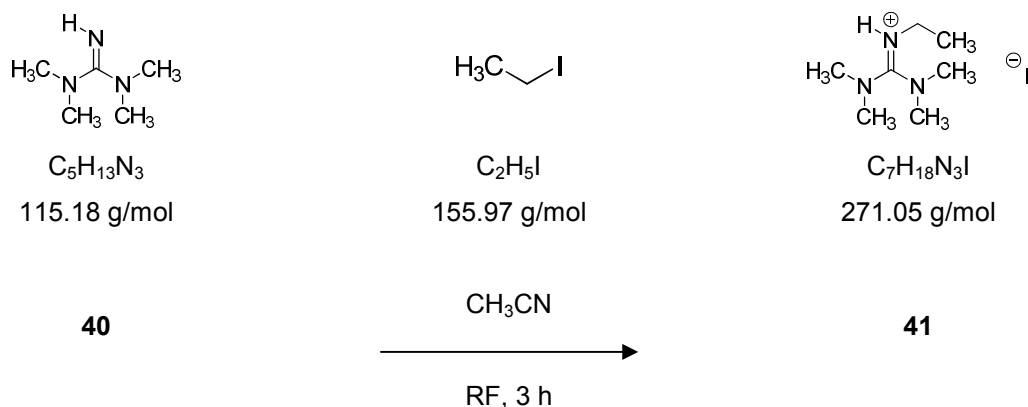
Ausbeute 5.46 g (71%)



$^1\text{H-NMR}$	(250 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.71$ (brs, 12H, H-4), 1.12-1.20, m, 32H, H-3), 1.52 (brs, 8H, H-2), 3.19 (brs, 8H, H-1) ppm.
$^{13}\text{C-NMR}$	(62 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.61$ (q, C-4), 21.79, 22.07, 25.93 28.34, 31.10 (t, C-3), 57.20 (t, C-1) ppm.
FT-IR (KBr)	$\nu(\text{cm}^{-1}) = 2955, 2926$ (s), 2857, 1487, 1467, 1378, 1051 (w, W-O), 957, 916, 886 (m), 806 (m), 816 (s, O-O).

V.6 Pentaalkylierte Guanidiniumsalze

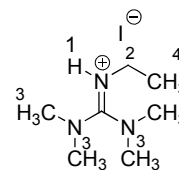
V.6.1 *N,N,N',N'*-Tetramethyl,*N''*-ethyl,*N''*-*H*-guanidinium iodid [TMEGH][I] [IV-08-LGH-219B], [IV-08-LGH-230]



In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 18.28 g (0.16 mol, 1.00 eq) Tetramethylguanidin in 150 ml Acetonitril vorgelegt, tropfenweise mit 14.00 ml (0.17 mol, 1.10 eq) Ethyliodid versetzt und die Reaktionsmischung unter Rückfluss für drei Stunden gerührt. Die Lösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und dreimal mit Diethylether (je 30 ml) gewaschen. Die Acetonitril-Phase wurde am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und der Rückstand über Nacht an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 37.52 g eines weißen Feststoffs erhalten. Rückstände von Ethyliodid konnten nicht vollständig entfernt werden.

41 $C_7H_{18}N_3I$
271.05 g/mol

Ausbeute 37.52 g (87%)



41

DSC (Schmp.) 109.2°C

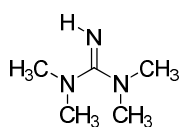
ESI-MS m/z M^+ , 144 (100%),
 M^- , 127 (100%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.36-1.41 (t, J = 7.2 Hz, H-4), 2.99-3.13 (m, H-3), 3.27-3.38 (m, H-2), 7.98 (brs, NH) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 15.49 (q, CH_3), 41.15, 41.27 (q, NCH_3), 43.92 (NCH_2), 160.91, 163.03 (s, $C=N$) ppm.

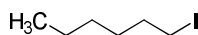
FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3216 (br, NH), 2969, 2930 (br), 1651, 1567, 1469, 1405, 1295, 1229, 1180, 1134, 1063, 1007, 882, 708.

V.6.2 *N,N,N',N'*-Tetramethyl,*N''*-hexyl,*N''*-*H*-guanidinium iodid [TMHGH][I]
[IV-08-LGH-219A], [IV-08-LGH-226]

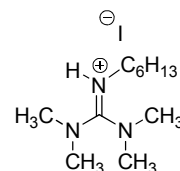
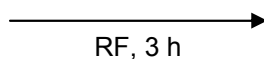


$C_5H_{13}N_3$
115.18 g/mol

40



$C_6H_{13}I$
212.80 g/mol
 CH_3CN



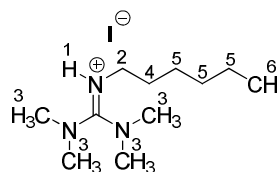
$C_{11}H_{26}N_3I$
327.80 g/mol

42

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 9.14 g (79.51 mmol, 1.00 eq) Tetramethylguanidin in 100 ml Acetonitril vorgelegt, tropfenweise mit 12.96 ml (87.47 mmol, 1.10 eq) Hexyliodid versetzt und die Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde dreimal mit Diethylether (je 30 ml) gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 23.78 g einer festen bis harzartigen Substanz **42** erhalten.

42 C₁₁H₂₆N₃I
327.8 g/mol

Ausbeute 23.78 g (91%)



42

DSC (Schmp.) 73.7°C

ESI-MS m/z M⁺, 200 (100%),
[M + CH₂Cl₂]⁺ 284 (50%),
m/z M⁻, 127 (100%).

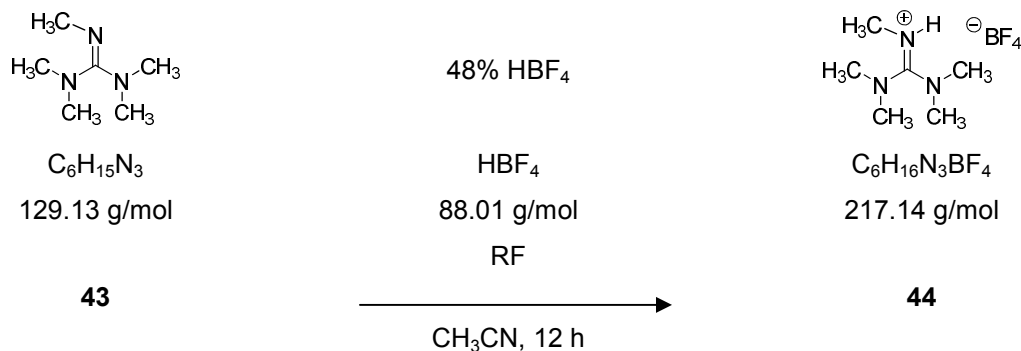
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.71-0.77 (m, 3H, H-6), 1.06-1.21 (m, 6H, H-5), 1.51-1.67 (m, H-4), 2.93-3.12 (m, 15H, H-3, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.47 (q, C-6), 25.92, 27.22, 29.48 (t, C-5), 30.71 (t, C-4), 40.37, 40.87, 41.14, 41.19 (q, C-3), 44.66 (t, C-2), 160.60, 162.65 (s, C=N) ppm.

FT-IR (KBr) ν (cm⁻¹) = 3161 (br, NH), 2922, 1575, 1404, 1302, 1234, 1142, 1072, 899, 723.

V.6.3 *N,N,N',N'*-Tetramethyl,*N''*-methyl,*N''*-H-guanidinium tetrafluorborat
[TMMGH][BF₄]

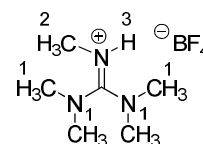
[III-08-LGH-216]



In einem 100 ml Dreihalskolben mit Septum wurden 1.94 g (15.04 mmol, 1.0 eq) Pentamethylguanidin (Dr. Günter, Degussa AG) in 40 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit 1.13 ml (18.05 mmol, 1.20 eq) 48% HBF₄ bis zum Ende der Gasentwicklung versetzt. Die klare Lösung wurde über Nacht unter Rückfluss gerührt, abgekühlt und mit Diethylether extrahiert. Das Acetonitril-Phase wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand an der Ölpumpe getrocknet.

44 C₆H₁₆BF₄N₃
217.14 g/mol

Ausbeute 1.95 g (60%)



44

ESI-MS m/z M⁺, 130 (100%),
M⁻, 87 (100%).

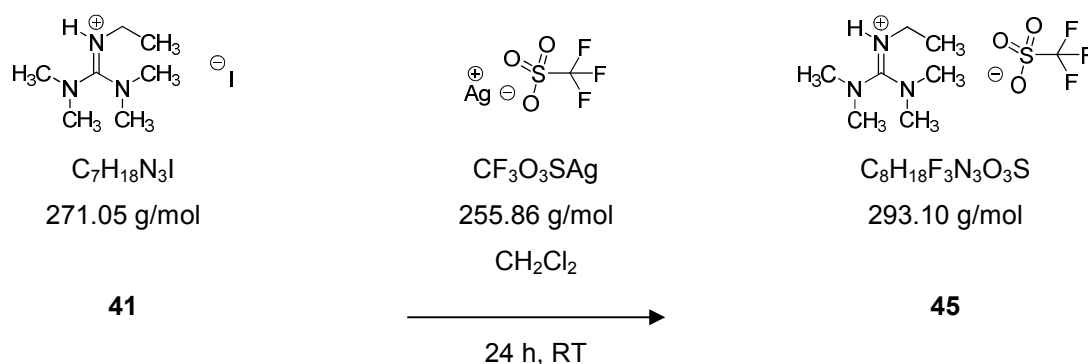
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 2.72 (d, 1H, J = 2.78 Hz, NH), 2.77-2.78 (d, J = 2.72 Hz, H-2), 2.83-2.84 (sbr, 12H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.21$ (q, C-2), 39.27 (q, C-1), 161.89 (q, C=N) ppm.

FT-IR (KBr) $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3377$ (m, NH), 2946, 2918 (m, CH_3), 1631 (s, CH_3), 1406, 1035 (sbr, BF).

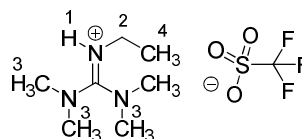
V.6.4 *N,N,N',N'*-Tetramethyl,*N''*-ethyl,*N''*-H-guanidinium trifluormethansulfonat
[TMEGH][OTf]

[IV-08-LGH-291A]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 2.0 g (7.38 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium iodid in 50 ml Dichlormethan vorgelegt, mit 2.28 g (8.86 mmol, 1.20 eq) Silbertrifluormethansulfonat versetzt und der Ansatz für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff (Silberiodid), welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer von überschüssigem Lösemittel befreit und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 2.1 g des Produktes als farbloses Öl **45** erhalten.

45 $C_8H_{18}F_3N_3O_3S$
293.10 g/mol



Ausbeute 2.1 g (97%)

45

ESI-MS m/z M^+ , 144 (100%),
 $[M + 28]^+$, 172 (100%),
 M^- , 149 (100%),
 $[M + H]^+$, 150 (40%).

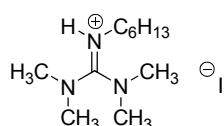
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.14-1.19 (t, J = 7.15 Hz, 3H, H-4), 2.99-3.13 (d, J = 8.1 Hz, 12H, H-3), 3.11-3.16 (m, 2H, H-2), 6.73 (brs, NH, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.6 (q, C-4), 39.53 (q, C-3), 40.04 (t, C-2), 112.64, 117.72, 122.81, 127.89 (Quartett, J = 320 Hz, CF_3), 161.24, 162.9 (s, C=N) ppm.

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3297 (s, NH), 2778, 2943, 1618, 1598 (s), 1275, 1254, 1224 (sbr, SO_2), 1031 (S=O) ppm.

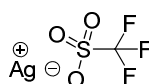
V.6.5 *N,N,N',N''-Tetramethyl,N''-hexyl,N''-H-guanidinium trifluormethansulfonat*
[TMHGH][OTf]

[IV-08-LGH-289A]



$C_{11}H_{26}N_3I$
327.80 g/mol

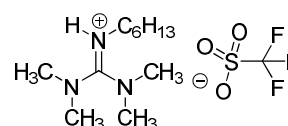
42



CF_3O_3SAg
255.86 g/mol

CH_2Cl_2

24 h, RT



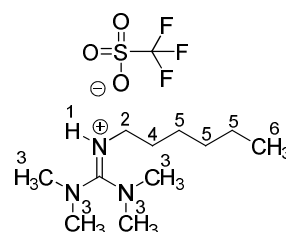
$C_{12}H_{26}N_3O_3SF_3$
349.16 g/mol

46

In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.00 g (15.25 mmol, 1.00 eq) Tetramethylhexylguanidinium iodid in 50 ml Dichlormethan vorgelegt, mit 4.70 g (18.30 mmol, 1.20 eq) Silbertrifluormethansulfonat versetzt und der Ansatz bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff (Silberiodid), welcher abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer von überschüssigem Lösemittel befreit und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 5.33 g des Produktes als farbloses Öl erhalten.

46 $C_{12}H_{26}N_3O_3SF_3$
349.16 g/mol

Ausbeute 5.33 g (99.8%)



46

ESI-MS m/z M^+ , 200 (100%),
 $[M + CH_2Cl_2]^+$, 284 (100%), 285 (40%),
 M^- , 149 (100%).

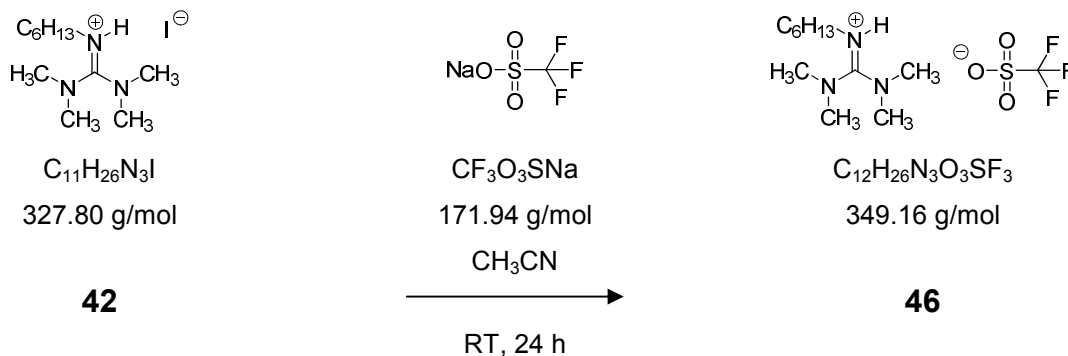
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.67-0.71 (t, J = 6.7 Hz, 3H, H-6), 1.13 (sbr, 6H, H-5), 1.41-1.46 (m, 2H, H-4), 2.84 (brs, 12H, H-3), 2.95-3.03 (m, 2H, H-2), 6.68-6.71 (m, NH, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.65 (q, C-6), 22.14, 26.00, 27.29, 29.40, 30.97 (t, C-5, C-4), 39.36, 39.55, 39.98, 39.94 (q, C-3), 49.38, 45.16 (t, C-2), 112.70, 117.79, 122.88, 127.97 (Quartett, J = 320 Hz, CF_3), 161.31, 162.94 (s, C=N) ppm.

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3288, 3209 (sbr, NH), 2956, 2933, 2873, 2861 (s), 1616, 1559 (s), 1277, 1251 (sbr, SO_2), 1157, 1031 (s, S=O).

V.6.6 *N,N,N',N'*-Tetramethyl,*N''*-hexyl,*N''*-*H*-guanidinium trifluormthansulfonat
[TMHGH][OTf]

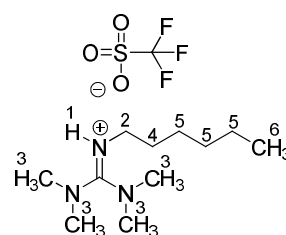
[IV-08-LGH-235]



In einem 100 ml Rundkolben wurden 6.18 g (18.52 mmol, 1.00 eq) Tetramethylhexylguanidinium iodid in 60 ml Acetonitril vorgelegt und mit 3.57 g (20.74 mmol, 1.2 eq) Natriumtriflat umgesetzt. Die Lösung wurde bei Raumtemperatur für 24 h gerührt, der weiße Feststoff (Natriumiodid) in der Eiskälte abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet und in kaltem DMF aufgenommen. Natriumiodidkristalle welche sich in der Kälte gebildet haben wurden kalt abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknen des Rückstandes über Nacht bei 60°C an der Ölpumpe ergab 4.0 g des harzartigen Produkts.

46 C₁₂H₂₆N₃O₃SF₃
349.16 g/mol

Ausbeute 4.0 g (62%)



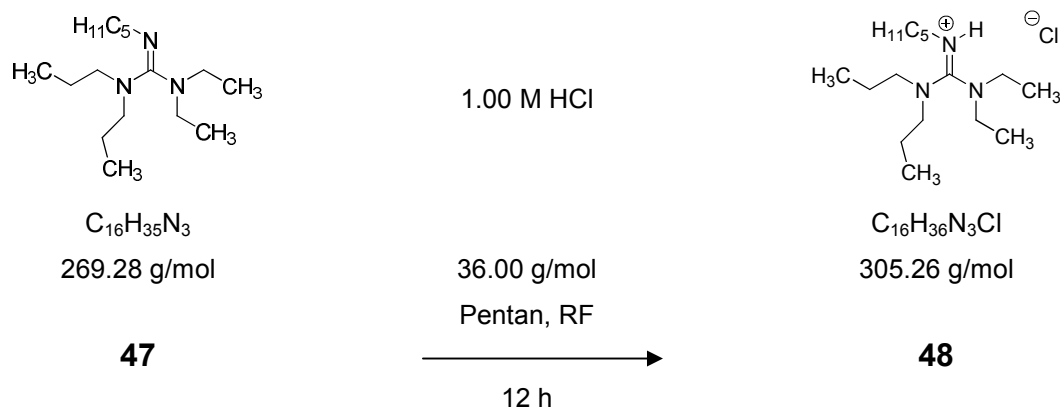
46

ESI-MS m/z M⁺, 200 (100%),
m/z M⁻ 149 (100%).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_2\text{D}_6\text{SO}$): $\delta = 1.24\text{-}1.27$ (t, 3H, H-6), 1.67 (s, 6H, H-5), 1.96-1.98 (m, 2H, H-2), 3.37-3.38 (m, 12H, H-3), 3.53-3.65 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, H-2), 3.9 (sbr, 1H, H-1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (62 MHz, CDCl_3): $\delta = 13.43$ (q, C-6), 21.66 (t, C-5), 25.44 (t, C-5), 26.79 (t, C-5), 28.91 (t, C-5), 30.52 (t, C-4), 44.28 (q, C-3), 48.71 (q, C-3), 112.47, 117.12, 122.68, 127.79 (q, CF_3 , $J = 321$ Hz): 160.54, 162.24 (s, C=N) ppm.

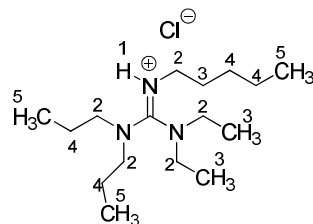
V.6.7 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-pentyl,*N''*-*H*-guanidinium chlorid [EPPGH][Cl]
[II-07-LGH-125]



In einem 250 ml Schlenkkolben wurden 8.65 g (30.24 mmol, 1.00 eq) Diethyldipropyl-pentylguanidin (Dr. Job, Firma Saltigo) in 80 ml Pentan vorgelegt und mit 32.10 ml 1.00 M Salzsäure umgesetzt. Der Ansatz wurde für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer und Trocknen des Rückstands bei 40°C an der Ölpumpe wurden 9.82 g des öligen Produktes erhalten.

48 $C_{16}H_{36}N_3Cl$
 305.26 g/mol

Ausbeute 9.82 g (74%)

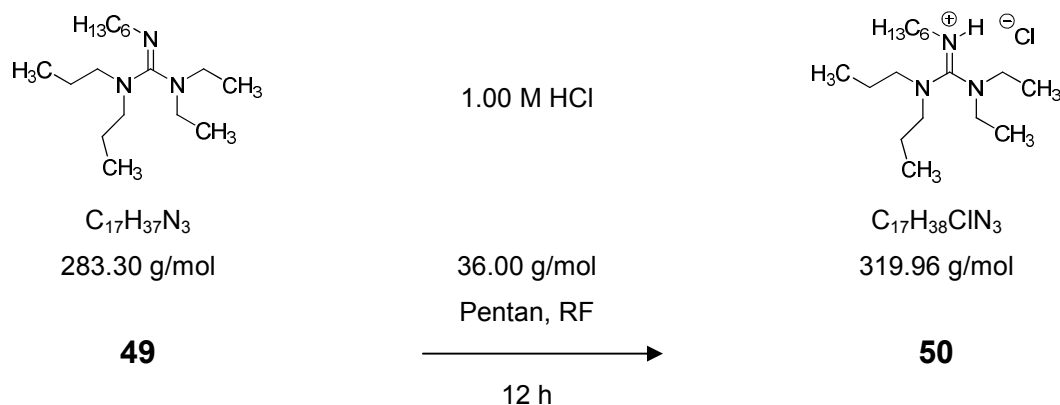


48

ESI-MS m/z M^+ , 270.4 (100%).

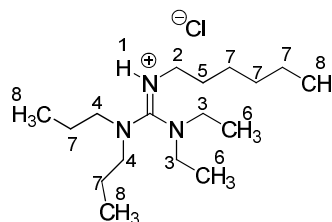
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85-0.92 (m, 9H, H-5), 1.10-1.28 (m, 10H, N''H-4, H-3), 1.48-1.63 (m, 4H, N'H-4), 1.79-1.81 (m, 2H, H-3), 3.00-3.47 (m, 10H, H-2), 9.96-10.12 (m, 1H, NH, H-1) ppm.

V.6.8 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl,*N''*-H-guanidinium chlorid [EPHGH][Cl]
[II-07-LGH-124]



In einem 250 ml Schlenkcolben wurden 8.14 g (28.71 mmol, 1.00 eq) Diethyldipropylhexylguanidin (Dr. Job, Saltigo) in 80 ml Pentan mit 28.71 ml 1.00 M Salzsäure umgesetzt und der Ansatz für 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase dreimal (je 30 ml) mit Dichlormethan extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Trocknen des Rückstandes an der Ölpumpe ergaben 9.19 g des öligen Produktes.

50 $C_{17}H_{38}N_3Cl$
 319.96 g/mol



Ausbeute 9.19 g (91%)

50

ESI-MS m/z M^+ , 284.4 (100%), 285.4 (20%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88-0.96 (m, 9H, H-8), 1.3-1.28 (m, 12H, H-7, H-5), 1.47-1.86 (m, 6H, H-6), 3.03-3.50 (m, 10 H, H-4, H-3, H-2), 10.04-10.18 (m, 1H, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.2, 11.4 (q, N'C-8), 13.1, 13.0 (q, NC-6), 14.0 (q, N''C-8), 20.9, 21.0, 22.6, 22.6, 26.8, 26.9 (t, C-7), 29.6, 29.7 (t, N'C-7), 31.3 (t, C-5), 43.0, 44.3 (t, NC-3), 45.9, 46.1 (t, N''C-2), 50.8, 51.3 (t, N'C-4) ppm.
 C-1 wurde nicht detektiert.

FT-IR (Disk) $\nu(cm^{-1})$ = 2963, 2933, 1874 (s), 1567, 1540 (s), 1457, 1439, 1382 (w), 1345, 1007, 1265, 1193, 1099, 1076 (m).

Analytik EPHG

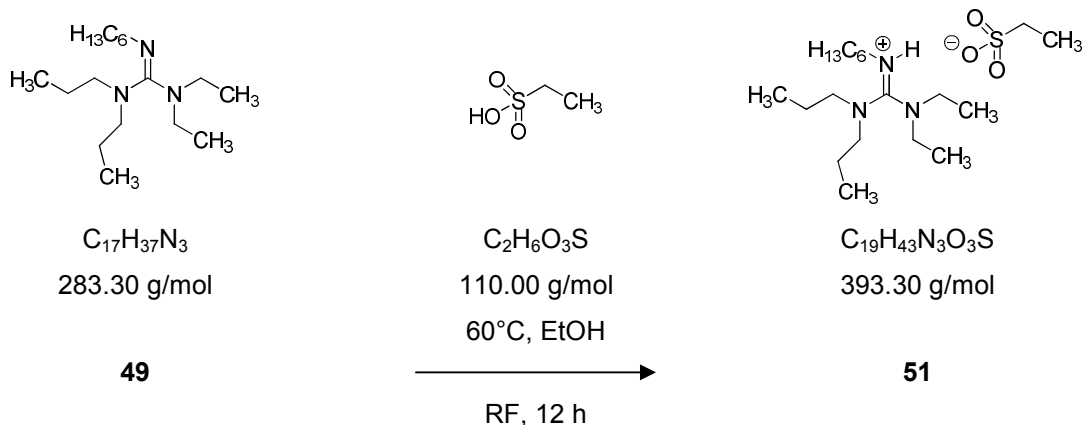
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.78-0.82 (m, 9H), 0.92-0.97 (Sextett, J = 7.1 Hz, 6H), 1.21 (brs, 6H), 1.29-1.47 (m, 6H), 1.29-1.47 (m, 6H), 2.81-3.09 (m, 10H, NCH_2) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 11.16, 11.28, 12.65, 13.28, 13.79 (q, CH_3), 20.61-21.40, 22.47, 22.49 (t, CH_2), 27.02, 27.06, 31.59, 31.63, 32.40, 32.40 (t, CH_2), 41.46, 42.25 (t, NCH_2), 49.27, 50.76 (t, NCH_2), 158.00, 158.52 (s, C=N) ppm.

TOF-MS EI^+ 283.30 (100%), 284.31 (29.48%), 285.32 (2.22%).

V.6.9 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl-*N''*-*H*-guanidinium ethansulfonat
[EPHGH][EtSO₃]

[I-06-LGH-60], [I-06-LGH-70]



In einem 100 ml Schlenkkolben mit Septum wurden 2.00 g (7.05 mmol, 1.00 eq) des Guanidins in 20 ml absolutem Ethanol gelöst und durch langsames Zutropfen mit 1.00 ml (8.46 mmol, 1.20 eq) 70% Ethansulfonsäure versetzt. Die Reaktionslösung wurde für 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

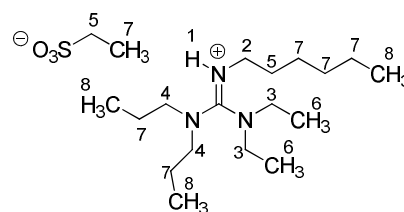
51 $\text{C}_{19}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
393.63 g/mol

Ausbeute **[LGH-60]**
2.7 g (97%)

[LGH-70]
5.2 g (93%)

Ansatz:

14.11 mmol des Guanidins



51

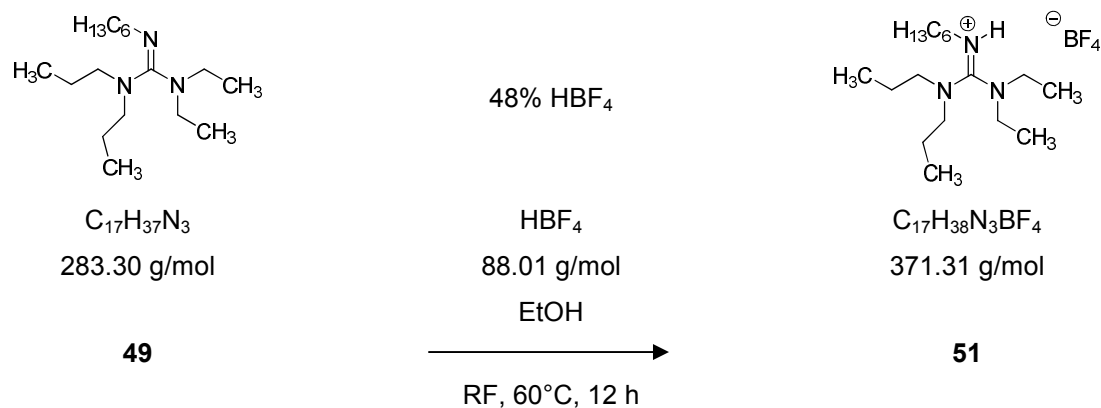
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.73-0.81 (m, 9H, H-8), 1.06-1.24 (m, 13H, H-7), 1.41-1.55 (m, 6H, H6), 2.78-2.88 (m, 4H, H-5), 2.96-3.02 (m, 4H, H-4), 3.08-3.17 (m, 4H, H-3), 3.25-3.28 (m, 2H, H-2), 7.59-7.75 (m, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 8.54 (q, CH₃-Sulfonat, C-7), 10.71 (q, N'C-8,), 12.39, 12.49 (q, NC-6), 13.50 (q, N''C-8), 20.24, 20.39 (t, N'C-7), 22.06, 26.07, 26.11, 29.02, 29.09, 30.81 (t, N''C-7), 42.99, 43.00 (t, C-4), 45.32 (t, N''C-2), 45.42 (t, C-5, CH₂-Sulfonat), 50.33, 50.59 (t, N'C-2), 161.03, 161.52 (s, C=N) ppm.

FT-IR (KBr) ν(cm⁻¹) = 3450 (s, NH), 2965, 2937, 2877, 1589, 1556, 1459, 1346, 1186 (s, SO₂), 1170, 1059, 1049 (m, S=O), 751, 531.

V.6.10 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl,*N''*-H-guanidinium tetrafluorborat
[EPHGH][BF₄]

[I-06-LGH-61], [I-06-LGH-69]

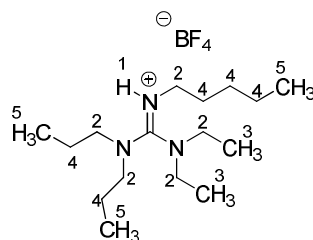


In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 2.00 g (7.05 mmol, 1.00 eq) des Guanidins in 20 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 1.10 ml (8.46 mmol, 1.20 eq) 48% Tetrafluorborsäure umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 12 Stunden zum Rückfluss erhitzt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

In einem 100 ml Schlenkkolben wurden 2.00 g (7.40 mmol, 1.00 eq) des Guanidins in 20 ml absolutem Ethanol gelöst und mit 1.96 ml (15.00 mmol, 2.00 eq) 48% Tetrafluorborsäure umgesetzt. Die Reaktionslösung wurde für 12 Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet und das Produkt als gelbes Öl erhalten.

52 $C_{16}H_{36}N_3BF_4$
357.29 g/mol

Ausbeute 1.36 g (51%), [LGH-67]
3.23 g (60%), [LGH-66]



52

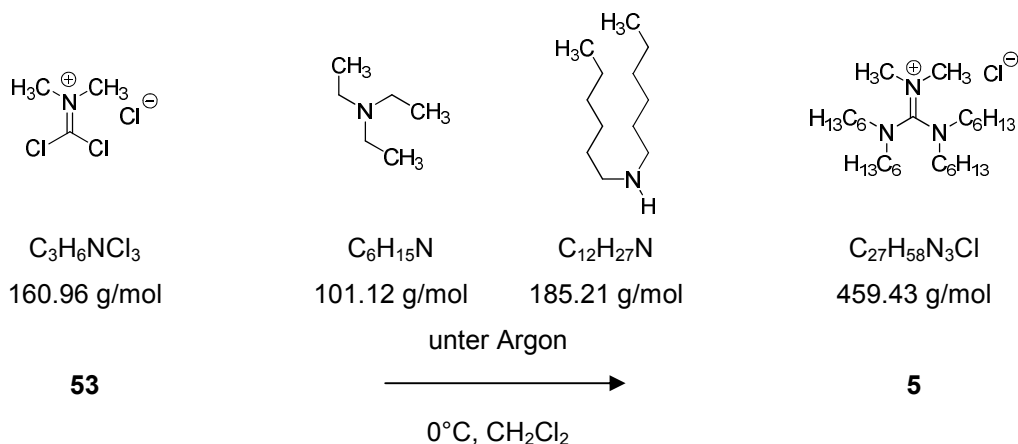
TOF-MS EI⁺ 283.29 (100%), 284.30 (50%), 285.31 (0.5%).

¹H-NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.77-0.85 (m, 9H, H-5), 1.07-1.19 (m, 10H, H-4), 1.47-1.58 (m, 6H, H-3), 3.02-3.30 (m, 10H, H-2), 6.41-6.57 (m, 1H, H-1) ppm.

FT-IR (KBr) ν (cm^{-1}) = 3335 (s, NH), 2963, 2935, 2876 (s), 1590, 1560, 1460, 1056 (br, BF), 904.

V.7 Hexaalkylierte Guanidiniumsalze

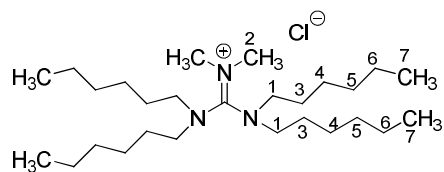
V.7.1 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium chlorid [THMG][Cl]^[54]
 [II-07-LGH-117], [III-08-LGH-203], [III-08-LGH-214], [IV-08-LGH-234]



Unter Argonatmosphäre wurden in einem 500 ml Dreihalskolben mit Tropftrichter 10.0 g (62.1 mmol, 1.00 eq) Phosgeniminiumchlorid in 100 ml absolutem Dichlormethan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Anschließend wurden 19.0 ml (136.2 mmol, 2.20 eq) Triethylamin und 30.4 ml (130.8 mmol, 2.10 eq) Dihexylamin in 50 ml absolutem Dichlormethan tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 30 min bei 0°C, dann für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Suspension wurden 50 ml Wasser hinzugefügt und dreimal mit Dichlormethan (je 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 1.00 M Salzsäure (je 30 ml) gewaschen und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde erneut in Dichlormethan aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschließend unter Rühren an der Ölpumpe über Nacht getrocknet. Es wurden 26.21 g des öligen Produkts erhalten.

19 $C_{27}H_{58}N_3Cl$
459.43 g/mol

Ausbeuten 13.46 g (94%), [**LGH-117**]
27.8 g (97%), [**LGH-203**]
26.21 g (92%), [**LGH-214**]
41.16 g, (97%), [**LGH-234**]
Lit.^[54] (86%)



5

Ansätze [**II-07-LGH-117**]
31.06 mmol Phosgeniminium chlorid
[**III-08-LGH-203**]
62.10 mmol Phosgeniminium chlorid
[**III-08-LGH-234**]
91.99 mmol Phosgeniminium chlorid

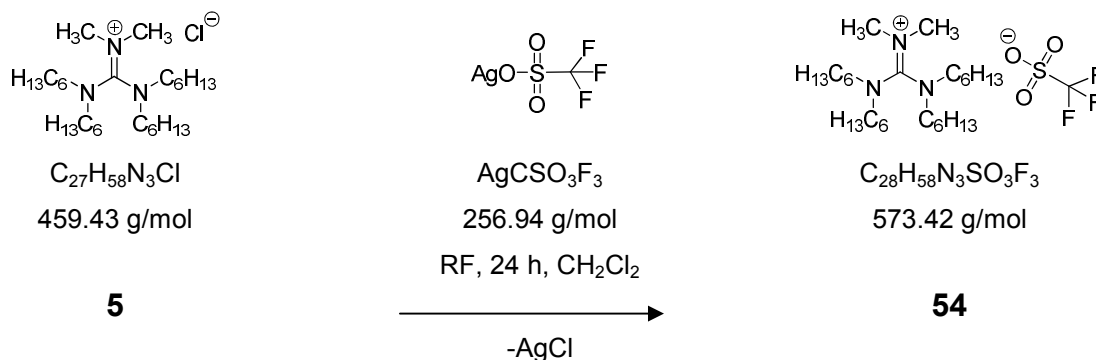
ESI-MS m/z M^+ , 424 (100%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.59-0.65 (t, J = 5.9 Hz, 12H, H-7), 1.06-1.51 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.56-3.05 (m, 14, H-2, H-1), ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.33, 13.39 (q, C-7), 21.90, 25.17, 25.89, 25.97, 26.08, 26.96, 27.34, 30.74, 30.87, 30.98 (t, C-6, C-5, C-4, C-3), 38.13, 40.39, (q, C-2, NCH_3), 47.52, 48.96, 49.52 (t, C-1, NCH_2), 162.79 (C=N) ppm.

V.7.2 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium trifluormethansulfonat
[THMG][OTf]

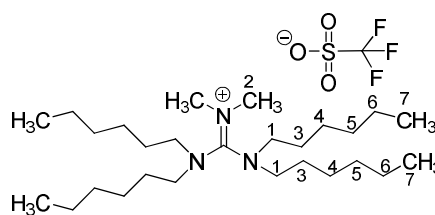
[II-07-LGH-121], [II-07-LGH-156]



In einem 100 ml Rundkolben wurden 5.00 g (10.9 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyl-dimethylguanidinium tetrafluorborat in 40 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 3.36 g (13.10 mmol, 1.20 eq) Silbertrifluormethansulfonat umgesetzt. Die weiße Suspension wurde lichtgeschützt für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, mit Dichlormethan aufgenommen und mit 33% wässrigem Ammoniak gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Trocknen des Rückstandes an der Ölpumpe ergaben 4.40 g des Produkts als orangenes Öl.

54 C₂₈H₅₈N₃SO₃F₃
573.42 g/mol

Ausbeute 4.40 g (69%)



54

ESI-MS m/z M⁺, 424 (100%), [M+H]⁺, 425 (100%),
m/z M⁻, 149 (100%), [M+H]⁻, 150 (5%).

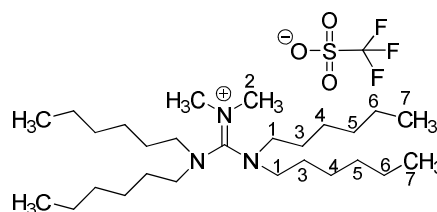
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.79-0.84 (t, J = 5.7 Hz, 12H, H-7), 1.22-1.69 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3, H-2), 2.7.1-3.21 (m, 14H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ= 13.7, 13.8 (q, C-7), 22.1, 22.2, 22.3, 22.4 (t, C-6), 25.6, 25.9, 26.2, 26.3 (t, C-5), 26.4, 26.1, 27.2, 27.6, 27.7 (t, C-4), 30.9, 31.1, 31.2, 31.4 (t, C-3), 38.4, 40.3 (q, C-2), 47.8, 48.5, 49.2, 49.8 (t, C-1), 128.2, 123.1, 118.0, 112.8 (q, J = 320 Hz, CF₃), 163 (s, C=N) ppm.

[III-08-LGH-218B]

54 C₂₈H₅₈N₃SO₃F₃
573.42 g/mol

Ausbeute 5.34g (87%)



54

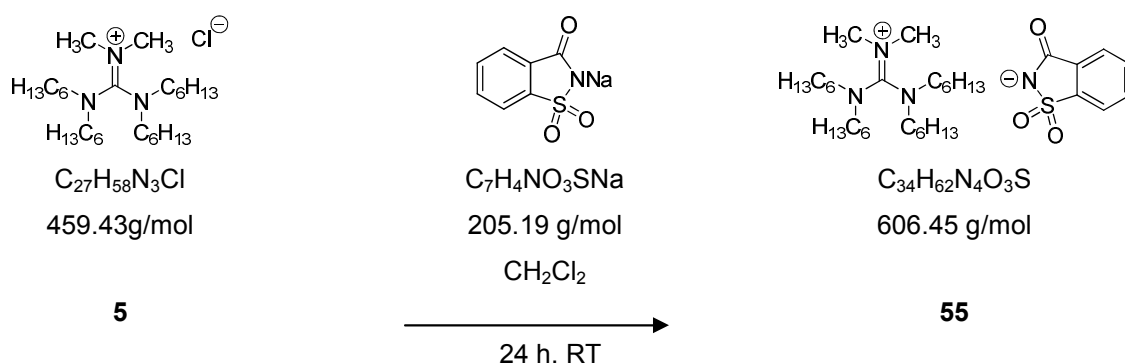
Ansatz 5.00 g (10.9 mmol, 1.00 eq) [THMG]Cl
2.25 g (13.08 mmol, 1.20 eq) Natriumtrifluormethansulfonat in
50 ml Dichlormethan.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.86 (t, J = 5.9 Hz, 12H, H-7), 1.24-1.71 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3, H-2), 2.71-3.22 (m, 14H, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 12.9, 13.1 (q, C-7), 21.41, 21.54, 21.66 (t, C-6), 24.89, 25.22, 25.43, 25.25, (t, C-5), 25.67, 26.47, 26.84, 27.01 (t, C-4), 30.24, 30.39, 30.51, 30.66 (t, C-3), 37.10, 39.41 (q, C-2), 47.81, 48.41, 48.41, 49.13 (t, C-1), 112.27, 117.36, 122.46, 127.56 (q, J = 320 Hz, CF₃), 162.58 (s, C=N) ppm.

FT-IR (Disk) ν(cm⁻¹) = 2956, 2931, 2859 (s), 1578, 1541 (s), 1466, 1240, 1240 (s, SO₂), 1030 (s, SO). 638 (s, C-F).

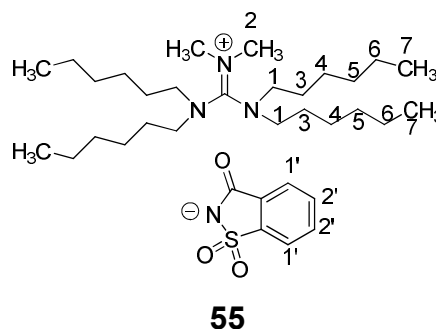
V.7.3 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium saccharinat [THMG][Sacc]
 [II-07-LGH-71], [II-07-LGH-115], [III-08-LGH-180]



In einem Einhalskolben wurden 1.00 g (2.17 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidiniumchlorid in Dichlormethan vorgelegt und mit 0.50 g (2.43 mmol, 1.10 eq) Natriumsaccharinat umgesetzt. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und abfiltriert. Entfernen des Lösemittels am Rotationsverdampfer und trocknen an der Ölpumpe, ergaben 0.98 g des öligen Produkts.

55 $\text{C}_{34}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
 606.4 g/mol

Ausbeute 0.98 g (74%)



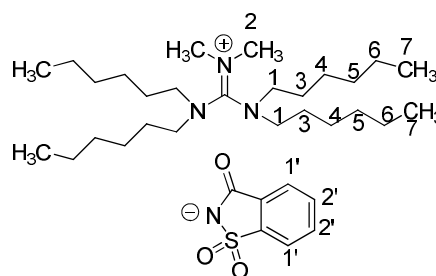
ESI-MS m/z M⁺, 424 g/mol (100%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.88-0.79 (m, 12H, H-7), 1.20-1.90 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.76-3.24 (m, 14H, H-2, H-1), 7.49-7.53 (m, 2H, 2H-2'), 7.69-7.73 (m, 1H, H-1'), 7.78-7.80 (m, 1H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.87, 13.97 (q, C-7), 22.55, 22.43, 22.37 (t, C-6), 26.36, 26.39, 26.50, 26.58 (t, C-5), 27.33, 27.67, 27.89, (t, C-4), 31.12, 31.26, 31.40, 31.53 (t, C-3), 40.80, 38.65 (q, C-2), 49.74, 49.25, 47.98 (t, C-1), 119.56, 123.27, 131.14, 131.68 (d, C-aromatisch), 134.32, 144.56 (s, C-aromatisch), 163.44 (s, C=N), 169.37 (s, C=O) ppm.

[II-07-LGH-115], [III-08-LGH-180]

55 C₃₄H₆₂N₄O₃S
606.4 g/mol



55

Ausbeute 4.87 (88%)

Ansatz 4.17 g (9.08 mmol, 1.00 eq) [THMG]Cl
2.20 g (10.89 mmol, 1.20 eq) Natriumsaccharinat in
100 ml Dichlormethan

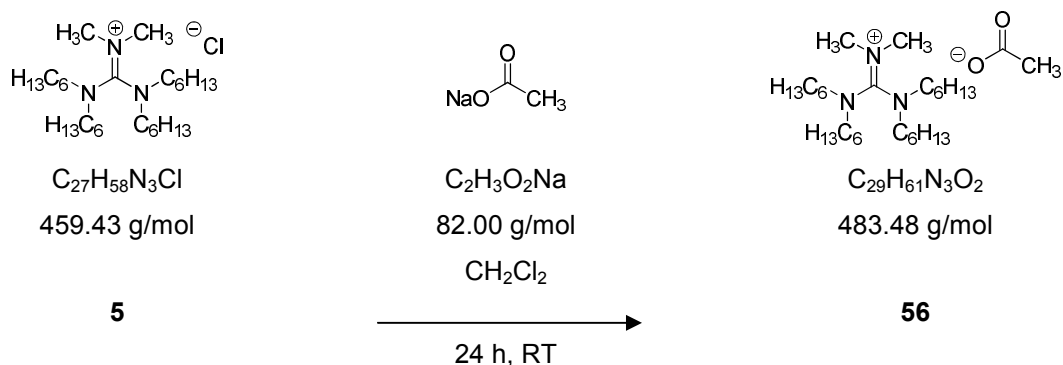
ESI-MS m/z M⁺, 424 (100%),
m/z M⁻, 182 (100%), 183 (20%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.65-0.67 (m, 12H, H-7), 1.03-1.67 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.60-2.98 (m, 12H, H-3, H-2), 7.69-7.73 (m, 2H, H-2'), 7.51-54 (m, 1H, H-1'), 7.60-7.63 (m, 1H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.39, 13.49 (q, C-7), 21.87, 21.93, 22.05 (t, C-6), 25.43, 25.87, 25.97, 26.09 (t, C-5), 26.88, 27.26, 27.42 (t, C-4), 30.65, 30.77, 30.87, 31.04 (t, C-3), 38.14, 40.12 (q, C-2), 47.53, 47.68, 48.85, 49.50 (t, C-1), 118.99, 122.55 (d, C-2'), 130.70, 131.22 (d, C-1'), 133.99, 144.33 (s, C-aromatisch), 162.90 (s, C=N), 168.97 (C=O) ppm.

V.7.4 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium acetat [THMG][Ac]

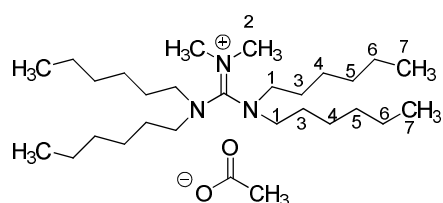
[IV-08-LGH-218A]



Eine Suspension aus 5.00 g (10.9 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidinium chlorid und 1.07 g (13.10 mmol, 1.20 eq) Natriumacetat in 40 ml Dichlormethan wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser (je 30 ml) gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet wodurch 3.80 g des Produkts als gelbes, dünnflüssiges Öl erhalten wurden.

56 $C_{29}H_{61}N_3O_2$
483.48 g/mol

Ausbeute 3.80 g (72%)



56

ESI-MS m/z M^+ , 424 (100%),
 M^- , 59,
[$2M^- + H$], 119,
[$M^+ + 2Ac^-$], 540 (100%), 541 (50%).

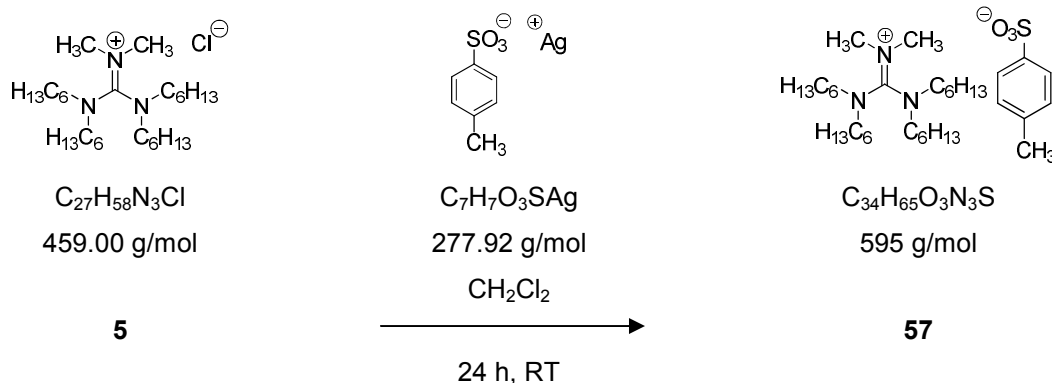
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.51-0.56 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H-7) 0.94-1.40 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 1.80 (s, 3H, Acetat-CH₃), 2.44-3.06 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.52, 13.56 (q, C-7), 20.77 (q, Acetat-CH₃), 21.43, 21.77 (t, C-6), 25.65, 25.73 (t, C-5), 26.72, 27.10 (t, C-4), 30.52, 30.64, 30.76 (t, C-3), 37.87, 40.12 (q, C-2), 48.05, 47.20, 48.71, 49.29 (t, C-1), 162.57 (s, C=N), 172.41 (s, C=O) ppm.

V.7.5 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium *para*-toluolsulfonat

[THMG][Ts]

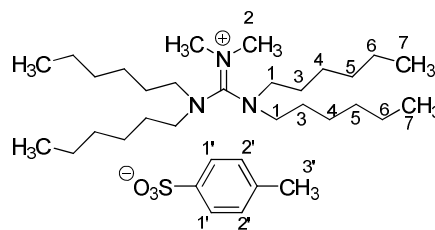
[III-08-LGH-218C]



Eine Suspension aus 5.00 g (10.9 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyldimethylguanidiniumchlorid und 3.65 g (13.10 mmol, 1.20 eq) Silbertosylat in 40 ml Dichlormethan wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Silberchlorid wurde abfiltriert und wässrige Ammoniak-Lösung (1.65%, 100 ml) wurde langsam hinzugegeben. Die graue Mischung wurde mit Dichlormethan extrahiert, über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer eingeeengt und an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 5.62 g des öligen Produkts erhalten.

57 $C_{34}H_{65}SO_3N_3$
595 g/mol

Ausbeute 5.62 g (72%)



57

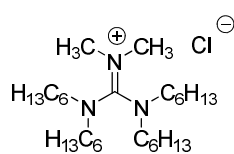
ESI-MS m/z M^+ , 424 (100%), 425 (80%), 426 (50%),
 M^- , 171 (100%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.68-0.72 (t, J = 5.5 Hz, 12H, H-7), 1.0-1.51 (m, 32 H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.1 (s, 3H, H-3'), 2.14-3.04 (m, 14H, H-3, H-2), 6.90-6.94 (d, J = 7.8, 2H, H-2'), 7.60-7.63 (d, J = 7.9 Hz, 2H, H-1')

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.44, 13.55 (q, C-7), 20.75 (q, CH_3 -aromatisch), 22.01, 22.08 (t, C-6), 25.94, 26.04, 26.13, 26.32, (t, C-5), 26.94, 27.31, 27.46, 27.82 (t, C-4), 30.84, 30.98, 31.08 (t, C-3), 38.18, 40.19 (q, C-2), 48.83, 49.47 (t, C-1), 125.60 (d, C-2'), 127.73 (d, C-1'), 137.89, 144.23 (s, C-aromatisch), 162.86 (s, C=N) ppm.

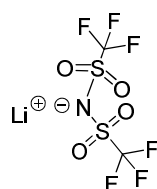
V.7.6 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium bistrifluormethansulfonimid
[THMG][NTf₂]

[IV-08-LGH-290A]



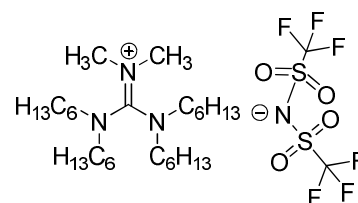
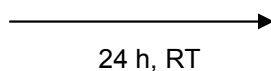
$C_{27}H_{58}N_3Cl$
459.00 g/mol

5



$C_2NO_4S_2F_6Li$
286.93 g/mol

CH_2Cl_2



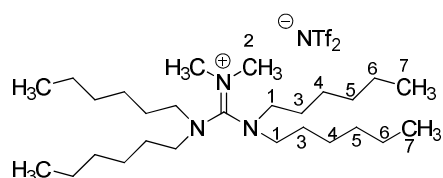
$C_{29}H_{58}N_4O_4S_2F_6$
704.38 g/mol

58

In einem 100 ml Einhalskolben wurden 8.00 g (17.4 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyl-dimethylguanidinium chlorid in 60 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 6.00 g (20.9 mmol, 1.20 eq) Lithiumtrifluormethansulfonimid umgesetzt. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde ausgefallenes Lithiumchlorid abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das orangene Filtrat wurde mit Dichlormethan aufgenommen und dreimal mit Wasser (je 50 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und vom Lösemittel am Rotationsverdampfer befreit. Anschliessend an der Ölpumpe mittels Rühren getrocknet. Es konnten 7.02 g des Produkts als dunkel oranges Öl erhalten.

58 $C_{29}H_{58}N_4O_4S_2F_6$
704.38 g/mol

Ausbeute 7.02 g (57%)



58

ESI-MS m/z M^+ , 425 (100%), 426 (50%),
 M^- , 279 (100%), 280 (5%).

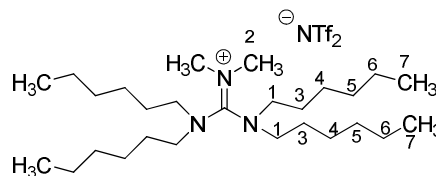
1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.81-0.86 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H-7), 1.24-1.66 (m, 32 H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.74-3.22 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.44, 13.55 (q, C-7), 22.12, 22.30, 22.33, 22.46 (t, C-6), 25.67, 25.81, 26.22, (t, C-5), 26.47, 27.24, 27.64, 27.76 (t, C-4), 30.92, 31.12, 31.22, 31.43 (t, C-3), 40.21, 47.98 (q, C-2), 47.98, 48.96, 49.27, 50.01 (t, C-1), 112.04, 117.15, 122.26, 127.37, (s, CF_3 , J = 320 Hz), 162.29 (s, C=N) ppm.

[III-08-LGH-158]

58 $C_{29}H_{58}N_4O_4S_2F_6$
704.38 g/mol

Ausbeute 6.26 g (81%)

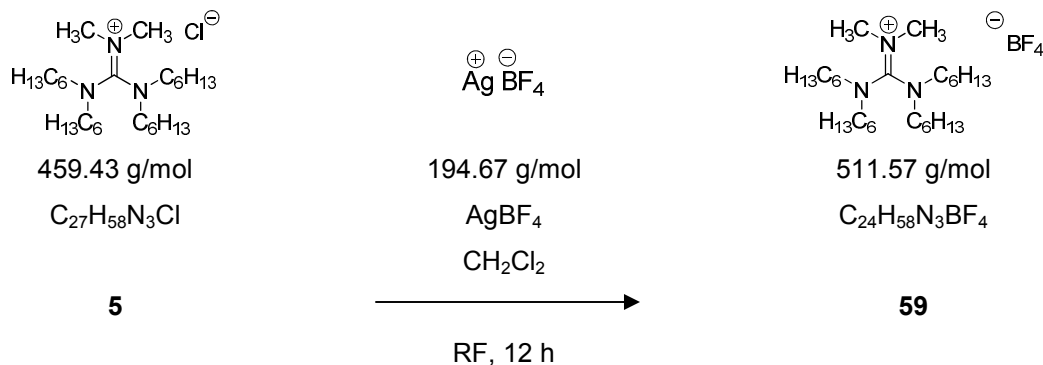


58

Ansatz 5.00 g, 10.90 mmol, 1.00 eq [THMG]Cl
3.78 g, 13.07 mmol, 1.20 eq Lithiumbistriflat in
50 ml Dichlormethan.

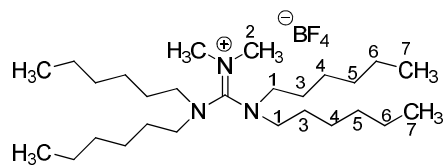
V.7.7 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium tetrafluorborat
[THMG][BF₄]

[II-07-LGH-157]



In einem 100 ml Rundkolben wurden 5.00 g (10.90 mmol, 1.00 eq) Tetrahexyl-dimethylguanidinium chlorid in 40 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 2.55 g (13.08 mmol, 1.2 eq) Silbertetrafluorborat umgesetzt. Die weiße Suspension wurde unter Lichtausschluss für 12 h unter Rückfluss erhitzt, filtriert und mit Dichlormethan aufgenommen. Die Lösung wurde mit wässriger Ammoniak-Lösung (33%) gewaschen, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Nach Trocknen an der Ölpumpe wurden 4.48 g des Produkts als orangenes Öl erhalten.

59 $C_{24}H_{58}N_3BF_4$
511.57 g/mol



Ausbeute 4.48 g (80%)

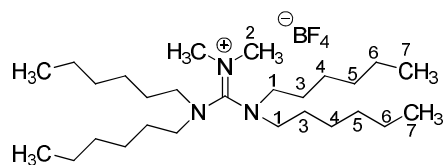
59

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80-0.85 (t, J = 5.9 Hz, 12H, H-7), 1.22-1.74 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.72-3.21 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.7, 13.8 (q, C7), 22.2, 22.3, 22.4 (t, C-6), 25.5, 25.8, 26.2, 26.3 (t, C-5), 26.4, 27.2, 27.5, 27.7 (t, C-4), 30.9, 31.1, 31.2, 31.4 (t, C-3), 38.5, 40.1 (q, C-2), 47.8, 48.9, 49.1, 49.8 (t, C-1), 163.2 (s, C=N) ppm.

[II-07-LGH-179]

59 $C_{24}H_{58}N_3BF_4$
511.57 g/mol



Ausbeute 5.48 g (98%)

59

Ansatz 5.00 g (10.89 mmol, 1.00 eq) [THMG]Cl
1.22 g (10.89 mmol, 1.00 eq) Natriumtetrafluorborat in
50 ml Dichlormethan

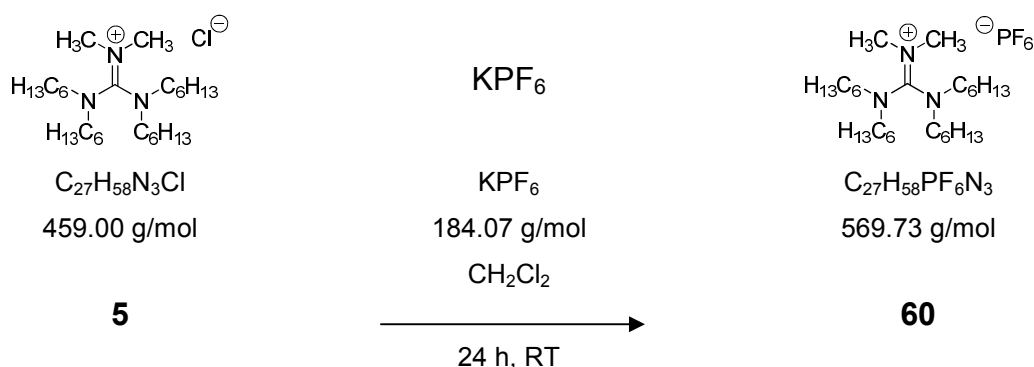
ESI-MS m/z M^+ , 424 (100%), 425 (70%),
 M^- , 87 (100%), 86 (26%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75-0.79 (t, J = 6.0 Hz, 12H, H-7), 1.01-1.68 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.87-3.08 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.57, 13.60 (q, C-7), 22.05, 22.16, 22.25 (t, C-6), 25.54, 25.83, 26.04, 26.17 (t, C-5), 26.26, 27.08, 27.44, 27.57 (t, C-4), 30.81, 30.99, 31.09, 31.23 (t, C-3), 38.37, 40.00 (q, C-2), 163.15 (s, C=N) ppm.

V.7.8 *N,N,N',N'*-Tetrahexyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium hexafluorophosphat
[THMG][PF₆]

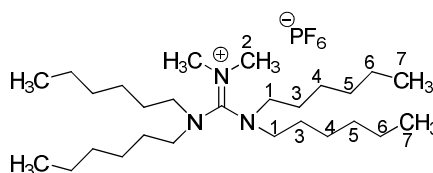
[III-08-LGH-159], [III-08-LGH-182]



Eine Suspension aus 10.0 g (21.8 mmol, 1.00 eq) des Guanidiniumchlorids und 4.18 g (26.1 mmol, 1.20 eq) Kaliumhexafluorophosphat in 50 ml Dichlormethan wurden für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Kaliumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 10.3 g des öligen Produkts erhalten.

60 C₂₇H₅₈PF₆N₃
569.73 g/mol

Ausbeute 10.27 g (83%)



60

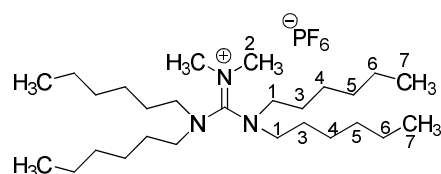
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.68 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H-7), 1.24-1.71 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.74-3.22 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.76, 13.86 (q, C-7), 22.17, 22.34, 22.45 (t, C-6), 26.32, 26.48 (t, C-5), 27.21, 27.57, 27.79 (t, C-4), 38.52, 40.09 (q, C-2), 47.89, 49.16, 49.23, 49.87 (t, C-1), 163.29 (s, C=N) ppm.

[III-08-LGH-182]

60 C₂₇H₅₈PF₆N₃
569.73 g/mol

Ausbeute 5.52 g (89%)



60

Ansatz 5.02 g, 10.89 mmol, 1.00 eq [THMG]Cl
2.01 g, 10.89 mmol, 1.00 eq KPF₆
100 ml Dichlormethan

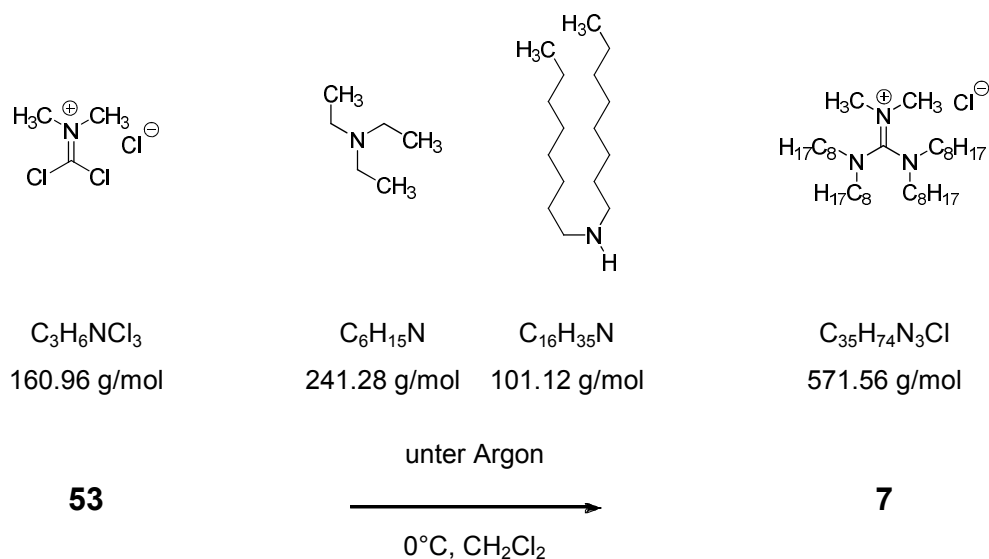
ESI-MS m/z M⁺, 424 (100%), 425 (40%),
M⁻, 145 (100%).

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.83-0.86 (t, J = 6.4 Hz, 12H, H-7), 1.26-1.77 (m, 32H, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.92-3.23 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.84, 13.93 (q, C-7), 22.29, 22.39, 22.52 (q, C-6), 25.72, 26.09 (t, C-5), 26.25, 26.41, (t, C-4), 26.56, 27.29, 27.64, 27.87 (t, C-3), 31.04, 31.21, 31.32, 31.51 (t, C-2), 38.62, 40.21 (q, C-2), 47.99, 48.54, 49.26, 49.95 (t, C-1), 163.39 (s, C=N) ppm.

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃) δ = -122.0, -129.0, -136.1, -143.1, -150.1, -157.2, -164.2 (Heptett, PF₆, J = 713 Hz) ppm.

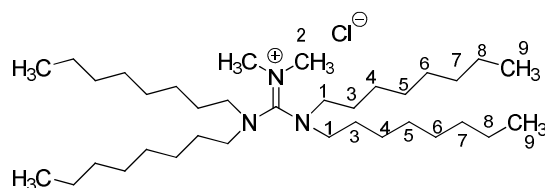
V.7.9 *N,N,N',N'-Tetraoctyl,N'',N''-dimethyl-guanidinium chlorid [TOMG][Cl]*^[54]
 [II-07-LGH-141], [III-08-LGH-225]



Unter Argonatmosphäre wurde eine auf 0°C gekühlte Suspension aus 6.00 g (37.3 mmol, 1.00 eq) Phosgeniminiumchlorid in 50 ml absolutem Dichlormethan vorgelegt. 11.4 ml (82.0 mmol, 2.2 eq) Triethylamin und 15 ml Dioctylamin 23.7 ml (78.3 mmol, 2.10 eq) in 30 ml absolutem Dichlormethan wurden tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde zunächst für 30 min bei 0°C, dann für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Triethylammoniumhydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat vom Lösemittel befreit. Anschließend wurde der Rückstand mit Ethylacetat aufgenommen, dreimal mit 1.00 M Salzsäure (je 30 ml) gewaschen und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Dichlormethan aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und unter Rühren an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 21.00 g des Produktes als Öl erhalten.

7 $C_{35}H_{74}N_3Cl$
571.56 g/mol

Ausbeute 21.00 g (93%)
Lit^[54] (70%)



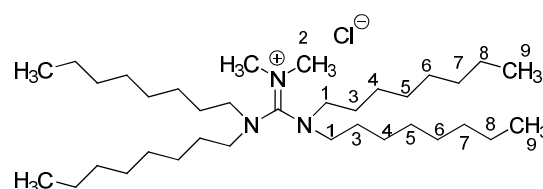
7

ESI-MS	m/z M ⁺ , 536 (100%), 537 (50%).
¹H-NMR	(250 MHz, CDCl ₃): δ = 0.66-0.70 (t, J = 5.4 Hz, 12H, H-9), 1.08-1.76 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.61-3.09 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.
¹³C-NMR	(62 MHz, CDCl ₃): δ = 13.61, 13.64 (q, C-9), 21.56, 22.1 (t, C-8), 25.4, 26.3 (t, C-7), 26.4, 26.6 (t, C-6), 27.5, 27.1 (t, C-5), 28.70, 28.73, 28.80, 28.87 (t, C-4), 31.26, 31.29, 31.33, 31.35 (t, C-3), 38.3, 40.5 (q, C-2), 47.66, 47.82, 49.06, 49.58 (t, C-1), 162.91 (s, C=N) ppm.

[III-08-LGH-225]

7 C₃₅H₇₄N₃Cl
571.56 g/mol

Ausbeute 68.0 g (96%)



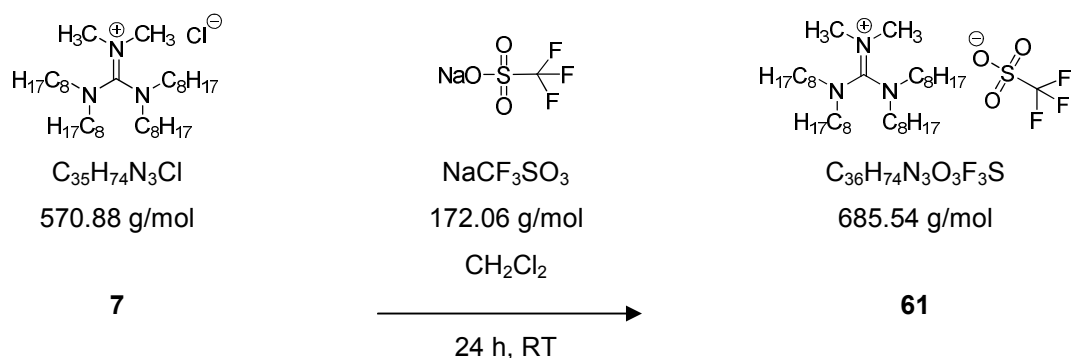
7

Ansatz 20.00 g, 0.12 mmol, 1.00 eq Phogeniminiumchlorid
63.00 g, 0.26 mol, 2.10 eq Dioctylamin
38.07 ml, 0.27 mmol, 2.2 eq Triethylamin
250 ml absolutem Dichlormethan.

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.76-0.81 (t, J = 6.5 Hz, 12H, H-9), 1.18-1.86 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.67-3.20 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.85, 13.88 (q, C-9), 22.89 (t, C-8), 25.63, (t, C-7), 26.63, 26.74, 26.87 (t, C-6), 27.40, 27.76 (t, C-5), 28.97, 29.05, 29.14 (t, C-4), 31.51, 31.54, 31.61 (t, C-3), 38.53, 40.87 (q, C-2), 47.81, 47.95, 49.35, 49.79 (t, C-1), 163.19 (s, C=N) ppm.

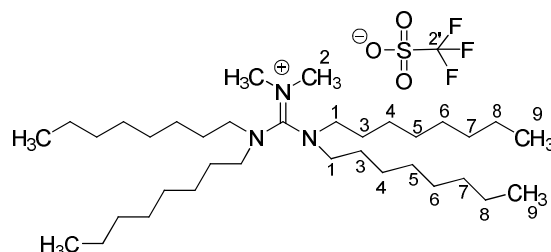
[III-08-LGH-222B]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.00 g (8.76 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyldimethylguanidinium chlorid in 50 ml Dichlormethan mit 1.81 g (10.5 mmol, 1.20 eq) Natriumtrifluoromethansulfonat für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat dreimal mit Wasser (je 30 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und vom Lösemittel am Rotationsverdampfer befreit. Der ölige Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet und 5.36 g eines orangenen Öls wurden erhalten.

61 $C_{36}H_{74}N_3O_3F_3S$
685.44 g/mol

Ausbeute 5.36 g (89%)



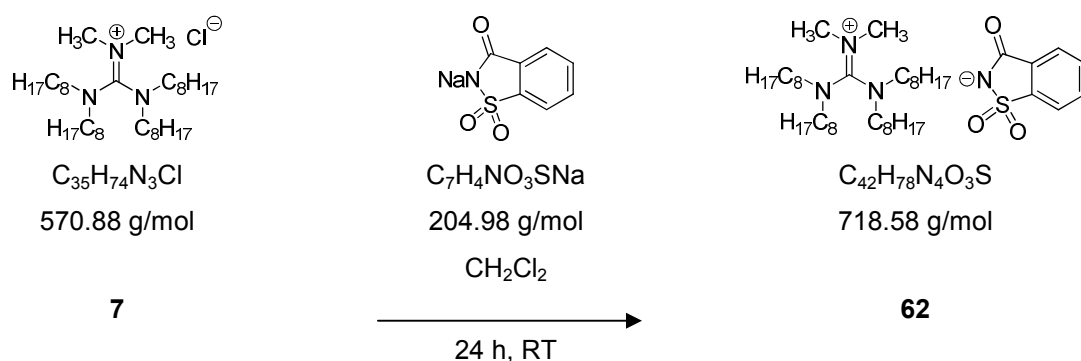
61

ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%), M^- , 149 (100%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.70-0.72 (m, 12H, H-9), 1.11-1.59 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.61-3.02 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.85 (q, C-9), 22.41 (t, C-8), 25.71 (t, C-7), 26.39, 26.58, 26.71, 26.81 (t, C-6), 27.30, 27.69 (t, C-5), 28.83, 28.98, 29.09, 29.18 (t, C-4), 31.55, 31.64 (t, C-3), 38.54, 40.34 (q, C-2), 47.98, 48.52, 49.25, 49.92 (t, C-1), 112.89, 117.98, 123.08, 128.17 (s, J = 320 Hz, CF_3), 163.30 (s, C=N) ppm.

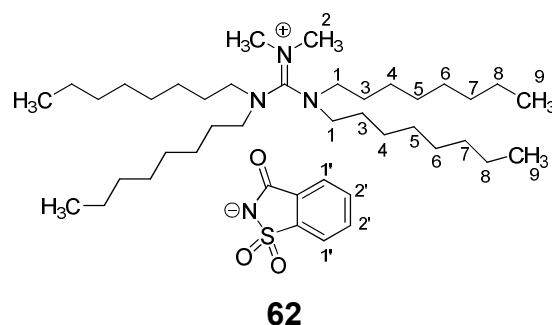
V.7.11 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium saccharinat [TOMG][Sacc]
[III-08-LGH-191]



Eine Suspension aus 10.0 g (17.5 mmol, 1.00 eq) Tetraoctylmethylguanidinium chlorid und 4.31 g (21.02 mmol, 1.2 eq) Natriumsaccharinat in 100 ml Dichlormethan wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel entfernt. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurden 11.88 g des öligen Produkts erhalten.

62 $\text{C}_{42}\text{H}_{78}\text{N}_4\text{O}_3\text{S}$
 718.58 g/mol

Ausbeute 11.88 g (94%)



ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%), 537 (50%),
 M^- , 181 (100%), 182 (15%).

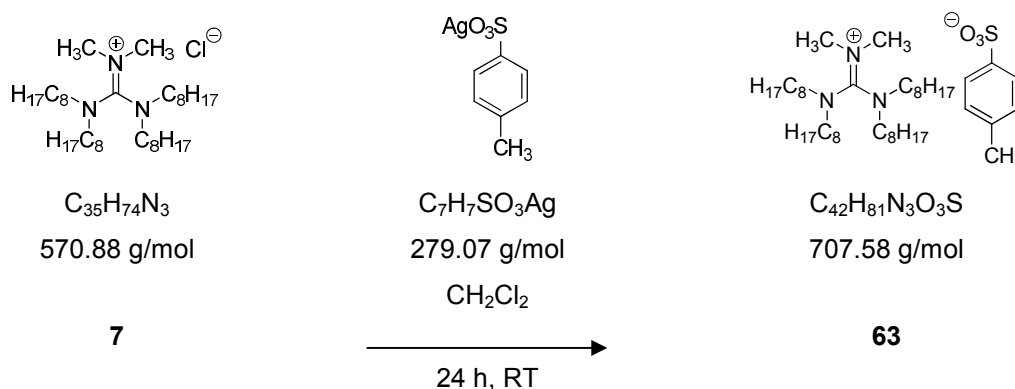
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.67-0.72 (t, J = 6.2 Hz, 12H, H-9), 1.04-1.71 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.60-3.05 (m, 14H, H-2, H-1), 7.34-7.37 (m, 2H, H-2'), 7.52-7.55 (m, 1H, H-1'), 7.59-7.63 (m, 1H, H-1') ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.56 (q, C-9), 22.08 (t, C-8), 25.55, 26.29 (t, C-7), 26.39, 26.48 (t, C-6), 26.96, 27.34 (t, C-5), 28.54, 28.65, 28.79, 28.84 (t, C-4), 31.23, 31.30 (t, C-3), 38.19, 40.20 (q, C-2), 47.56, 47.73, 48.86, 49.47 (t, C-1), 118.97, 122.66 (d, C2'), 130.50, 131.09 (d, C-1'), 134.30, 144.63 (s, C-aromatisch), 162.95 (s, C=N), 169.39 (s, C=O) ppm.

V.7.12 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium *para*-toluolsulfonat

[TOMG][Ts]

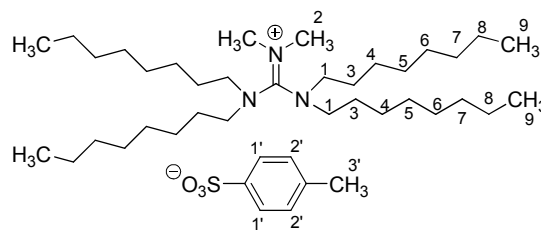
[III-08-LGH-222C]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.00 g (8.76 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyl-dimethylguanidinium chlorid in 50 ml Dichlormethan mit 2.93 g (10.51 mmol, 1.20 eq) Silberparatoluolsulfonat versetzt und die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Ammoniak-Lösung (5 ml 33% NH₃ in 100 ml H₂O verdünnt) gewaschen. Das Filtrat wurde mit Dichlormethan extrahiert und der ausgefallene Feststoff abfiltriert (D4-Fritte). Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurden 3.00 g eines dickflüssigen Öls erhalten.

63 $C_{42}H_{81}N_3O_3S$
707.58 g/mol

Ausbeute 3.00 g (48%)



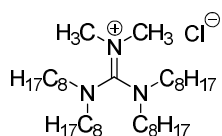
63

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.61-0.66 (t, J = 6.5 Hz, 12H, H-9), 1.02-1.43 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.07 (s, 3H, H-3'), 2.70-3.05 (m, 14H, H-3, H-2), 6.85 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-2'), 7.54 (d, J = 8.0 Hz, 2H, H-1') ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.38 (q, C-9), 20.55 (q, C-3'), 21.93 (t, C-8), 26.12, 26.23 (t, C-7), 26.60, 26.81 (t, C-6), 27.19, 27.32 (t, C-5), 28.38, 28.52, 28.68, 28.76 (t, C-4), 31.09, 31.16 (t, C-2), 37.97, 39.98 (q, C-2), 47.35, 48.65, 48.90, 49.30 (t, C-1), 125.44 (d, C-2'), 127.53 (d, C-1'), 137.63 (s, C-aromatisch), 144.15 (s, C-aromatisch), 162.70 (s, C=N) ppm.

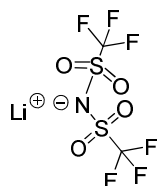
V.7.13 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium bistrifluormethansulfonimid
[TOMG][NTf₂]

[III-08-LGH-194]



$C_{35}H_{74}N_3Cl$
570.88 g/mol

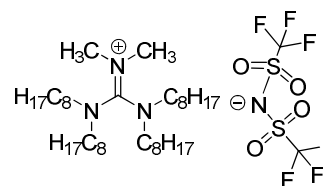
7



284.62 g/mol

CH_2Cl_2 ,

24 h, RT



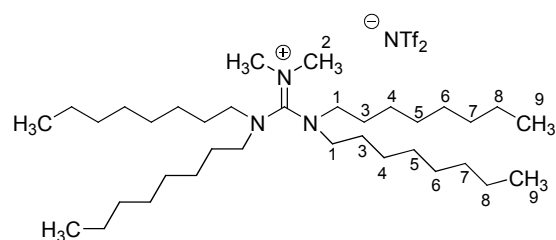
$C_{37}H_{74}N_4F_6O_4S_2$
813.68 g/mol

64

In einem 100 ml Einhalskolben wurden 5.00 g (8.76 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyl-dimethylguanidinium chlorid in 60 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 2.99 g (10.51 mmol, 1.20 eq) Lithiumtrifluormethansulfonimid versetzt. Die Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Lithiumchlorid wurde abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, mit Dichlormethan extrahiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Dabei wurden 6.65 g eines orangenen Öls erhalten.

64 $C_{37}H_{74}N_4F_6O_4S_2$
813.68 g/mol

Ausbeute 6.65 g (93%)



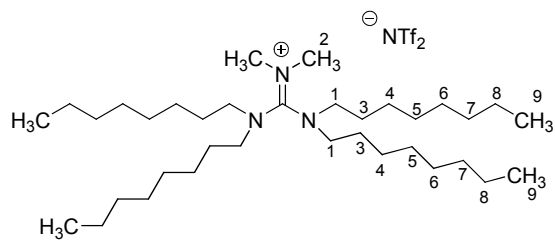
64

ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%), 536 (50%),
 M^- , 279 (30%),
 $[M-CF_3SO_3]^-$, 147 (100%).

[IV-08-LGH-288C]

64 $C_{37}H_{74}N_4F_6O_4S_2$
813.68 g/mol

Ausbeute 5.88 g (82%)



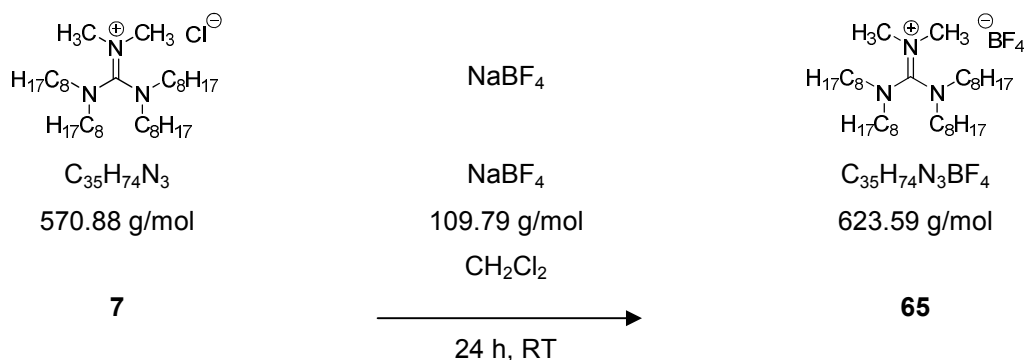
64

Ansatz 5.02 g, 8.76 mmol, 1.00 eq [TOMG][Cl]
2.99 g, 10.5 mmol, 1.2 eq Lithiumbistrifluormethansulfonat
60 ml Dichlormethan.

ESI-MS	m/z M^+ , 536 (100%), 536 (50%), M^- , 279 (100%), 280 (5%), $[M-CF_3SO_3]^-$, 147.
1H-NMR	(250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.75-0.79 (t, J = 6.1 Hz, 12H, H-9), 1.18-1.61 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.69-3.17 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.
^{13}C-NMR	(62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.71 (q, C-9), 22.23 (t, C-8), 25.54, 25.97 (t, C-7), 26.35, 26.45 (t, C-6), 27.06, 27.47 (t, C-5), 28.59, 28.79, 28.87, 29.00 (t, C-4), 31.32, 31.38 (t, C-3), 38.28, 39.91 (q, C-2), 47.77, 48.71, 49.05, 49.80 (t, C-1), 111.88, 116.99, 122.10, 127.21 (s, CF_3 , J = 320 Hz), 163.14 (s, C=N) ppm.

V.7.14 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium tetrafluorborat
[TOMG][BF₄]

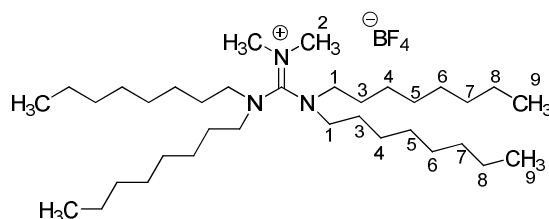
[III-08-LGH-185], [III-08-LGH-208]



In einem 250 ml Einhalskolben wurden 6.54 g (11.5 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyl-dimethylguanidinium chlorid in 100 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 1.87 g (17.06 mmol, 1.50 eq) Natriumtetrafluorborat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Kaliumsalz wurde abfiltriert und das Filtrat mit viel Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit Dichlormethan aufgenommen, über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach dem Trocknen an der Ölpumpe wurden 6.71 g eines gelblichen Öls erhalten.

65 $C_{35}H_{74}N_3BF_4$
623.59 g/mol

Ausbeute 6.71 g (94%)



65

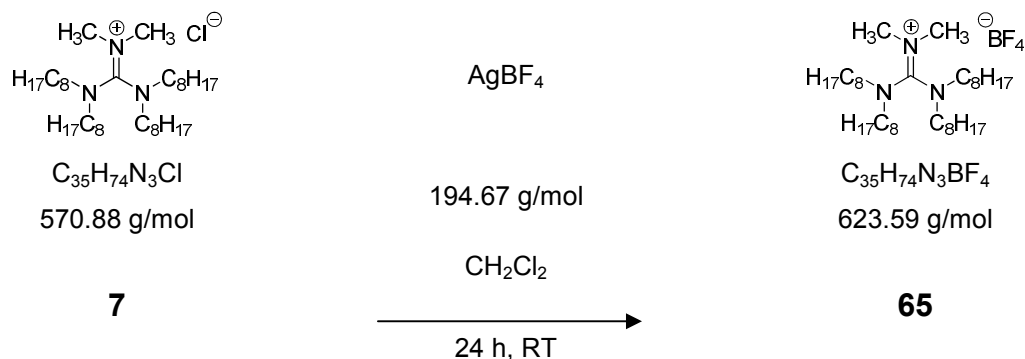
ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%), 567 (40%),
 M^- , 87 (100%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.79-0.84 (t, J = 6.4 Hz, 12H, H-9), 1.22-1.68 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.74-3.21 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.82 (q, C-9), 22.36 (t, C-8), 26.25, 26.69 (t, C-7) 26.49, 26.64 (t, C-6), 27.06, 27.58, (t, C-5), 29.05, 28.94, 28.84, 28.75 (t, C-4), 31.51 (t, C-3), 38.45, 40.18 (q, C-2) 49.07, 49.77 (t, C-1), 163.25 (s, C=N) ppm.

V.7.15 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N,N'*-dimethyl-guanidinium tetrafluorborat
[TOMG][BF_4]

[II-07-LGH-148]

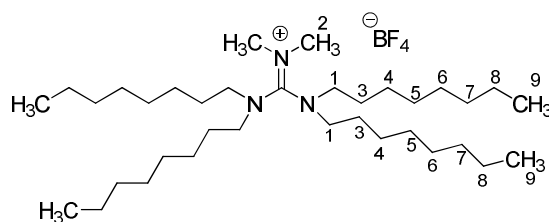


In einem 100 ml Einhalskolben wurden 2.08 g (3.50 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyl-dimethylguanidinium chlorid in 40 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 0.82 g (4.20 mmol, 1.20 eq) Silbertetrafluorborat versetzt. Die Suspension wurde für

24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Silberchlorid wurde abfiltriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mit Wasser gewaschen, mit Dichlormethan aufgenommen und die organische Phase erst mit 33% Ammoniak-Lösung, dann mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet, abfiltriert und am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit. Es wurden 1.99 g eines Öls erhalten.

65 $C_{35}H_{74}N_3BF_4$
623.59 g/mol

Ausbeute 1.99 g (91%)



65

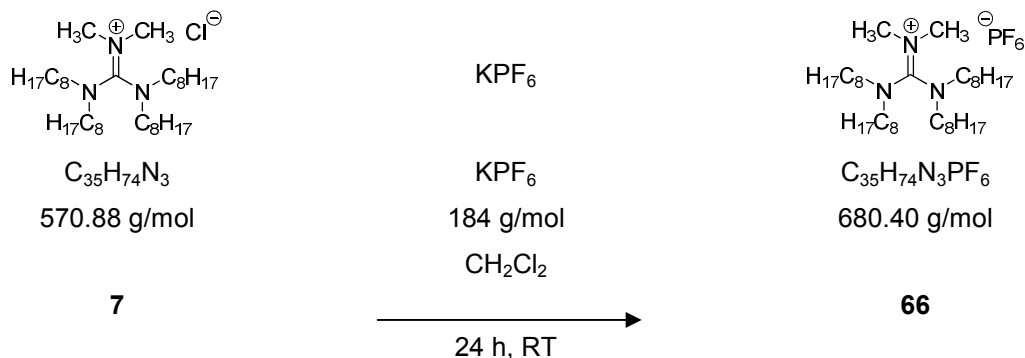
ESI-MS m/z M^+ , 536 (100%), 567 (40%),
 M^- , 87 (100%).
 $[M^+(B_2F_4)]^-$, 708 (80%), 709 (20%).

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.69-0.74 (m, 12H, H-9), 1.11-1.60 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.83-3.11 (m, 14H, H-3, H-2) ppm.

^{13}C -NMR (62 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.89 (q, C-9), 22.43 (t, C-8), 25.76, 26.25 (t, C-7), 26.57, 26.72 (t, C-6), 27.27, 27.64 (t, C-5), 28.81, 28.90 (t, C-4), 29.02, 29.12 (t, C-3), 31.55, 31.58 (t, C-2), 38.74, 40.18 (t, C-1), 163.30 (q, C=N) ppm.

V.7.16 *N,N,N',N'*-Tetraoctyl,*N'',N''*-dimethyl-guanidinium hexafluorosphat
[TOMG][PF₆]

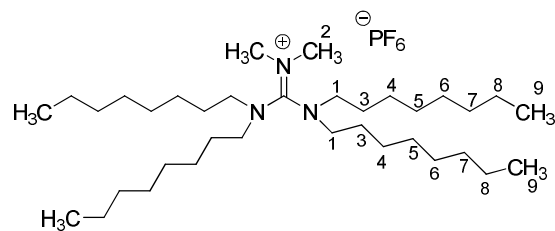
[III-08-LGH-184], [III-08-LGH-207]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 3.00 g (5.25 mmol, 1.00 eq) Tetraoctyl-dimethylguanidinium chlorid in 30 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 1.20 g (6.30 mmol, 1.20 eq) Kaliumhexafluorosphat versetzt. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Das ausgefallene Kaliumsalz wurde abfiltriert und das Filtrat mit viel Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde an der Ölpumpe getrocknet und es wurden 3.20 g des Produkts als gelbliches Öl erhalten.

66 C₃₅H₇₄N₃PF₆
680.40 g/mol

Ausbeute 3.20 g (89%)



66

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.56-0.62 (t, J = 6.5 Hz, 12H, H-9), 0.94-1.45 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.69-3.02 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 13.55 (q, C-9), 22.17 (t, C-8), 26.23, 26.37 (t, C-7), 26.95, 27.32 (t, C-6), 28.75, 28.83 (t, C-5), 31.35 (t, C-4), 31.35 (t, C-3), 39.67 (q, C-2), 48.83, 49.54 (t, C-1), 163.11 (s, C=N) ppm.

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = -122.25, -129.28, -136.32, -143.35, -150.38, -157.38, -164.38 (Heptett, J = 712 Hz) ppm.

[III-08-LGH-207]

Ansatz 6.31 g, 13.7 mmol, 1.00 eq [TOMG][Cl]
 3.03 g, 16.5 mmol, 1.20 eq KPF₆ in
 100 ml Dichlormethan

Ausbeute 6.59 g (89%)

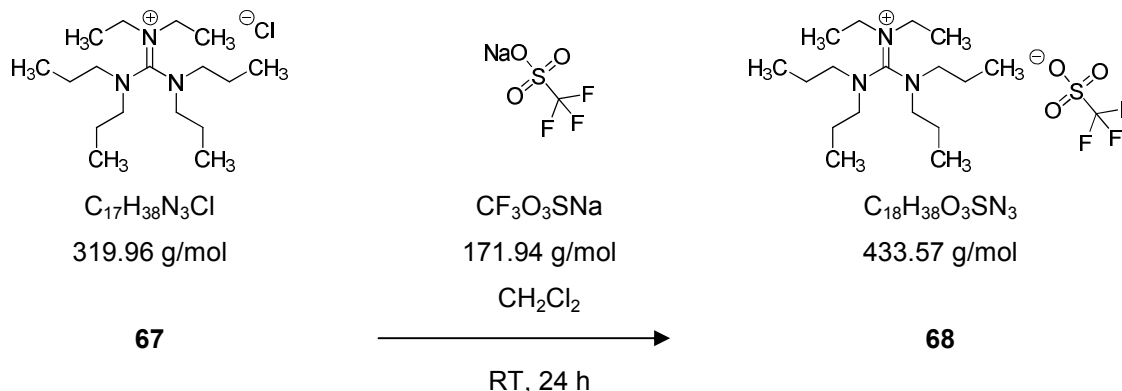
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.82-0.85 (t, J = 6.5 Hz, 12H, H-9), 1.24-1.69 (m, 48H, H-8, H-7, H-6, H-5, H-4, H-3), 2.94-3.17 (m, 14H, H-2, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62, CDCl₃): δ = 13.86 (q, C-9), 22.40 (t, C-8), 25.67, 25.27 (t, C-7), 26.55, 26.68 (t, C-6), 27.24, 27.64 (t, C-5), 28.97, 29.06 (t, C-4), 31.55 (t, C-3), 40.13 (q, C-2), 48.53, 49.88 (t, C-1), 163.29 (s, C=N) ppm.

³¹P-NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = -129.01, -136.12, -143.16, -150.20, -157.38, (Heptett, J = 712 Hz) ppm.

V.7.17 *N,N,N',N'*-Tetrapropyl,*N'',N''*-diethyl-guanidinium trifluormethansulfonat
[TPEG][OTf]

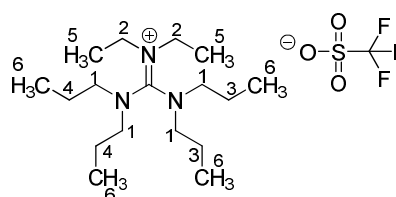
[III-08-LGH-224A]



Zu einer Suspension aus 3.50 g (10.9 mmol, 1.00 eq) Tetrapropyldiethylguanidinium chlorid (Dr. Jäger, Uni Aalen) in 35 ml Dichlormethan wurden 2.66 g (15.5 mmol 1.2 eq) Natriumtriflat hinzugegeben. Die Suspension wurde für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, das ausgefallene Natriumchlorid wurde abfiltriert und das Lösemittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Der ölige Rückstand wurde dreimal mit Wasser (je 30 ml) gewaschen und die kombinierten wässrigen Phasen dreimal mit Diethylether (je 50 ml) extrahiert. Entfernen des Lösemittels aus der wässrigen Phase am Rotationsverdampfer ergaben 3.50 g des Produkts.

68 C₁₈H₃₈O₃N₃S
433.57 g/mol

Ausbeute 3.50 g (70%)



68

ESI-MS m/z M⁺, 284 (100%), 285 (15%),
m/z M⁻, 149 (100%), 150 (5%).

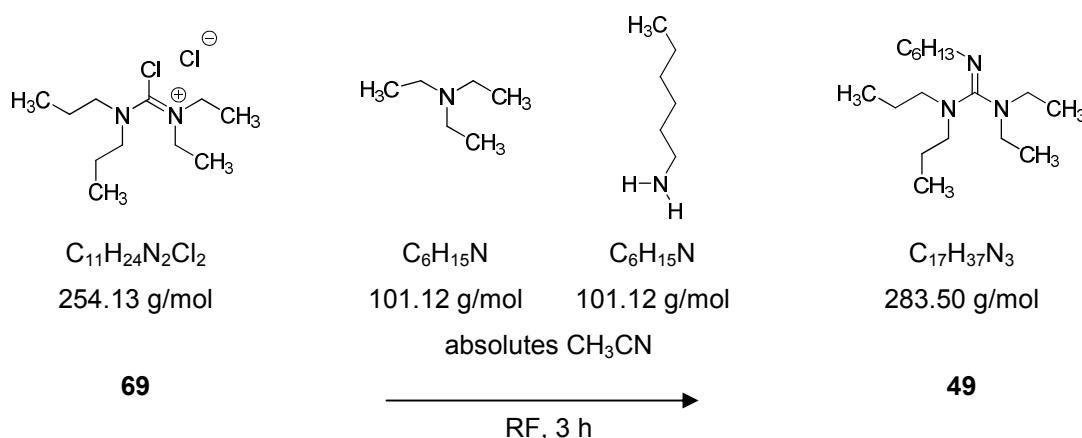
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.80 (brs, 12H, H-6), 1.09 (brs, 6H, H-5), 1.35-1.37 (m, 4H, H-4), 1.66 (brs, 4H, H-3), 2.89 (brs, 4H, H-2), 3.16-3.22 (m, 8H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 10.87, 10.97 (q, C-6), 12.43 (q, C-5), 20.48 (t, C-4), 20.59 (t, C-3), 43.59 (t, C-2), 51.07 (t, C-1), 118.18, 123.28 (s, J = 320 Hz), 163.71 (s, C=N) ppm.

Nur das mittlere Dublett des Quartetts von CF₃ konnte detektiert werden.

V.7.18 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl-guanidin [EPHG]

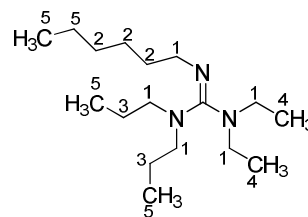
[III-08-LGH-205-I]



In einem 100 ml Schlenkkolben mit Septum wurden 5.06 g (19.6 mmol, 1.00 eq) Chlorformamidinium chlorid in 50 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und auf -15°C gekühlt. Zu dem Ansatz wurden tropfenweise 3.00 ml (21.6 mmol, 1.10 eq) Triethylamin hinzugefügt und die Reaktion für 10 Minuten bei der gleichen Temperatur gerührt. Anschließend wurden 2.72 ml (20.6 mmol, 1.05 eq) Hexylamin zugetropft, wodurch eine weiße Trübung auftrat. Die Suspension wurde für zwei Stunden gerührt und nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur, ausgefallenes Ammoniumchlorid mittels einer 3P Glasfritte entfernt. Unter Kühlung wurden 2 M Natriumhydroxid bis zur Klärung der Reaktionsmischung zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dreimal mit Diethylether (je 100 ml) extrahiert. Die etherische Phase wurde am Rotationsverdampfer eingengt und Verunreinigungen wurden durch Erhitzen im Unterdruck über eine Vigreux-Kolonnen entfernt. Es wurden 5.09 g des Produkts als gelbes Öl erhalten.

49 C₁₇H₃₇N₃
283.50 g/mol

Ausbeute 5.09 g (92%)



49

TOF 283.30 (100%), 284.31 (29.48%), 285.32 (2.22%).

MS-EI⁺

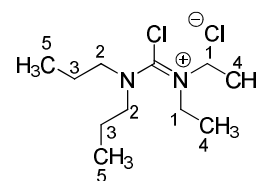
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.69-0.77 (m, H-11, H-5), 0.88-0.94 (t, J = 7.1 Hz, 6H, H-4), 1.18 (sbr, 4H, H-3), 1.29-1.44 (m, 6H, H-2), 2.78-3.06 (m, 10H, H-1) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 11.16, 11.28, 12.65, 13.28, 13.79 (q, C-5, C-4), 20.61, 21.40, 22.47, 22.49 (t, C-3), 27.02, 27.06, 31.59, 31.63 (t, C-2), 32.40, 32.40 (t, N''C-1), 41.46, 42.25 (t, N'C-1), 49.27, 50.76 (t, N'C-1), 158.00, 158.52 (s, C=N) ppm.

FT-IR (KBr disk) ν(cm⁻¹) = 2963, 2933, 1874 (s), 1567, 1540 (s), 1457, 1439, 1382 (w), 1345, 1007, 1265, 1193, 1099, 1076 (m).

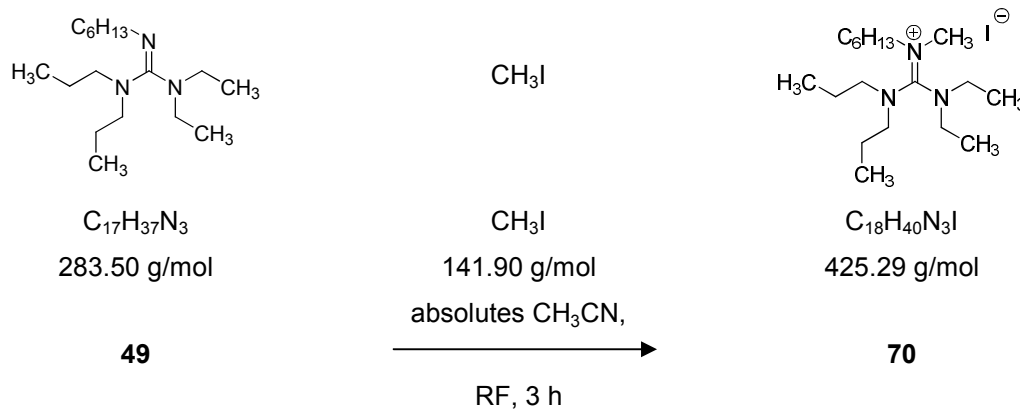
¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃): δ = 0.81-0.86 (t, J = 7.4 Hz, 6H, H-5), 1.25-1.31 (t, J = Hz, 6H, H-4), 1.62-1.71 (m, 4H, H-3), 3.59-3.67 (t, 4H, H-2), 3.76-3.85 (q, J = 7.2 Hz, H-1) ppm.

(69)



69

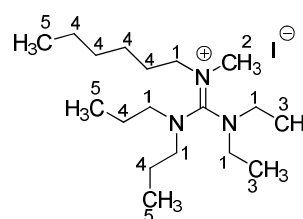
V.7.19 *N,N*-Diethyl,*N',N'*-dipropyl,*N''*-hexyl,*N''*-methyl-guanidinium iodid [EPHMG][I]
 [III-08-LGH-205-II], [III-08-LGH-267]



In einem 100 ml Einhalskolben wurden 2.53 g (8.92 mmol, 1.00 eq) **49** in absolutem Acetonitril vorgelegt und tropfenweise mit 0.56 ml (8.92 mmol, 1.00 eq) Methyljodid versetzt. Daraufhin wurde die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt und unter Rückfluss für drei Stunden gerührt. Anschließend wurde der Ansatz auf Raumtemperatur gekühlt und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wurde dreimal mit Diethylether (je 30 ml) gewaschen, die etherische Phase abgetrennt und der Rückstand wurde mit Acetonitril aufgenommen. Schließlich wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Es wurden 25.20 g des Produkts erhalten.

70 $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_3\text{I}$
 25.29 g/mol

Ausbeute 3.63 g (95%)

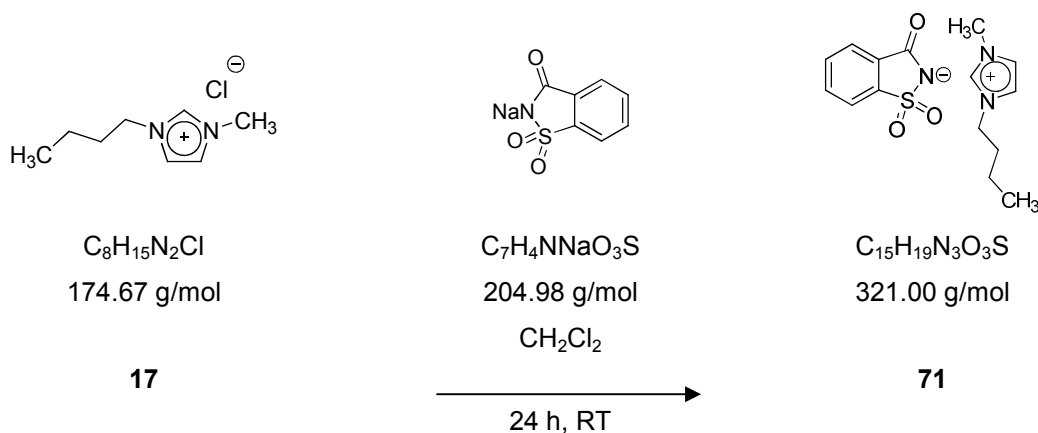


70

¹H-NMR (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.70-0.77 (m, 9H, H-5), 0.88-0.94 (m, 6H, H-4), 1.18-1.44 (m, 12H, H-4), 2.78-3.06 (m, 6H, H-3), 2.89-3.39 (m, 13H, H-2, H-1) ppm.

V.7.20 1*N*-Butyl,3*N*-methyl-Imidazolium saccharinat [BMIM][Sacc]

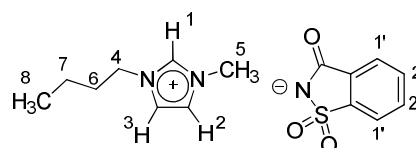
[II-07-LGH-154]



In einem 100 ml Rundkolben wurden 3.00 g (17.2 mmol, 1.00 eq) Butylmethylimidazolium chlorid in 40 ml Dichlormethan vorgelegt, mit 4.23 g (20.6 mmol, 1.20 eq) Natriumsaccharinat versetzt und die weiße Suspension bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Der Ansatz wurde filtriert, das Filtrat mit Wasser gewaschen und die wässrige Phase erneut mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde über Nacht an der Ölpumpe getrocknet, wodurch 4.22 g des Produkts als helles Öl erhalten wurden.

71 $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}$
321.00 g/mol

Ausbeute 4.22 g (76%)



71

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3): δ = 0.67-0.73 (m, 3H, H-8), 1.07-1.16 (m, 2H, H-7), 1.56-1.65 (m, 2H, H-6), 3.86 (s, 3H, H-5), 4.04-4.09 (m, 2H, H-4), 7.27 (m, 1H, H-1), 7.33-7.34 (d, J = 1.5 Hz, H-1'), 7.41-7.45 (m, 2H, H-1'), 7.57-7.64 (m, 2H, H-3, H-2) ppm.

¹³C-NMR (62 MHz, CDCl₃): δ = 12.9 (q, C-8), 18.8 (t, C-7), 31.5 (t, C-6), 35.9 (q, C-5), 49.2 (t, C-4), 119.1 (d, C-3), 121.7 (d, C-2), 123.2 (d, C-2'), 122.7 (d, C-2'), 131.0 (d, C-1'), 131.6 (d, C-1'), 134.2 (s, C-aromatisch), 136.6 (d, C-1), 144.2 (s, C-aromatisch), 169.7 (s, C=O) ppm.

V.8 Quantifizierung der Oxidationsprodukte

Umsatzbestimmungen und die Identifizierung der Reaktionsprodukte in den Katalyseexperimenten erfolgten mittels Gaschromatographie. Zur Quantifizierung wurden Kalibrierfunktionen angefertigt. Hierfür wurden standardisiert neun Mischungen verschiedener Edukt- (Cycloocten und 1-Octen) und Produktkonzentrationen (Cyclooctenoxid, 1,2-Octenoxid), mit je einer konstanten Menge des internen Standards Decan in einem 10 ml Maßkolben angesetzt und anschließend gaschromatographisch analysiert. Die Peakflächen der Komponenten (F_E = Fläche Edukt, F_P = Fläche Produkt) wurden mit den Peakflächen des internen Standards (F_S) bei verschiedenen Konzentrationen verglichen (Tab. 37 und 38). Über lineare Regression wurden anschließend die Kalibrierfunktionen bestimmt.

Tab. 37 Konzentrations- und Peakflächenverhältnisse von Cycloocten, Cyclooctenoxid und Decan zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen

Nr.	Konzentration [mol/l]			Flächen	
	Cycloocten	Cyclooctenoxid	Decan	F_E/F_S	F_P/F_S
	c_E	c_P	c_I		
K1	6.30E-06	0.00E+00	1.23E-03	0.73	0.00
K2	5.50E-06	1.27E-03	1.23E-03	0.57	0.11
K3	4.72E-06	1.58E-03	1.23E-03	0.51	0.16
K4	3.93E-06	2.23E-03	1.23E-03	0.39	0.21
K5	3.14E-06	3.17E-03	1.23E-03	0.33	0.31
K6	2.36E-06	4.08E-03	1.23E-03	0.28	0.46
K7	1.58E-06	4.75E-03	1.23E-03	0.19	0.51
K8	7.88E-07	5.55E-03	1.23E-03	0.11	0.57
K9	0.00E+00	6.34E-03	1.23E-03	0.00	0.67

Tab. 38 Konzentrations- und Peakflächenverhältnisse von 1-Octen, 1,2-Octenoxid und Decan zur Bestimmung der Kalibrierfunktionen

Nr.	Konzentration [mol/l]			Flächen	
	1-Octen	1,2-Octenoxid	Decan	FE/FS	FP/FS
	c_E	c_P	c_I		
K1	6.30E-03	0.00E+00	6.30E-03	1.29	0.00
K2	5.51E-03	7.90E-04	6.30E-03	1.17	0.12
K3	4.73E-03	1.58E-03	6.30E-03	1.00	0.28
K4	3.94E-03	2.36E-03	6.30E-03	0.86	0.42
K5	3.15E-03	3.12E-03	6.30E-03	0.75	0.52
K6	2.36E-03	3.94E-03	6.30E-03	0.54	0.72
K7	1.58E-03	4.73E-03	6.30E-03	0.34	0.89
K8	7.90E-04	5.51E-03	6.30E-03	0.13	1.09
K9	0.00E+00	6.30E-03	6.30E-03	0.00	1.21

Die Steigungen der Kalibrierfunktionen entsprechen den stoffspezifischen Faktoren S_E (Edukt) und S_P (Produkt) gemäß:

$$S_E = \frac{F_E / F_S}{c_E}, \quad (1)$$

$$S_P = \frac{F_P / F_S}{c_P} \quad (2)$$

mit den Konzentrationen c_E (Edukt), c_P (Produkt). In Abb. 33 bzw. 34 sind die Flächenverhältnisse für Cycloocten bzw. Cyclooctenoxid in Abhängigkeit der Konzentrationen aufgetragen und zusammen mit der daraus resultierenden Geraden dargestellt.

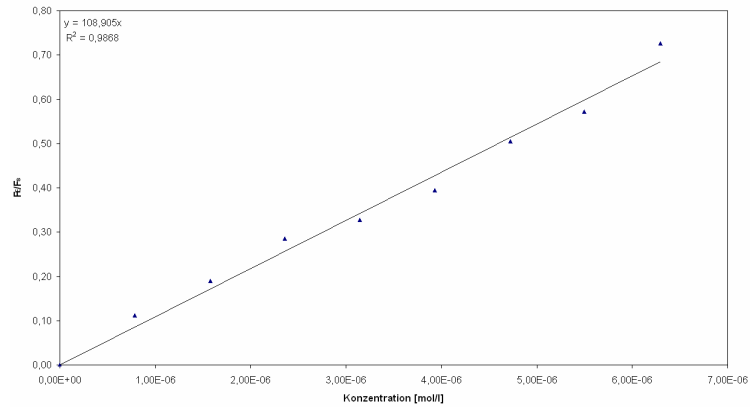


Abb. 32 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion für Cycloocten.

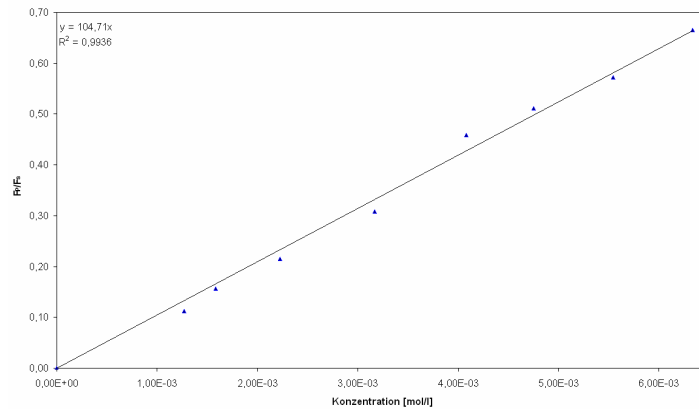


Abb. 33 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion für Cyclooctenoxid.

Analog dazu sind in den Abb. 35 und 36 die Kalibrierfunktionen für 1-Octen und 1,2-Octenoxid aufgeführt.

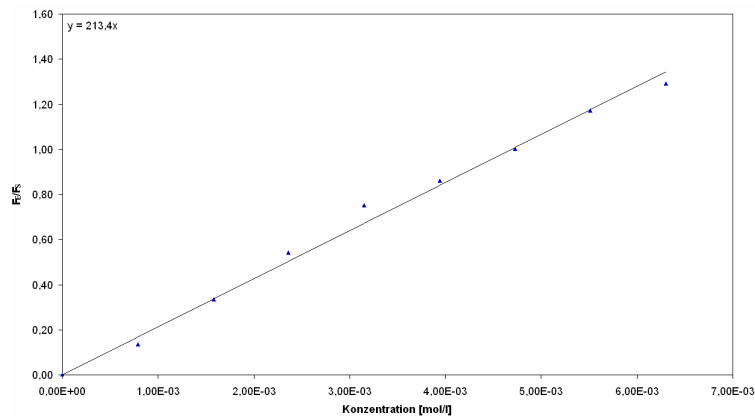


Abb. 34 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion für 1-Octen.

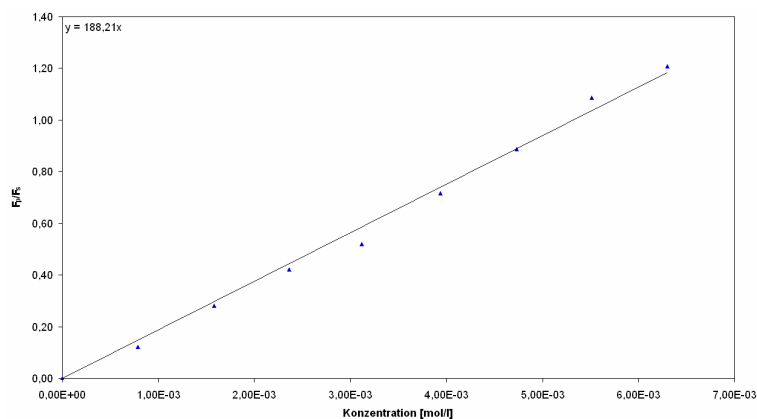


Abb. 35 Graphische Darstellung der Kalibrierfunktion für 1,2-Octenoxid.

Die Identifikation von Reaktionsprodukten erfolgte durch Vergleich mit den Retentionszeiten kommerziell erhältlicher Substanzen. Die Konzentrationen der Reaktionsprodukte wurden anhand der Peakflächen und der Kalibrierfaktoren (Tab. 39) berechnet.

Tab. 39 Zusammenstellung der stoffspezifischen Kalibrierfaktoren

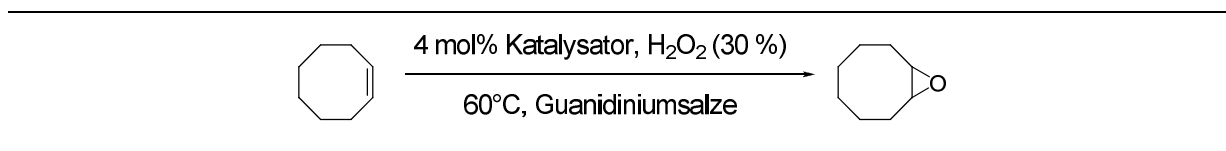
Stoffspezifische Faktoren	Cycloocten	1-Octen
S_E	108.91	213.4
	Cyclooctenoxid	1,2-Octenoxid
S_P	104.71	188.03

V.8.1 Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Alkenen mit H₂O₂ in Guanidiniumsalzen

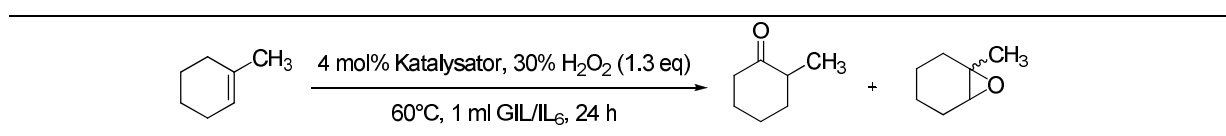
In einer runden metallischen Vorrichtung wurden je fünf Schlenkkolben angehängt mit Rührfisch, Kühlfinger und je 1.00 ml der GIL mit je 4 mol% der Katalysatoren versetzt. Die Mischungen wurden bis zum Lösen der Katalysatoren gerührt. In denjenigen Fällen wo vollständiges Lösen nicht erfolgte, wurden die Reaktionsbehälter auf 60°C erhitzt. 1.00 mmol oder 0.50 mmol des jeweiligen Alkens und 1.0 mmol oder 0.125 mmol Decan als interner Standard wurden hinzugegeben. Durch Zugabe von 1.2 mmol oder 0.66 mmol 30% H₂O₂ wurden die Reaktionen gestartet und für 24 h bei gleicher Temperatur erhitzt (Tab. 40). Anschließend

wurden die Reaktionsansätze abgekühlt, mit Hexan extrahiert, in 10 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert.

Tab. 40 Angaben zur katalytischen Oxidation von Alkenen in Ionischen Flüssigkeiten



Katalysator	Lösemittel	Reaktanden
<i>Katalysatoren basierend auf Guanidinium</i>		
0.10 g, 0.04 mmol [LGH-90]		130 µl, 1.0 mmol Cycloocten
0.18 g, 0.04 mmol [LGH-254]	[THMG]PF ₆	110 µl, 1.2 mmol 30% H ₂ O ₂
0.18 g, 0.04 mmol [LGH-149]	[THMG]BF ₄	195 µl, 1.0 mmol Decan
0.10 g, 0.04 mmol [LGH-248]	[THMG]Sacc [THMG]OTf [THMG]NTf ₂ [TMEGH]OTf	
<i>Katalysatoren basierend auf Ammonium</i>		
78.82 mg, 0.02 mmol [LGH-295A]	[TMEGH]PC ₂ F ₁₈	65.1 µl, 0.5 mmol Cycloocten
72.08 mg, 0.02 mmol [LGH-287]	[TMEGH]EtSO ₄	24.4 µl, 0.125 mmol Decan 67.3 µl, 0.66 mmol 30% H ₂ O ₂



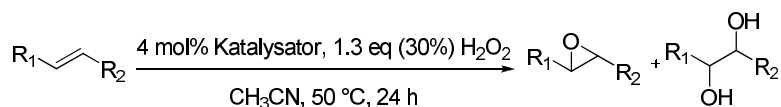
Vergleich von THMG und BMIM

<i>Katalysatoren</i>		
89.76 mg, 0.02 mmol [LGH-254]	[THMG]PF ₆	59.3 µl, 0.5 mmol
65.88 mg, 0.02 mmol [LGH-128]	[BMIM]PF ₆	1-Methylcyclohexen 24.4 µl, 0.125 mmol Decan 67.3 µl, 0.66 mmol 30% H ₂ O ₂

V.8.2 Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Alkenen mit H₂O₂ in Acetonitril

In einer metallischen Vorrichtung wurden je fünf 10 ml Rundkolben befestigt und mit Rührfisch, Kühlfinger, je 3 ml Acetonitril mit je 4 mol% der Katalysatoren versetzt (alle Katalysatoren waren sehr gut löslich in Acetonitril). 0.5 mmol des jeweiligen Edukts und 0.125 mmol Decan als interner Standard wurden hinzugegeben. Die Reaktionsbehälter wurden auf 55°C erhitzt, 1.3 eq 30% H₂O₂ hinzugefügt und für 24 h bei gleicher Temperatur gerührt (Tab. 41). Anschließend wurden die Reaktionsansätze abgekühlt, mit Hexan extrahiert, in 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert.

Tab. 41 Angaben zur katalytischen Oxidation von Alkenen in Ionischen Flüssigkeiten

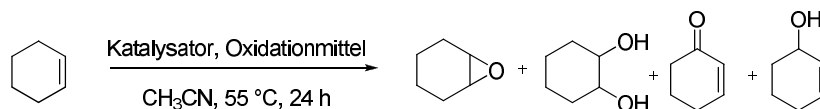


Katalysator	Lösemittel	Reaktanden
		65.1 µl Cycloocten
		50.71 µl Cyclohexen
		59.3 µl 1-Methylcyclohexen
		78.5 µl 1-Octen
89.76 mg, 0.02 mmol [LGH-254]		78.5 µl 2-Octen
65.88 mg, 0.02 [LGH-128]		77.3 µl 2-Methylhepten
25.64 mg, 0.02 mmol [LGH-232]	3 ml	94.8 µl Decen
27.83 mg, 0.02 mmol [LGH-231]	Acetonitril	61.33 µl Cyclooctadien
25.6 mg, 0.02 mmol [LGH-237]		47.1 mg 2-Norbornen
		170.2 µl Elaidinsäuremethylester
		80.7 µl S-Limonen
		24.4 µl Decan
		67.3 µl, 0.66 mmol 30% H ₂ O ₂

V.8.3 Allgemeine Vorschrift zur Epoxidierung von Cyclohexen mit [THMG][Cl] in Acetonitril

In einer metallischen Vorrichtung wurden fünf 10 ml Rundkolben bestückt mit Rührfisch, Kühlfinger, je 3 ml Acetonitril mit je 4 mol% der Katalysatoren versetzt (alle Katalysatoren waren sehr gut löslich in Acetonitril). 0.5 mmol des jeweiligen Eduktes und 0.125 mmol Decan als interner Standard wurden hinzugegeben. Die Reaktionsbehälter wurden auf 55°C erhitzt, 1.3 eq 30% H₂O₂ oder 1.4 eq *tert.*-Butylhydroperoxid (TBHP) hinzugefügt und für 24 h bei gleicher Temperatur gerührt (Tab. 42). Anschließend wurden die Reaktionsansätze abgekühlt, mit Hexan extrahiert, in 5 ml Maßkolben verdünnt und mittels GC analysiert.

Tab. 42 Angaben zur katalytische Oxidation von Cyclohexen mit [THMG][Cl] in Acetonitril



Katalysator	Lösemittel	Reaktanden
89.76 mg [LGH-254]		50.71 µl Cyclohexen
22.9 mg, 10 mol% [THMG]Cl		98.3 µl, 0.7 mmol TBHP
57.89 mg, 4 mol% [LGH-135]	3 ml Acetonitril	67.3 µl, 0.66 mmol 30% H ₂ O ₂
6.6 mg, 4 mol% Na ₂ WO ₄ ·2H ₂ O		24.4 µl Decan
4.8 mg, 4 mol% Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O		

GC-Methoden

Tab. 43 GC-Methode bei der Oxidationskatalyse von Alkenen in Acetonitril

Methode	Loubna_7
Säule	= DB5
Heizrampe	= 80°C (2min), 20°C/min auf 300°C (10 min)
Injektor	= 305°C
Detektor	= 310°C
Fluss	= 1.5 ml/min
Druck	= 0.7 Bar (konst.) mit Split

Tab. 44 GC-Methode bei der Oxidationskatalyse in Ionischen Flüssigkeiten

Methode	Loubna_5
Säule	= DB5
Heizrampe	= 60°C (2 min), 10°C/min auf 250°C (5 min.)
Injektor	= 305°C
Detektor	= 310°C
Fluss	= 1.5 ml/min
Druck	= 0.7 Bar (konst.) mit Split

Tab. 45 Mittels Gaschromatographie ermittelte Retentionszeiten von Referenzsubstanzen mit Benennung der Gerätemethode

Substanzen	Retentionszeiten [min]	Methode
Cycloocten	8.1	Loubna_5
	6.8	Loubna_7
Cyclooctenoxid	11.9	Loubna_5
	10.0	Loubna_7
Cyclohexen	4.9	Loubna_5
Cyclohexenoxid	7.3	Loubna_5
1-Octen	6.2	Loubna_5
1,2-Octenoxid	9.8	Loubna_5
2-Methylhepten	6.4	Loubna_5

EXPERIMENTELLER TEIL

2-Methylheptenoxid	8.0	Loubna_5
2-Octen	6.4	Loubna_5
2-Octenoxid	8.8	Loubna_5
S-Limonen	8.5	Loubna_7
	8.6	Loubna_7
S-Limonenoxid	10.3	Loubna_7
	10.4	Loubna_7
Decen	7.9	Loubna_7
Decenoxid	10.3	Loubna_7
Cyclooctadien	7.2	Loubna_7
Cyclooctadienoxid	10.1	Loubna_7
Cyclooctadiendioxid	11.9	Loubna_7
1-Methylcyclohexen	5.3	Loubna_5
1-Methylcyclohexenoxid	6.3	Loubna_5
Methylcyclooctanon	7.4	Loubna_5
2-Norbornen	4.9	Loubna_5
2-Norbornenoxid	7.3	Loubna_5
Elaidinsäuremethylester	14.7	Loubna_Ester
Elaidinsäuremethylesteroxid	21.4	Loubna_Ester
Decan	9.7	Loubna_5
	7.9	Loubna_7

VI LITERATUR

- [1] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
- [2] M. Poliakoff, J. M. Fitzpatrick, T. R. Farren, P. T. Anastas, *Science* **2002**, *297*, 807.
- [3] in *RÖMPP Online Version 3.4*.
- [4] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
- [5] K. R. Seddon, *Kinet. Catal.* **1996**, *37*, 693.
- [6] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831.
- [7] M. Masse, DE-WO 2005/068404 A1, **2005**.
- [8] P. S. Schulz, N. Muller, A. Bosmann, P. Wasserscheid, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 1293.
- [9] S. F. Yu, S. Lindeman, C. D. Tran, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 2576.
- [10] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.
- [11] P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8470.
- [12] P. S. Kulkarni, L. C. Branco, J. G. Crespo, M. C. Nunes, A. Raymundo, C. A. M. Afonso, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8478.
- [13] T. L. Greaves, A. Weerawardena, C. Fong, I. Krodkiewska, C. J. Drummond, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 22479.
- [14] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792.
- [15] K. R. Seddon, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 363.
- [16] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3773.
- [17] P. Wasserscheid, T. E. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [18] K. R. Jain, F. E. Kuhn, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 5532.
- [19] U. Kragl, T. Dwars, *Trends Biotechnol.* **2001**, *19*, 442.
- [20] J. Muzart, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 275.
- [21] V. I. Parvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615.
- [22] M. B. Smith, J. March, in *Advanced Org. Chem.*, Wiley & Sons, **2007**.
- [23] T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, 737.
- [24] Y. Xia, A. P. Kozikowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4116.
- [25] S. Herres-Pawlis, U. Florke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815.

- [26] S. Herres-Pawlis, P. Verma, R. Haase, P. Kang, C. T. Lyons, E. C. Wasinger, U. Florke, G. Henkel, T. D. Stack, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1154.
- [27] D. Garlotta, *Journal of Polymers and the Environment* **2001**, *9*, 63.
- [28] H. R. Kricheldorf, *Chemosphere* **2001**, *43*, 49.
- [29] D. M. Bigg, *Adv. Polym. Technol.* **2005**, *24*, 69.
- [30] J. C. Wu, T. L. Yu, C. T. Chen, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 602.
- [31] M. Costa, G. P. Chiusoli, D. Taffurelli, G. Dalmonago, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 1541.
- [32] D. J. Heldebrant, C. R. Yonker, P. G. Jessop, L. Phan, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 487.
- [33] L. Phan, D. Chiu, D. J. Heldebrant, H. Huttenhower, E. John, X. W. Li, P. Pollet, R. Y. Wang, C. A. Eckert, C. L. Liotta, P. G. Jessop, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 539.
- [34] W. Kantlehner, J. J. Kapassakalidis, P. Speh, H. J. Brauner, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 389.
- [35] S. Herres-Pawlis, in *Nachrichten der Chemie*, **2009**, p. 20.
- [36] H. Kunkel, G. Maas, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3746.
- [37] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682.
- [38] S. Sauer, N. Steinke, A. Baro, S. Laschat, F. Giesselmann, W. Kantlehner, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1909.
- [39] R. Königer, C. Park, D. J. Brunelle, B. Hill, A. C. Moaison, in *US Patent*, US-0261398 A1, **2005**.
- [40] W. Miao, T. H. Chan, *Acc. Chem. Res.* **2006**, *39*, 897.
- [41] R. Diercks, in *Katalyse*, BASF - The Chemical Company, Ludwigshafen, **2008**.
- [42] A. Howard-Jones, P. J. Murphy, D. A. Thomas, P. W. R. Caulkett, *Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 1039.
- [43] M. T. Allingham, A. Howard-Jones, P. J. Murphy, D. A. Thomas, P. W. R. Caulkett, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 8677.
- [44] T. Isobe, K. Fukuda, T. Ishikawa, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 7770.
- [45] T. Kumamoto, K. Ebine, M. Endo, Y. Araki, Y. Fushimi, I. Miyamoto, T. Ishikawa, T. Isobe, K. Fukuda, *Heterocycles* **2005**, *66*, 347.
- [46] H. B. Xie, S. B. Zhang, H. F. Duan, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 2013.

- [47] S. H. Li, Y. J. Lin, H. B. Xie, S. B. Zhang, J. N. Xu, *Org. Lett.* **2006**, 8, 391.
- [48] M. Herbert, A. Galindo, F. Montilla, *Catal. Commun.* **2007**, 8, 987.
- [49] L. L. Liu, C. C. Chen, X. F. Hu, T. Mohamood, W. H. Ma, J. Lin, J. C. Zhao, *New J. Chem.* **2008**, 32, 283.
- [50] C. Venturello, R. Dalosio, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1553.
- [51] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 639.
- [52] K. Kamata, S. Kuzuya, K. Uehara, S. Yamaguchi, N. Mizuno, *Inorganic Chemistry* **2007**, 46, 3768.
- [53] S. Berardi, M. Bonchio, M. Carraro, V. Conte, A. Sartorel, G. Scorrano, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8954.
- [54] N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenco, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2003**, 5, 347.
- [55] L. Gharnati, U. Arnold, M. Döring, *Curr. Org. Synth.* **2009**, in press.
- [56] K. A. Jorgensen, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 431.
- [57] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 155.
- [58] M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975.
- [59] C. F. Cooper, S. J. Falcone, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 2467.
- [60] C. C. Tai, M. J. Huck, E. P. McKoon, T. Woo, P. G. Jessop, *J. Org. Chem.* **2002**, 67, 9070.
- [61] E. A. Werner, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1920**, 117, 1046.
- [62] T. Sakakura, K. Kohno, *Chem. Commun.* **2009**, 1312.
- [63] T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2365.
- [64] N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6198.
- [65] K. Tomishige, S.-E. Park, J.-S. Chang, *Studies in surface science and catalysis, Vol. 153*, Elsevier **2004**.
- [66] K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. T. Li, K. Kunimori, *Green Chem.* **2004**, 6, 206.
- [67] R. Zevenhoven, S. Eloneva, S. Teir, *Catal. Today* **2006**, 115, 73.
- [68] W. J. Kruper, D. V. Dellar, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 725.
- [69] H. S. Kim, J. J. Kim, B. G. Lee, O. S. Jung, H. G. Jang, S. O. Kang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 4096.
- [70] S. F. Yin, S. Shimada, *Chem. Commun.* **2009**, 1136.

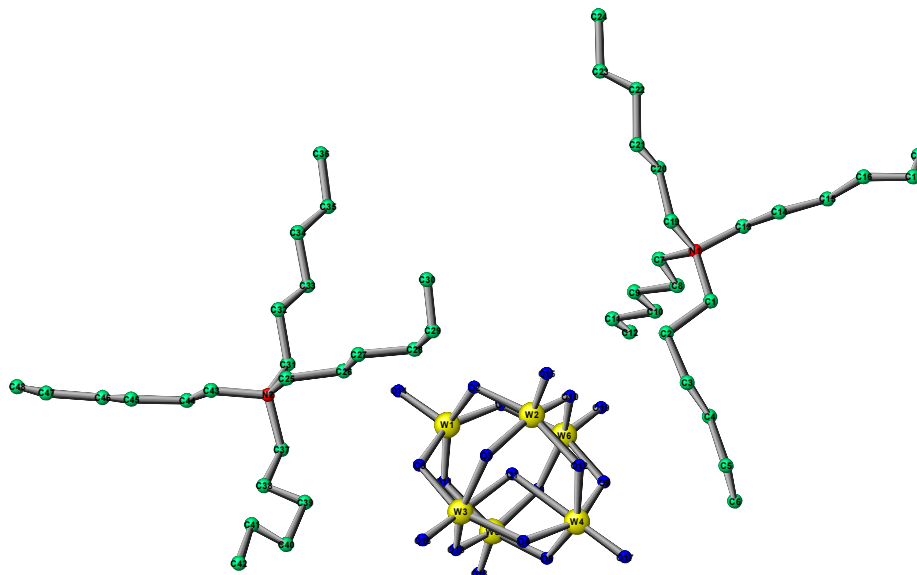
- [71] Y. P. Patil, P. J. Tambade, S. R. Jagap, B. M. Bhanage, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 289, 14.
- [72] A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1988**.
- [73] G. Brindöpke, *Vol. DE 3529263*, **1987**.
- [74] A. Baba, T. Nozaki, H. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, 60, 1552.
- [75] V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2561.
- [76] G. Rokicki, W. Kuran, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 1662.
- [77] P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2238.
- [78] J. Hoffmann, M. Nuchter, B. Ondruschka, P. Wasserscheid, *Green Chem.* **2003**, 5, 296.
- [79] M. Nüchter, B. Ondruschka, J. Hoffmann, A. Tiel, *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 153*, Elsevier B. V., **2004**.
- [80] H. S. Kim, J. J. Kim, H. Kim, H. G. Jang, *J. Catal.* **2003**, 220, 44.
- [81] H. S. Kim, J. J. Kim, S. D. Lee, M. S. Lah, D. Moon, H. G. Jang, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 678.
- [82] Y. J. Kim, R. S. Varma, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 7882.
- [83] J. J. Peng, Y. Q. Deng, *New J. Chem.* **2001**, 25, 639.
- [84] Y. Kishimoto, I. Ogawa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 8155.
- [85] H. B. Xie, H. F. Duan, S. H. Li, S. B. Zhang, *New J. Chem.* **2005**, 29, 1199.
- [86] W. Dumler, H. Kisch, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 277.
- [87] E. Mertz, J. L. Koenig, *Epoxy Resins and Composites III, Advances in Polymer Science 75*, K. Dusek ed., Springer Verlag, Berlin, Berlin, **1986**.
- [88] J. Fridgen, W. A. Herrmann, G. Eickerling, A. M. Santos, F. E. Kuhn, *Journal of Organometallic Chemistry* **2004**, 689, 2752.
- [89] R. Massart, R. Contant, J. M. Fruchart, J. P. Ciabrini, M. Fournier, *Inorganic Chemistry* **1977**, 16, 2916.
- [90] Y. M. A. Yamada, H. Q. Guo, Y. Uozumi, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1501.
- [91] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 530.
- [92] K. Yamaguchi, C. Yoshida, S. Uchida, N. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 127, 530.
- [93] C. Venturello, R. Dalosio, J. C. J. Bart, M. Ricci, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1985**, 32, 107.

- [94] R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2916.
- [95] C. Aubry, G. Chottard, N. Platzler, J. M. Bregeault, R. Thouvenot, F. Chauveau, C. Huet, H. Ledon, *Inorganic Chemistry* **1991**, 30, 4409.

VII ANHANG

VII.1 Kristallstrukturen

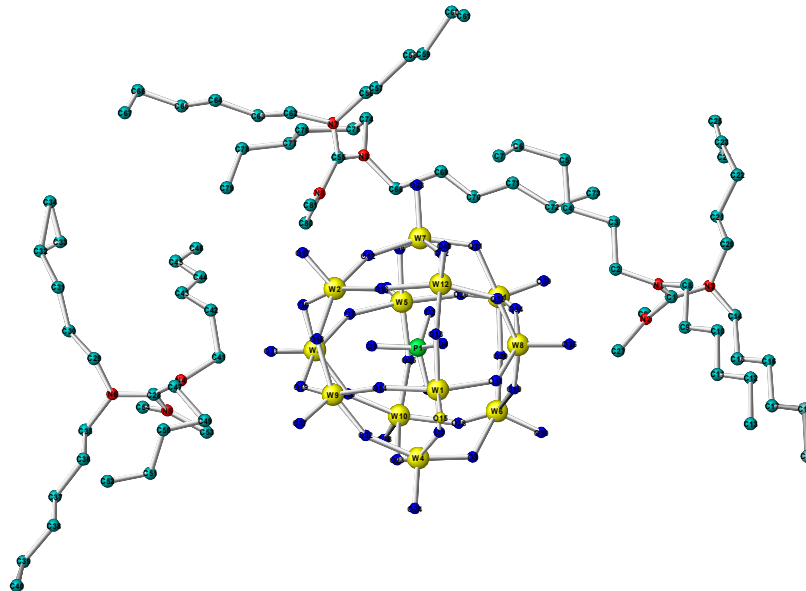
Tetrahexylammonium polywolframmat [THAMM]₂[W₆O₁₉]



Summenformel	C ₄₈ H ₁₀₄ N ₂ O ₁₉ W ₆	
Molekulargewicht	2116.43 g/mol	
Kristallisation	Ethanol	
Kristallgröße [mm³]	0.4 x 0.3 x 0.3	
Raumgruppe	P-1 (Nr. 2)	
Kristallsystem	triklin	
Gitterkonstanten	a = 12.565(2) Å	α = 101.331(2)°
	b = 13.179(2) Å	β = 98.765(2)°
	c = 20.917(3) Å	γ = 102.451(2)°
Volumen	3247.0(9) Å ³	
Z	2	
Dichte (berechnet)	2.165 mg/m ³	
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD	

Wellenlänge	0.710783 Å
Temperatur	200 K
θ-Range	$1.63 \leq \theta \leq 28.49$
Indexbereiche	$-16 \leq h \leq 16$, $-16 \leq k \leq 17$, $-27 \leq l \leq 27$
Gemessene Reflexe	38454
Unabhängige Reflexe	15418[R(int) = 01444]
Restelektronendichte	2.810 und -2.157 \AA^{-3}
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Gewichtungen	SHELX-97, xpm. winray
Indizes R	$R_1 = 0.0745$ ($I > 2\sigma$), $wR_2 = 0.1397$

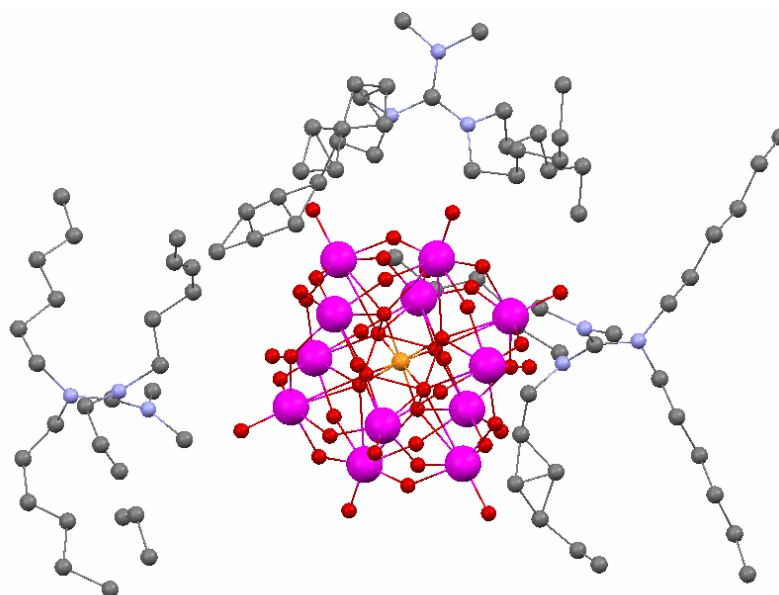
Tetrahexyldimethylguanidinium phosphorpolyoxowolframat [THMG]₃[PW₁₂O₄₀]



Summenformel	$C_{81}H_{174}N_9O_{40}PW_{12}$
Molekulargewicht	4151.46
Kristallisation	Acetonitril
Kristallgröße [mm³]	0.35 x 0.25 x 0.2

Raumgruppe	P2(1)/n (Nr. 14)	
Kristallsystem	monoklin	
Gitterkonstanten	a = 29.3383(17) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.5040(9) Å	$\beta = 116.4590(10)^\circ$
	c = 29.5135(18) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volumen	12018.4(12) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	2.294 mg/m ³	
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Temperatur	200(2) K	
θ-Range	1.52 $\leq \theta \leq$ 28.29	
Indexbereiche	-38 $\leq h \leq$ 38, -20 $\leq k \leq$ 20, -38 $\leq l \leq$ 39	
Gemessene Reflexe	143523	
Unabhängige Reflexe	29524[R(int) = 0.0880]	
Restelektronendichte	2.789 und -2.913 Å ⁻³	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F ²	
Gewichtungen	SHELX-97, xpm. winray	
Indizes R	R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.0989	

Tetrahexyldimethylguanidinium phosphorpolyoxomolybdat [THMG]₃[PMo₁₂O₄₀]



Summenformel	C ₈₁ H ₁₇₀ N ₉ O ₄₀ PMo ₁₂	
Molekulargewicht	3092.51	
Kristallisation	Acetonitril	
Kristallgröße [mm³]	0.45 x 0.45 x 0.2	
Raumgruppe	P2(1)/n (Nr. 14)	
Kristallsystem	monoklin	
Gitterkonstanten	a = 26.258(10) Å	α = 90°
	b = 15.540(6) Å	β = 112.576(5)°
	c = 31.262(12) Å	γ = 90°
Volumen	11778(7) Å ³	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.744 mg/m ³	
Diffraktometer	Siemens SMART 1000 CCD	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Temperatur	200(2) K	

θ-Range	$1.29 \leq \theta \leq 28.33$
Indexbereiche	$-34 \leq h \leq 34$, $-20 \leq k \leq 20$, $-40 \leq l \leq 41$
Gemessene Reflexe	143523
Unabhängige Reflexe	138349/28752[R(int) = 0.0909]
Restelektronendichte	3.628 und -1.517 \AA^{-3}
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F^2
Gewichtungen	SHELX-97, xpm. winray
Indizes R	$R_1 = 0.1611$, $wR_2 = 0.2212$

VII.2 Härtung von DGEBA mit MHHPSA oder Diaminen mit Guanidiniumsalzen

VII.2.1 Härtung von DGEBA mit MHHPSA

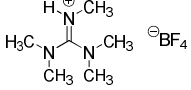
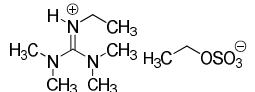
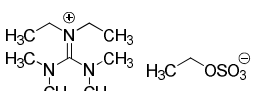
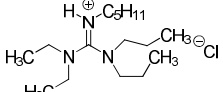
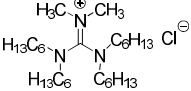
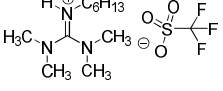
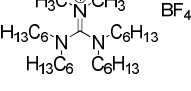
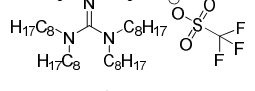
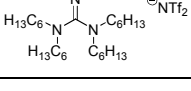
Tab. 46 Epoxidharzhärtung mit MHHPSA und Guanidiniumsalzen

Beschleuniger	T _o [°C]	T _{max} [°C]	ΔH [Jg ⁻¹]	T _g ^{a)} [°C]	Topfzeit bei RT (Tage)	Topfzeit bei 100°C (min)	Beschreibung der Platte
ohne GIL	325	355	179	-	-	-	-
[TMEGH][EtSO ₄]	211	245	289	93 ^{b)}	>120	>1200 ^{c)}	schwarzbraun
[TMEGH][PC ₆ F ₁₈]	214	245	254	113 ^{b)}	>120	>300 ^{c)}	braun, transparent
[THMG][Cl]	133	169	348	156	~16	66	gelblich, transparent
[THMG][BF ₄]	210	235	242	157 ^{d)} 153 ^{b)}	~120	500 ^{c)}	gelb, transparent
[THMG][PF ₆]	219	247	240	115 ^{d)} 150 ^{b)}	>120	>1200	dunkelgelb, transparent
[TMEGH][EtSO ₄]	227	293	170	126 ^{b)}	>120	>1200 ^{c)}	braun, transparent
[EPBPG][Br]	129	159	325	147	~15	47	gelblich, transparent
[EPEPG][Br]	135	167	315	149	~15	53	dunkelgelb, transparent mit Schlieren
[EPPMG][I]	134	160	348	147	~16	49	gelblich, transparent
[EPBPG][I]	137	159	337	150	~16	54	gelblich, transparent
[TMMG][Sacc]	115	175	294	152	~9	42	dunkelgelb, transparent

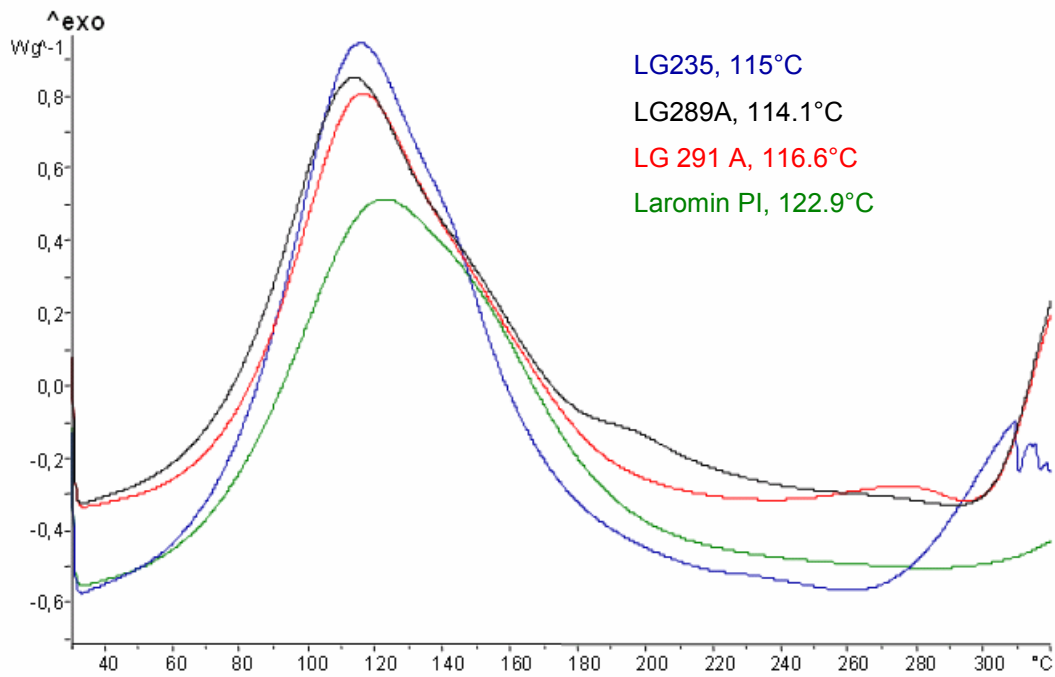
^{a)}Härtungsbedingungen: je 2 h bei 90°C und 150°C, ^{b)}Härtungsbedingungen: 2 h bei 90°C und 2 h bei 150°C, 1 h bei 180°C und 1 h bei 200°C, ^{c)}Temperatur: 120°C, ^{d)}Härtungsbedingungen: 2 h bei 90°C und 4 h bei 150°C.

VII.2.2 DSC-Messungen für die Härtung von DGEBA mit Diaminen

Tab. 47 DSC-Untersuchung für die Beschleunigung der Härtung von DGEBA mit Diaminen

Labor Journal Nr.	T _{max} [°C]	GILs
Blindversuch Laromin PI	122.9	ohne
LGH-216	113	
GS9	114	
GS8	118	
LGH-125	122	
LGH-214	125	
LGH-289A	114	
LGH-157	116	
LGH-222B	117	
LGH-290A	117	

Tab. 48 DSC-Kurven für die Beschleunigung der Härtung von DGEBA mit Diaminen mit gleichem Anion und unterschiedlichen Kationen



Nr.	LGH-289A	LGH-235	LGH-291A	Laromin PI
$T_{max}[^{\circ}C]$	114.1	115	116.6	122.9
GILs	<chem>CN(C)C(=O)N(C)C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>	<chem>CN(C)C(=O)N(C)C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>	<chem>CN(C)C(=O)N(C)C.[O-]S(=O)(=O)C(F)(F)F</chem>	ohne GILs

VII.3 Tabellarische Übersicht über alle synthetisierten Substanzen

Tab. 49 Neue synthetisierte Guanidiniumsalze

Laborjournal Nr.	Abkürzung	Struktur
[IV-08-LGH-219B] [IV-08-LGH-230]	[TMEGH][I]	
[IV-08-LGH-219A] [IV-08-LGH-226]	[TMHGH][I]	
[IV-08-LGH-291A]	[TMEGH][OTf]	
[IV-08-LGH-289A] [III-08-LGH-235]	[TMHGH][OTf]	
[III-08-LGH-216]	[TMMGH][BF4]	
[II-07-LGH-125]	[EPPGH][Cl]	
[II-07-LGH-124]	[EPHGH][Cl]	
[II-07-LGH-70] [II-07-LGH-60]	[EPHGH][EtSO3]	
[II-07-LGH-61] [II-07-LGH-69]	[EPHGH][BF4]	
[II-07-LGH-66] [II-07-LGH-67]	[EPPGH][BF4]	
[II-07-LGH-146]	[TOMG][OTf]	

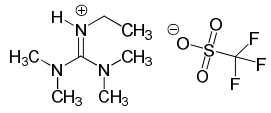
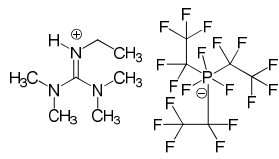
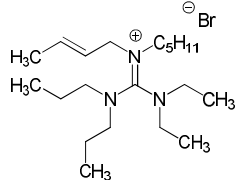
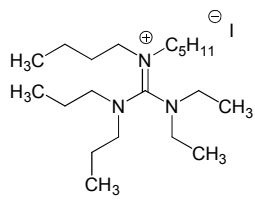
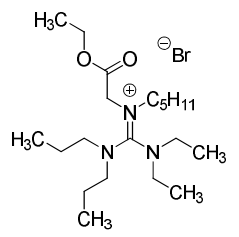
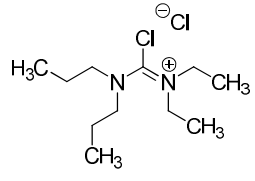
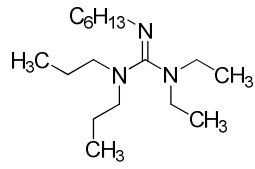
[III-08-LGH-222C]	[TOMG][Ts]	
[III-08-LGH-191]	[TOMG][Sacc]	
[II-07-LGH-154]	[BMIM][Sacc]	
[III-08-LGH-224A]	[TPEG][OTf]	

Tab. 50 Synthetisierte Katalysatoren

Labjournal Nr.	Abkürzung	Struktur
[III-08-LGH-149] [IV-08-LGH-254]	[TOMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	
[II-07-LGH-90] [II-09-LGH-248]	[THMG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	
[II-07-LGH-135]	[THMG] ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	
[II-07-LGH-133]	[THMG] ₄ [SiMo ₁₂ O ₄₀]	
[III-08-LGH-150]	[BMIM] ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	
[II-07-LGH-130]	[EPHGH] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	

[II-07-LGH-131]	[EPPGH] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_{11}\text{C}_5^{\oplus}\text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}=\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]$
[II-07-LGH-132]	[EPEG] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_3 \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]$
[III-08-LGH-231]	[THMG] ₂ [W ₂ O ₁₁]	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \quad \\ \text{H}_{13}\text{C}_6 \quad \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$
[IV-08-LGH-295A]	[THAMM] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_3 \left[\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \right]$
[IV-08-LGH-295B]	[THAMM] ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_4 \left[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \right]$
[IV-08-LGH-238]	[THAMM] ₂ [W ₂ O ₁₁]	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_7\text{H}_{15} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_7\text{H}_{15} \\ \\ \text{C}_7\text{H}_{15} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$
[IV-08-LGH-237]	[THAMM] ₂ [W ₂ O ₁₁]	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_6\text{H}_{13} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_{13} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$
[III-08-LGH-232]	[TOMAMM] ₂ [W ₂ O ₁₁]	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_2 \left[\text{W}_2\text{O}_3(\text{O}_2)_4 \right]$
[II-07-LGH-83]	[NCH ₃ (C ₈ H ₁₇) ₃] ₃ [PO ₄ {WO(O ₂) ₂ }] ₄	$\left[\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{N}^{\oplus}-\text{C}_8\text{H}_{17} \\ \\ \text{C}_8\text{H}_{17} \end{array} \right]_3 \left[\text{PO}_4 \{ \text{WO}(\text{O}_2)_2 \}_4 \right]$

Tab. 51 Guanidine und Guanidiniumsalze die von Kooperationspartnern erhalten wurden

IUPAC-Name	Kürzel	Hersteller	Firma/Uni	Struktur
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl, <i>N''</i> -ethyl, <i>N''</i> -H-guanidinium triflat	[TMEGH] [OTf]	-	Merck	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl, <i>N''</i> -ethyl, <i>N''</i> -H-guanidinium trifluor-tris(perfluorethyl)phosphat	[TMEGH] [PF ₃ (C ₂ F ₅) ₃]	-	Merck	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -2-butenyl, <i>N''</i> -pentyl-guanidinium bromid	[EPBPG][Br]	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -butyl, <i>N''</i> -pentyl-guanidinium iodid	[EPBPG] [I]	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -ethansäureethylester, <i>N''</i> -pentyl-guanidinium bromid	[EPEPG] [Br]	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl-iminium chlorid	[EPIM] [Cl]	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -hexyl-guanidin	EPHG	Dr. Job	Saltigo	

<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -pentyl-guanidin	EPPG	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -pentyl, <i>N''</i> -methyl-guanidinium iodid	[EPPMG] [I]	Dr. Job	Saltigo	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -butyl, <i>N''</i> -octyl-guanidinium tetrafluorborat	[EBBOG] [BF ₄]	Dr. Iliev AK Prof. Kantlehner	Uni Aalen	
<i>N,N</i> -Diethyl, <i>N',N'</i> -dipropyl, <i>N''</i> -butyl, <i>N''</i> -hexyl-guanidinium tetrafluorborat	[EBBHG] [BF ₄]	Dr. Iliev AK Prof. Kantlehner	Uni Aalen	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>N''</i> -methyl guanidin	TMMG	Dr. Güthner	Alzchem	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl, <i>N''</i> -ethyl-guanidinium ethylsulfat	[TMEGH] [EtSO ₄] GS9	Dr. Jäger AK Prof. Kantlehner	Uni Stuttgart	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl, <i>N''</i> -diethyl-guanidinium ethylsulfat	[TMEG] [EtSO ₄] GS8	Dr. Jäger AK Prof. Kantlehner	Uni Stuttgart	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl, <i>N''</i> -methyl-guanidinium saccharinat	[TMMG] [Sacc] GS10	Dr. Jäger AK Prof. Kantlehner	Uni Stuttgart	
<i>N,N,N',N'</i> -Tetrapropyl, <i>N''</i> -diethyl-guanidinium chlorid	[TPEG] [Cl] GS1	Dr. Jäger AK Prof. Kantlehner	Uni Stuttgart	

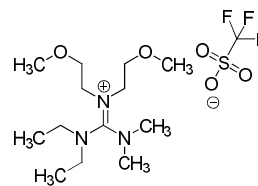
N,N-Dimethyl,*N',N'*-
diethyl,*N'',N''*-bis-2-
methoxyethyl-guanidinium
trifluormethansulfonat

GS2

Dr. Kunkel^[36]

AK Prof.
Maas

Uni Ulm



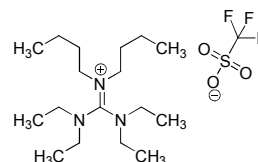
N,N,N',N'-Tetraethyl,*N'',N''*-
dibutyl-guanidinium
trifluormethansulfonat

GS3

Dr. Kunkel^[36]

AK Prof.
Maas

Uni Ulm



Alle übrigen Chemikalien wurden, falls nicht anders vermerkt, kommerziell erhalten.