

Michaela Kühn

Neuartige

Aluminium- und Zirconiumverbindungen

auf der Basis von *o*-Phenylendiamin

als Katalysatoren für die

Olefinpolymerisation

2004

Anorganische Chemie

Neuartige

Aluminium- und Zirconiumverbindungen

auf der Basis von *o*-Phenylendiamin

als Katalysatoren für die

Olefinpolymerisation

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie und Pharmazie

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Michaela Kühn
aus Bremen

- 2004 -

Dekan: Prof. Dr. J. Leker

Erster Gutachter: Prof. Dr. F. E. Hahn

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. N. W. Mitzel

Tage der mündlichen Prüfungen: 23., 26., 27.04.2004

Tag der Promotion: 27.04.2004

Die vorliegende Arbeit wurde von Mai 1999 bis Februar 2004 am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster unter der Anleitung von Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. F. Ekkehardt Hahn, der es mir ermöglichte, unter idealen Voraussetzungen diese wissenschaftliche Arbeit erfolgreich durchzuführen. Sein stetiges motivierendes Interesse an meinem Vorankommen hat wesentlich zum Gelingen der hier vorliegenden Dissertationsschrift beigetragen.

Herrn Dr. Kim Einar Baum, der mir stets für Fragen zur Verfügung gestanden hat, Herrn Dipl.-Chem. Christian Schulze-Isfort und Herrn Dr. Wolfram W. Seidel danke ich herzlichst für ihre vielen Anregungen und die Durchsicht des Manuskripts.

Besondere Dankbarkeit empfinde ich gegenüber allen Kolleginnen und Kollegen des AK Hahn für ihre ständige Hilfsbereitschaft und die sehr gute Arbeitsatmosphäre.

Für die Hilfestellung bei der Durchführung der Polymerisationsversuche und Analytik der Polymere danke ich Herrn Dr. Gerald Kehr und für die zu diesem Zweck bereitgestellten Geräte Herrn Prof. Dr. Gerhard Erker.

Ferner danke ich allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Serviceabteilungen und Werkstätten des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie und des Organisch-Chemischen Instituts der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster für ihre kompetente und vor allem freundliche Unterstützung.

Inhalt

1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1. Olefinpolymerisation mit Übergangsmetallkatalysatoren	1
1.1.1. Ziegler-Natta-Polymerisation	1
1.1.2. Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO)	2
1.1.3. Entwicklung von Katalysatoren für die Olefinpolymerisation	5
1.2. Nicht-klassische Olefinpolymerisationskatalysatoren	7
1.2.1. Amido-Zirconium-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren	7
1.2.2. Donorfunktionalisierte <i>o</i> -Phenylendiaminliganden	9
1.2.3. Polymerisationskatalysatoren mit Aluminium als Zentralatom	10
1.2.4. Ziele der vorliegenden Arbeit	11
2. Darstellung der Liganden	13
2.1. Wahl der Liganden	13
2.2. <i>o</i>-Phenylendiamin mit N,N'-donorfunktionalisierten Seitenarmen	14
2.3. Sterisch anspruchsvolle Liganden	23
2.3.1. Liganden mit aliphatischen Seitenarmen	24
2.3.2. Liganden mit potentiell π -koordinierenden Seitenarmen	27
2.4. Überblick über die dargestellten Liganden	30
3. Aluminiumkomplexe	31
3.1. Polymerisationen mit neutralen und kationischen Aluminiumverbindungen	31
3.2. Verwendungsmöglichkeiten für Organoaluminiumamide	31
3.3. Darstellung der Aluminiumkomplexe	32
3.3.1. Neutrale, zweikernige Aluminiumkomplexe	33

3.3.1.1. (μ -N,N'-dialkyl- <i>o</i> -phenylendiamido-N,N':N,N')bis(dialkylaluminium)- Komplexe 35, 36, 37	33
3.3.1.2. Bis-(μ -N,N'-diisobutyl- <i>o</i> -phenylendiamido-N,N':N)bis(methylaluminium) 38	38
3.3.2. Kationisches Dichloro(μ -N,N'-diisobutyl- <i>o</i> -phenylendiamido-N,N') aluminium 39	40
3.3.3. Aluminiumkomplexe mit N,N'-donorfunktionalisierten Seitenarmen	41
3.3.3.1. (μ -N,N'-bis(2-dimethylaminoethyl)- <i>o</i> -phenylendiamido- N,N':N,N')dialkylaluminium 40 und 41	42
3.3.3.2. (μ -N,N'-bis(3-dimethylaminopropyl)- <i>o</i> -phenylendiamido- N,N':N,N')dialkylaluminium 42 und 43	44
4. Zirconiumkomplexe	47
4.1. Darstellung der Zirconiumkomplexe mit N,N'-funktionalisierten Liganden	47
4.2. Erwartete Geometrie am Zirconiumzentralatom	49
4.3. Gegenüberstellung eines oktaedrischen und eines trigonal-prismatischen Komplexes am Beispiel der Verbindungen 44 und 45 sowie 46 und 47	51
4.4. Zirconiumkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Seitenarmen	59
4.4.1. Dichloro-[N,N'-bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-1,2-phenylendiamido- N,N',N'',N''']-zirconium 48	59
4.4.2. Dichloro-[N,N'-bis(2-(methylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2- diamido-N,N',N'',N''']zirconium 49	64
4.4.3. Dichloro-[N,N'-bis(2-ethylphenylaminoethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido- N,N',N'',N''']zirconium 50	66
4.4.4. Dichloro-[N,N'-bis(3-(ethylphenylamino)propyl)-1,2-benzoldiamido- N,N',N'',N''']zirconium 51	67
4.5. Voraussage der Geometrie am Zirconiumatom	68
4.6. Zirconiumkomplexe ohne weitere Heteroatome in den Ligandseitenarmen	69

5. Polymerisationen	73
5.1. Polymerisationen von Ethen mit den neuartigen Zirconiumkomplexen 44, 45, 47, 48 und 52 als Katalysatoren	73
5.1.1. Durchführung der Polymerisationen	73
5.1.2. Analytik der Polymere	78
6. Zusammenfassung und Ausblick	80
7. Experimenteller Teil	87
7.1. Allgemeine Angaben	87
7.1.1. Messtechnik	87
7.1.2. Arbeitstechnik	87
7.1.3. Chemikalien	87
7.2. Darstellung der Liganden	88
7.3. Darstellung der Aluminiumverbindungen	120
7.4. Darstellung der Zirconiumkomplexe	125
7.5. Polymerisationsversuche	135
8. Abkürzungsverzeichnis	141
9. Publikationen	142
10. Literatur	143
Lebenslauf	

1. Einleitung und Aufgabenstellung

1.1. Olefinpolymerisation mit Übergangsmetallkatalysatoren

Seit einigen Jahren schreitet die Suche nach neuen, hochaktiven, selektiven und gegenüber vielen funktionellen Gruppen toleranten Katalysatorsystemen für die Olefinpolymerisation geradezu explosionsartig voran. Sie wird angetrieben durch den Wunsch der Industrie, die Produktpalette auf immer neue Monomerkombinationen auszudehnen, um damit eine immer größere Kontrolle über die Eigenschaften von Polymeren zu erhalten.^[1] Daher ist es ein wesentliches, allgemeines Ziel, preiswerte Katalysatoren hoher Aktivität zu entwickeln, die möglichst ungiftige Metalle enthalten.^[2] Die vorliegende Arbeit stellt einen Beitrag zu diesem Forschungsgegenstand dar. Es sollen Liganden entwickelt werden, deren strukturellen und elektronischen Eigenschaften die katalytische Reaktivität der zu synthetisierenden Komplexe steuern. Die hergestellten Katalysatoren sind auf ihre Aktivität bezüglich der Polymerisation von α -Olefinen zu prüfen.

1.1.1. Ziegler-Natta-Polymerisation

Traditionell assoziiert man die Olefinpolymerisation mit der Übergangsmetallkatalyse.^[3] Die Entwicklung von Übergangsmetallkomplekkatalysierten Reaktionen in der Polymerchemie geht in ihren Anfängen hauptsächlich auf Arbeiten von Ziegler^[4,5a] zurück. In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts entwickelten Ziegler und Natta ein heterogenes Katalysatorsystem für Polyolefine mit neuen Materialeigenschaften auf der Basis von Titan-tetrachlorid/Trimethylaluminium.^[5,6,7] Mitte der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts gelangte das Mülheimer Normaldruckverfahren^[8] als Resultat zahlreicher systematischer Untersuchungen an heterogenen Katalysatorsystemen und eher zufälliger Ergebnisse zu seiner großtechnischen Bedeutung.^[9] Das so gewonnene Polyethylen, so genanntes HDPE (High Density Polyethylen), ist stärker linear und besitzt damit eine höhere Kristallinität und Dichte als das auf herkömmliche Weise bei Ethylen drücke von 3000 bis 7000 bar gewonnene Hochdruckpolyethylen (LDPE, Low Density Polyethylen).

Heterogene Ziegler-Natta-Katalysatoren fanden bereits wenige Jahre nach ihrer Entdeckung in technischen Prozessen Anwendung. Die ersten homogenen Systeme wurden 1957 von Breslow und Newburg^[9b,10] sowie von Natta et al.^[11] beschrieben. Beide verwendeten als Übergangsmetallverbindung in aromatischen Lösungsmitteln gut lösliche Titanocene, die mit Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) oder Triethylaluminium (Et_3Al) aktive Katalysatoren für die Ethenpolymerisation ergaben. Als aktive Spezies der homogenen Ziegler-Natta-Katalyse schlugen sie einen nicht näher definierten Komplex zwischen Cp_2TiEtCl und EtAlCl_2 vor. Im Unterschied zu den bis dato bekannten heterogenen Systemen besaß das von Breslow hergestellte Polyethylen eine wesentlich engere Molekulargewichtsverteilung. Jedoch polymerisierten die homogenen Titanocen-Katalysatoren ausschließlich Ethen.

1.1.2. Aktivierung mit Methylaluminoxan (MAO)

Die Verbindungsklasse der Metallocene^[12,13] wurde bereits Mitte des letzten Jahrhunderts von Wilkinson^[14] beschrieben. Metallocene sind sogenannte single-site-Katalysatoren, die – im Gegensatz zu den klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren – über genau definierte, einheitliche katalytische Zentren verfügen. Erst die Entdeckung von Methylaluminoxan (MAO) als effektiver Aktivator für Metallocen-Olefinpolymerisationskatalysatoren durch Sinn und Kaminsky^[15] löste eine geradezu explosionsartige Entwicklung in der single-site-Olefinpolymerisationskatalyse mit Metallocenen aus.^[16] Mit diesen neuen Katalysatorsystemen aus Metallocen und dem Cokatalysator MAO war nun auch erstmalig die homogene Polymerisation von Propen und höheren α -Olefinen auf der Basis von löslichen Titanocen-, Zirconocen- und Hafnocen-Verbindungen möglich.

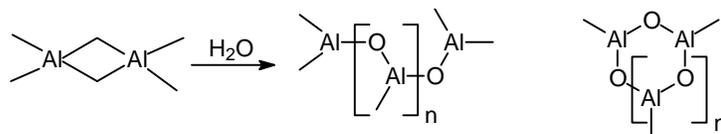


Abb. 1.1. Bildung von MAO und seine vorgeschlagene lineare bzw. cyclische Struktur.^[17]

Obwohl Aluminoxane schon seit über 50 Jahren bekannt sind und trotz des in den letzten Jahren ständig steigenden Interesses an methylaluminoxanaktivierten homogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren, ist die exakte Struktur oligomerer Methylaluminoxane bis heute unbekannt.^[18] Ihre Darstellung erfolgt durch partielle Hydrolyse von Trimethylaluminium und verläuft idealisiert nach dem Schema in der Abbildung 1.1.

In Bezug auf den Mechanismus der Polymerisation stellen sich Fragen zur Bedeutung und Funktion des Cokatalysators. Aufgrund von Leitfähigkeitsmessungen nahm Shilov 1961^[19] erstmals eine kationische Spezies als aktiven Bestandteil des Katalysatorsystems aus Titanocendichlorid und einem Aluminiumorganyl an. Breslow, Lang und Newburg postulierten auf Grund spektroskopischer und chemischer Untersuchungen (chemical trapping) Addukte oder Ionenpaare aus den beteiligten Spezies als katalytisch aktive Komponenten.^[20]

Cam^[21] schreibt Resten an Trimethylaluminium, das aus dem Methylaluminoxan nicht vollständig zu entfernen ist, eine entscheidende Rolle im Mechanismus der Aktivierung zu. Die eingesetzte Dichloroverbindung als Katalysatorvorläufer wird durch die Substitution eines Chloroliganden gegen eine Methylgruppe erst modifiziert und im Folgeschritt durch die Ausbildung eines Ionenpaares aktiviert (Abb. 1.2).

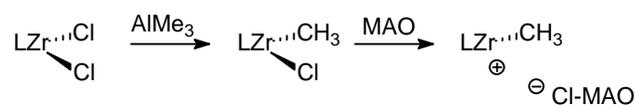


Abb. 1.2. Aktivierung von Dichloroverbindungen mit MAO. L = Ligand.

Die Annahme, dass es sich bei der katalytisch aktiven Komponente der Systeme zur Ziegler-Natta-Polymerisation um eine kationische Spezies handelt, wurde durch zahlreiche Arbeiten von Jordan^[22], Eisch^[23], Turner^[24], Gassman^[25] und Bochmann^[26] weiter untersucht und bestätigt. Alle beschriebenen Systeme enthielten die 14-Elektronenspezies

des Typs $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$), die eingesetzt als Katalysatoren in der Ziegler-Natta-Polymerisation Aktivitäten erzielten, die in der Größenordnung der heterogenen Katalyse lagen.

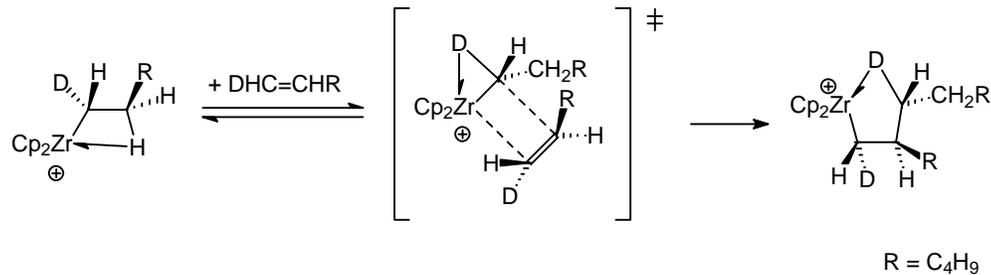


Abb. 1.3. Reaktionsweg der homogenen Katalyse von Olefinen mit α -agostischem Übergangszustand am Beispiel von 1-Deuterio-1-hexen.

Mechanistische Untersuchungen zur homogenen Katalyse von Rooney und Green^[27], Bercaw^[28] und Brintzinger^[29] führten zur Annahme von α -agostischen Wechselwirkungen zwischen Metall und dem α -H-Atom des insertierten Olefins (Abb. 1.3).^[30] Als Grundlage derartiger Vorschläge zu Reaktionsmechanismen können unter anderem auftretende Isotopeneffekte beim Vergleich der Insertion von deuterierten und nicht-deuterierten Olefinen angeführt werden.^[29]

Bei der Polymerisation mit Metallocenen der vierten Gruppe und dem Cokatalysator MAO liegt nach Kaminsky zusätzlich eine Wechselwirkung der Polymerkette mit Aluminoxan vor, so dass der Komplex in Abwesenheit eines koordinierten Olefins durch eine β -agostische Wechselwirkung stabilisiert wird.^[31] Nach Giannetti^[32] könnte die von ihm vorgeschlagene aktive Spezies auch als stark polarisierte Struktur vorliegen (Abb. 1.4).

Diese frühen Untersuchungen zum Mechanismus der Polymerisation und der aktiven Spezies legten nahe, dass der Cokatalysator die Aufgabe hat, die Dichloroverbindung zu alkylieren und sie in einem weiteren Schritt durch Chlorabstraktion oder Komplexierung als Lewisäure für die Koordination und anschließende Insertion eines Olefins zu

Tabelle 1.1. Vor- und Nachteile in der Ethylenpolymerisation mit Hilfe von single-site-Katalysatoren verglichen mit klassischen Ziegler-Natta-Polymerisationen.

Vorteile	Nachteile
Enge Molmassenverteilung	Schwierigere Verarbeitbarkeit
Einheitlicher Comonomereinbau	Geringere Festigkeit in der Schmelze
Hohe Schlagzähigkeit, Transparenz, Siegelfähigkeit ^[36]	Höhere Schmelzbruchgefahr
Gute Foliengleitfähigkeit	Geringere Thermostabilität der Katalysatoren
Geringe extrahierbare Anteile	Hohe Kosten des Katalysatorsystems

syndiotaktische und ataktische Strukturen hergestellt werden (Abb. 1.5). Ewen et al. entwickelten einen Metallocen-Katalysator, mit dessen Einsatz erstmalig syndiotaktisches Polypropylen in einer homogenen Katalyse zugänglich war.^[37]

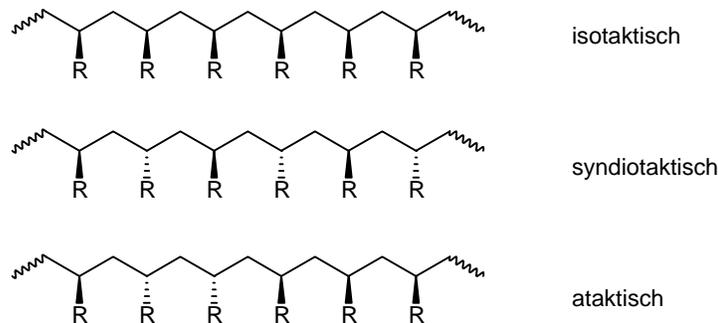


Abb. 1.5. Unterschiedliche Taktizitäten bei Polypropylen.

Seit wenigen Jahren kennt man neben den Metallocenen die Ni- und Pd- α -Diimin-Katalysatoren von Brookhart^[38] sowie die Pyridin-Diimin-Eisen- und -Cobalt-Systeme von Brookhart und Gibson^[39] sowie die Grubbs-Iminphenolat-Nickel-Katalysatoren^[40], die als Katalysatoren in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden können. Späte Übergangsmetallkatalysatoren besitzen jedoch den Nachteil, dass sie selten zu hochmolekularen Polymeren,^[41] sondern eher zu Di- oder Oligomerenbildung führen.^[42]

So sind insbesondere die Elemente der vierten Gruppe (Ti, Zr, Hf) seit einigen Jahren immer stärker in den Blickpunkt des Interesses gerückt.^[43] Sie bieten beachtliche Vorteile wie geringe Toxizität bei niedrigen Kosten.^[1] Durch Untersuchungen zum Ligandendesign konnten d^0 -Komplexe dieser Metalle für die Verwendung als Katalysatoren für eine Reihe von Anwendungen, wie der Olefinpolymerisation,^[44] Oxidationen^[45] oder auch Hydrogenierungen^[46] stetig verbessert werden.

1.2. Nicht-klassische Olefinpolymerisationskatalysatoren

1.2.1. Amido-Zirconium-Verbindungen als Polymerisationskatalysatoren

Allgemein lassen sich vier entscheidende Eigenschaften für hochaktive Katalysatoren zur Olefinpolymerisation finden:^[1] 1) Alle bekannten Katalysatoren sind Elektronenmangelverbindungen. Mit Ausnahme weniger 15- und 16-Elektronen-Verbindungen weisen sie meist 14 oder weniger Elektronen auf. 2) Das aktive Zentrum muss in Nachbarschaft der wachsenden Polymerkette eine freie Koordinationsstelle haben. 3) Der aktive Katalysator sollte vorzugsweise ein positiv geladenes Metallzentrum haben, das die Elektrophilie der aktiven Stelle erhöht und auch die Blockierung bestimmter Abbruchreaktionen (beispielsweise die Dimerisierung) unterstützt. 4) Der sterische Schutz spielt eine entscheidende Rolle bei der Stabilisierung des einmal gebildeten aktiven Zentrums, seiner Selektivität gegenüber olefinischen Substraten und der Kontrolle des Molekulargewichts der resultierenden Polymere.

Metallkomplexe der 4. Gruppe mit Amidoliganden stellten sich in den letzten Jahren als vielversprechende Systeme für Anwendungen in der Olefinpolymerisationskatalyse heraus.^[47,48] Komplexe wie zum Beispiel $[(R_2N)_2ZrR']^+$ ($R' = \text{Halogenid}, R = \text{Alkyl, Aryl}$) stellen Zehn-Elektronen-Mangel-Verbindungen dar und führen daher wahrscheinlich zu einem elektrophileren und damit potentiell aktiveren Katalysatorfragment als vergleichsweise 14-Elektronen-Komplexe des Typs $[Cp_2ZrR^+]$.

Lange Zeit wurde die Entwicklung neuer Katalysatoren für die Olefinpolymerisation von den d^0 -Metallocen-Komplexen dominiert.^[1,49] Zirconocendichloride gehören zu den aktivsten Präkatalysatoren, die zur Zeit bekannt sind.^[50] Die Tatsache, dass Metallocene ausgiebig untersucht worden und durch eine große Anzahl von Patenten geschützt sind, ist ein motivierender Faktor für Untersuchungen an alternativen Katalysatoren.^[51]

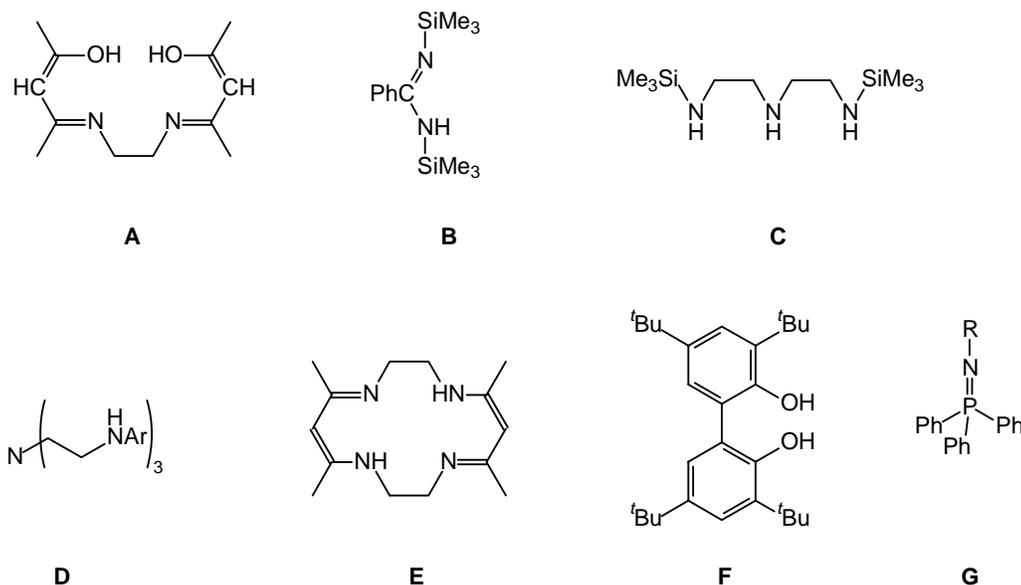


Abb. 1.6. Beispiele für mehrzählige Liganden: eine Schiff'sche Base **A**^[52b], ein Benzamidin **B**^[53b/c], dreizählige Amine **C**^[54a] und **D**^[54b], ein macrocyklischer Stickstoffligand **E**^[55b], ein Biphenolderivat **F**^[57] und ein Phosphinimid **G**^[58].

Die Suche nach guten Alternativen für Cyclopentadienylliganden in der Organometallchemie der Metalle der 4. Gruppe führte zur Entwicklung von mehrzähligen Liganden wie Schiff'schen Basen,^[52] Benzamidinaten,^[53] vielzähligen Amidinen,^[54] makrocyclischen, aliphatischen Stickstoffliganden,^[55] Porphyrin- und Porphyrinogen-Liganden,^[56] Biphenolat- und Binaphtholat-Liganden^[57] sowie Phosphinimide^[58] (Abb. 1.6). Trotz erheblicher Bemühungen im Rahmen dieser stetig wachsenden Ligandenbibliothek zeigten bislang nur relativ wenige Komplexe, die sich von diesen Liganden herleiten, eine vielversprechende katalytische Aktivität.^[59] Trotzdem haben in dem letzten Jahrzehnt die Amidoliganden die Chemie der frühen Übergangsmetalle ganz

zu erwarten, dass sich auch mit Zirkonium Komplexe mit interessanten Strukturen ausbilden.

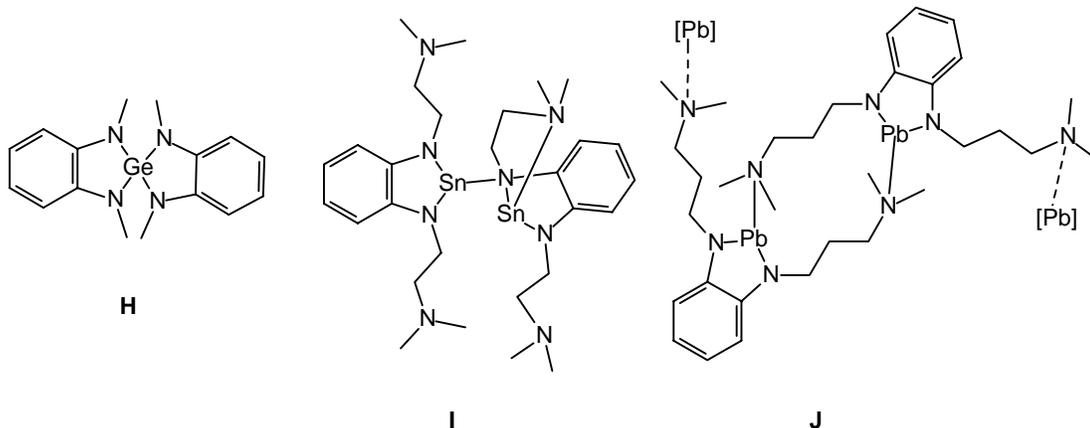


Abb. 1.8. Die Komplexe **H**^[61], zweikerniges **I**^[62] sowie **J**^[61], das kettenartige Polymere bildet, auf der Basis von *o*-Phenylendiamin-Derivaten.

Die Derivate des *o*-Phenylendiamins nehmen wegen des Phenylrings als starres Strukturelement bereits in freier Form in Lösung eine Konformation ein, die sich mit der Bindung an das Metallzentrum kaum verändert. Aus diesem Grund kommt es bei der Koordination nicht zu einer strukturellen Umorientierung des Liganden, die häufig mit einer Erhöhung der sterischen Spannungsenergie einhergeht.^[63]

1.2.3. Polymerisationskatalysatoren mit Aluminium als Zentralatom

In letzter Zeit erschienen diverse Publikationen, die eine Ethenpolymerisation an scheinbar wohldefinierten Aluminiumkatalysatoren^[3] beschrieben (Abb. 1.9). Wegen der vergleichsweise geringen Kosten der Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 13 und der Einfachheit der Liganden, die jüngst verwendet wurden, könnten Katalysatoren des Typs **K** bis **N** eine sehr attraktive Alternative zu solchen sein, die Übergangsmetall-Zentralatome besitzen. Zudem benötigen diese Katalysatoren kein Methylaluminoxan (MAO) als Cokatalysator. Die Tatsache, dass die Katalysatoren des Typs **K** bis **N** keinen Cokatalysator benötigen,

könnte ein wichtiger Vorteil gegenüber Übergangsmetallkatalysatoren sein. Nachteile einer Olefinpolymerisation mit MAO sind der nötige sehr hohe Überschuss an MAO sowie der damit verbundene Kostenfaktor. Die verglichen mit Übergangsmetallkatalysatoren etwas geringere intrinsische Aktivität von Aluminiumkatalysatoren könnte durch den Vorteil, auf MAO als Cokatalysator verzichten zu können, aufgewogen werden.^[3]

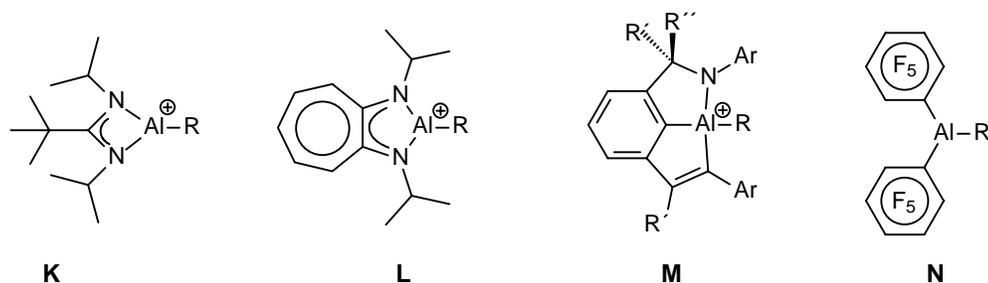


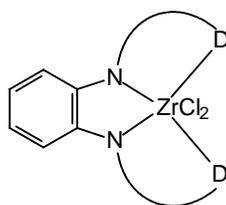
Abb. 1.9. Auswahl bekannter Aluminiumkatalysatoren: **K**^[64], **L**^[65], **M**^[66] und **N**^[67].

Katalysatoren mit Aluminiumzentren für die Olefinpolymerisation darzustellen, ist ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit. Einkernige oder zweikernige Komplexe sollen durch Einsatz sperriger Liganden erhalten werden. Diese werden dann in Abwesenheit von Cokatalysatoren wie MAO zur Olefinpolymerisation eingesetzt.

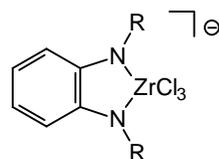
1.2.4. Ziele der vorliegenden Arbeit

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Notwendigkeit beschrieben, neue Katalysatoren für die Olefinpolymerisation zu entwickeln. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird dieser Notwendigkeit entsprochen, indem das Potential von *o*-Phenylendiamin-Derivaten genutzt wird, um für die homogene Olefinpolymerisationskatalyse interessante Komplexe aufzubauen. Dazu sollen jüngst in unserer Arbeitsgruppe entwickelte Liganden mit den für die Olefinpolymerisation geeigneten Metallen Zirconium und Aluminium umgesetzt werden (Abb. 1.10). Zirconium wurde gewählt, weil es sich in der Katalyse seit Jahrzehnten bewährt hat, Aluminium, das erst vor kurzem für die Katalyse entdeckt wurde,

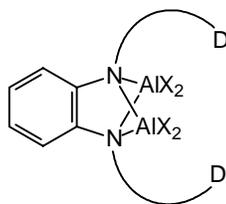
weil es den Vorteil bietet, auf Cokatalysatoren verzichten zu können. Die dargestellten Komplexe sollen in der Polymerisation von Ethylen auf ihre katalytische Aktivität getestet werden. Darüber hinaus wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit mehrzählige Liganden entwickelt, um die Homogenkatalysatoren auf der Basis von donorfunktionalisierten *o*-Phenylendiamin-Liganden zu optimieren.



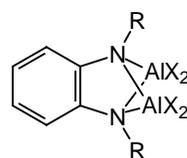
I



II



D = Donorfunktion



R = sterisch anspruchsvolle
Alkyl-, Arylgruppe
X = Alkylgruppe, Halogen

Abb. 1.10. Zielkomplexe der vorliegenden Arbeit des Typs I und II.

2. Darstellung der Liganden

2.1. Wahl der Liganden

Die Steuerung der Eigenschaften von Metallzentren durch Liganden ist das fundamentale Ziel der modernen Organometall- und Koordinationschemie.^[68] Struktur, Stabilität und Reaktivität eines Komplexes lassen sich durch multifunktionelle Liganden „vorprogrammieren“. Chelatisierung, also die Bindung eines polydentaten Liganden an ein Metallion über zwei oder mehr Bindungen, ist eine sehr geeignete Methode, um dieses Ziel zu erreichen. Ein chelatisierender Ligand ermöglicht im Vorfeld, das heißt vor der Koordination an das Metallzentrum die gewünschte relative Anordnung und die Auswahl der (koordinierenden) funktionellen Gruppen. Durch Wahl einer geeigneten Ligandentopologie kann die Synthese diskreter Metallkomplexe zu hochaktiven und selektiven Katalysatoren für die kontrollierte Olefinpolymerisation führen.^[2a]

Die Liganden polymerisationsaktiver Metallkomplexe haben folgende Funktionen:

- i) Kontrolle der Koordinationszahl am Metall
- ii) Kontrolle der Koordinationsgeometrie des Metalls
- iii) Kontrolle der formalen Oxidationszahl des Metalls
- iv) sterischer Schutz des aktiven Zentrums und Einfluss auf die (Stereo-) Selektivität möglicher Reaktionsprodukte.^[1]

Amidoliganden sind wegen ihrer vielfältigen Variationsmöglichkeiten zum Aufbau von Komplexverbindungen mit wohldefinierten Reaktionszentren besonders geeignet. Sie wurden daher für die Komplexe, die im Rahmen dieser Arbeit dargestellt werden sollen, ausgewählt. Als Grundgerüst dient *o*-Phenylendiamin. Die Stickstoffatome des *o*-Phenylendiamin wurden entweder donorfunktionalisiert (Abb. 2.1, **I**) oder zu sterisch anspruchsvollen Seitenarmen (R) alkyliert (Abb. 2.1, **II**).

Die Stickstoffatome des N,N'-substituierten *o*-Phenylendiamins können nach der Deprotonierung ein Metallion binden. Zudem steht die Möglichkeit offen, die

N,N' -Substituenten entsprechend der gewünschten Anwendungen zu variieren. So können zum Beispiel koordinierende Gruppen, wie Amine oder aromatische η^6 -koordinierende Phenylsubstituenten, oder, um eine freie Koordinationsstelle am Metall für ein potentielles Substratmolekül zu schaffen, sterisch anspruchsvolle Aliphaten eingeführt werden.

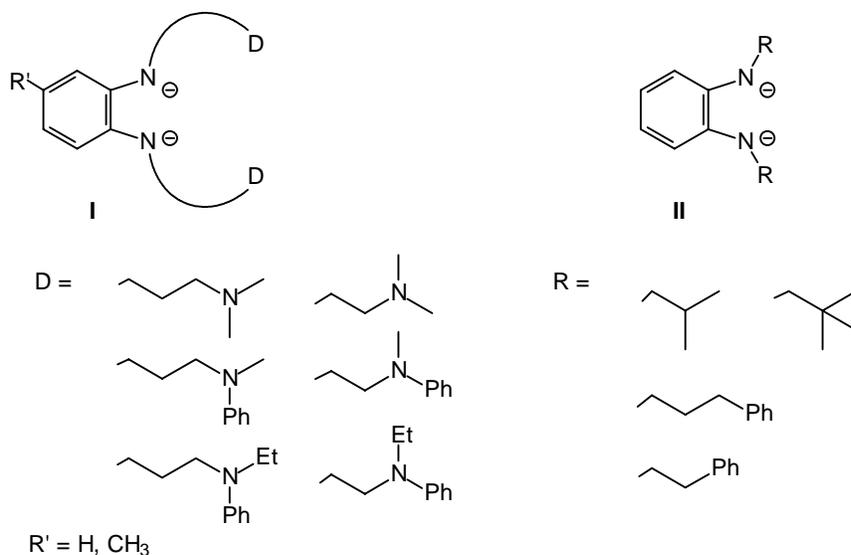


Abb. 2.1. Als Liganden verwendete Derivate des *o*-Phenylendiamins.

2.2. *o*-Phenylendiamin mit N,N' -donorfunktionalisierten Seitenarmen

Die Liganden des Typs I sind tetradentat (Abb. 2.1). Die beiden Donorgruppen NR'_2 der Seitenarme D der *o*-Phenylendiamin-Derivate können zusätzlich zu den beiden Amidstickstoffatomen intramolekular an das koordinierte Metallatom binden. Durch Wahl einer geeigneten C-Kettenlänge sowie durch die Größe und die elektronischen Eigenschaften der Substituenten am tertiären Stickstoffatom kann eine spezifische Umgebung am Metallatom geschaffen werden.

Als Abstandhalter zwischen den beiden Stickstoffatomen je eines Seitenarms der Liganden wurde eine Ethylen- bzw. eine Propylengruppe eingeführt, damit die tertiären

Stickstoffatome an das amidokoordinierte Metallzentrum binden können. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, dass sich innerhalb des Komplexes, neben dem fünfgliedrigen Chelatring, der durch die Koordination des *o*-Phenylendiaminrestes an das Metallzentrum entsteht, zwei weitere Fünf- bzw. Sechsringe ausbilden können. Dies trägt wesentlich zur Stabilisierung des resultierenden Komplexes bei.

Zur Einführung einer C₂- und C₃-Gruppe als Brücke wird, wie in der Abbildung 2.2 dargestellt, *o*-Phenylendiamin mit einem Überschuss an Chloracetylchlorid bzw. 3-Chlorpropionylchlorid zum entsprechenden Chlorderivat umgesetzt. Die Ausbeuten für die dargestellten Diamide **1** und **2** liegen bei über 90 %.

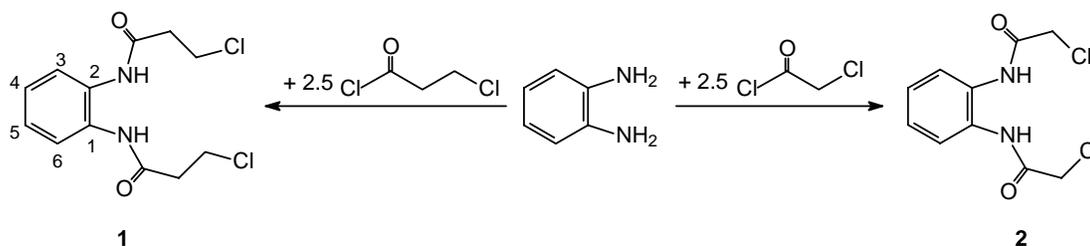


Abb. 2.2. Darstellung der chloresubstituierten *o*-Phenylendiaminderivate **1** und **2**.

Die Diamide **1** und **2** wurden vollständig charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum beobachtet man für **1** ein Singulett für die Amidprotonen bei $\delta = 9.41$ ppm und je eine Resonanz für die aromatischen Protonen an Position 3 und 6 bzw. 4 und 5 bei $\delta = 7.55$ ppm und $\delta = 7.17$ ppm. Diese Signale sind Multipletts, die für den AA'BB'-Typ typisch sind. Die beiden Triplets der Methylengruppen findet man bei $\delta = 3.85$ ppm für diejenigen am Chloratom und bei $\delta = 2.85$ ppm für diejenigen an der Amidgruppe. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2** sind vor allem die Resonanzen der Amid- ($\delta = 9.73$ ppm) und der Methylene protonen ($\delta = 4.32$ ppm) bezüglich **1** tieffeldverschoben.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von **1** erscheint das Signal der Carbonylkohlenstoffatome bei $\delta = 168.7$ ppm, das der *ipso*-Kohlenstoffatome bei $\delta = 130.6$ ppm, die der anderen aromatischen Kohlenstoffatome bei $\delta = 125.2$ ppm und $\delta = 125.3$ ppm. Die

Methylenkohlenstoffatome ergeben Resonanzen bei $\delta = 41.0$ ppm und $\delta = 39.7$ ppm. Die Signallage der Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** weicht nur geringfügig von denen von **1** ab. Das Signal der Carbonylkohlenstoffatome erscheint bei $\delta = 165.0$ ppm, das der Methylengruppen bei $\delta = 43.0$ ppm.

Da die darzustellenden Komplexe, auf die in den Kapiteln 3 und 4 näher eingegangen wird, unter anderem zur Polymerisation von Olefinen wie Propen eingesetzt werden können, ist es interessant, auch unsymmetrische Liganden darzustellen und deren Einfluss auf die Taktizität eines Polymers zu untersuchen. Hierfür wurde an C-4 des Phenylrings eine Methylgruppe eingeführt. Die Verbindungen **3** und **4** wurden analog der Diamide **1** bzw. **2** ausgehend von 4-Methyl-*o*-phenyldiamin dargestellt (Abb. 2.3).

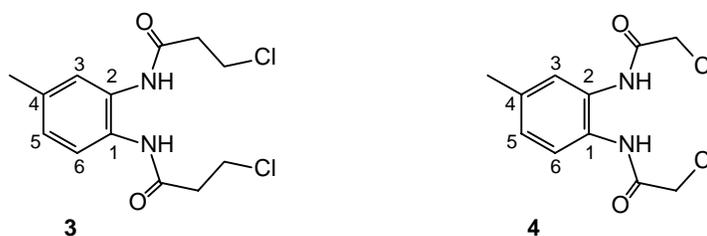


Abb. 2.3. Vorstufen der Liganden **3** und **4**.

Die Charakterisierung der Dichloroverbindungen **3** und **4** geschah mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie. Die NMR-Spektren sind durch die niedrigere Symmetrie der Verbindungen wesentlich komplexer, als es bei den symmetrischen Verbindungen **1** und **2** der Fall ist.

In den ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **3** und **4** beobachtet man die Signale der drei aromatischen Protonen als Dublett vom Dublett für die Protonen H5 und H6 bzw. als Schulter für H3 statt der zwei Multipletts, die man für das AA'BB'-System in **1** und **2** erhalten hatte. Eine Auswirkung der verglichen mit **1** und **2** niedrigeren Symmetrie auf die Resonanzen der Methylenprotonen lässt sich in den ^1H -NMR-Spektren nicht erkennen.

Man erhält ebenso zwei Signale (**3**) bzw. ein Signal (**4**) wie für die analogen Verbindungen ohne Methylgruppe am Phenylring.

In den ^{13}C -NMR-Spektren für **3** und **4** ist im Bereich von $\delta = 135.2$ ppm bis $\delta = 124.8$ ppm für jedes aromatische Kohlenstoffatom eine einzeln aufgelöste Resonanz zu sehen. Im Gegensatz zum Protonen-Spektrum mit nur zwei Methylenignalen erhält man im ^{13}C -NMR-Spektrum von **3** für die vier Methylengruppen drei Signale. Der Einfluss des Symmetrieverlustes wirkt sich also noch auf die Seitenarme aus und bleibt nicht allein auf den Phenylring beschränkt.

Durch Umsetzung mit einem sekundären Amin, Dimethylamin, N-Methylanilin oder N-Ethylanilin, werden im Folgeschritt die Chloratome in **1**, **2**, **3** und **4** substituiert (Abb. 2.4). Die Substitution erfolgt im Fall des Dimethylamins durch Umsetzung der Edukte bei Raumtemperatur in Wasser. Trägt das einzuführende Amin eine Phenylgruppe, müssen drastischere Methoden angewendet werden, damit es zur Reaktion kommt. In diesem Fall werden das Chlorderivat und das Amin über 15 Stunden unter Rückfluss in wenig Toluol erhitzt.

Während überschüssiges Dimethylamin sowie Wasser bei der Darstellung von **5**, **6**, **7** und **8** im Hochvakuum entfernt werden können, sind die Anilinderivate weniger flüchtig. Aus diesem Grund wählt man bei der Darstellung der Verbindungen **9** bis **15** eine andere Aufarbeitung, um sie von eventuellen Nebenprodukten reinigen zu können. Die dargestellten Diamiddiamine können leicht mit Salzsäure protoniert werden. Dadurch sind sie im wässrigen Medium löslich und die Abtrennung von wasserunlöslichen Verunreinigungen mit Diethylether ist möglich. Die Aufreinigung muss sehr sorgfältig erfolgen, da die nächste Reaktion zu extrem luftempfindlichen Ölen führt, was eine Aufreinigung an dieser Stelle erschwert. Nachdem die vereinigten wässrigen Phasen mit Diethylether gewaschen wurden, wird der pH-Wert der Lösung mit konzentrierter Ammoniaklösung angehoben. Die reinen Diamiddiamine **9** bis **15** fallen aus, werden durch Filtration isoliert und anschließend im Hochvakuum getrocknet. Ein vergleichendes Syntheschema aller dargestellten Diamiddiamine sowie die anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ist in der Abbildung 2.4 gezeigt.

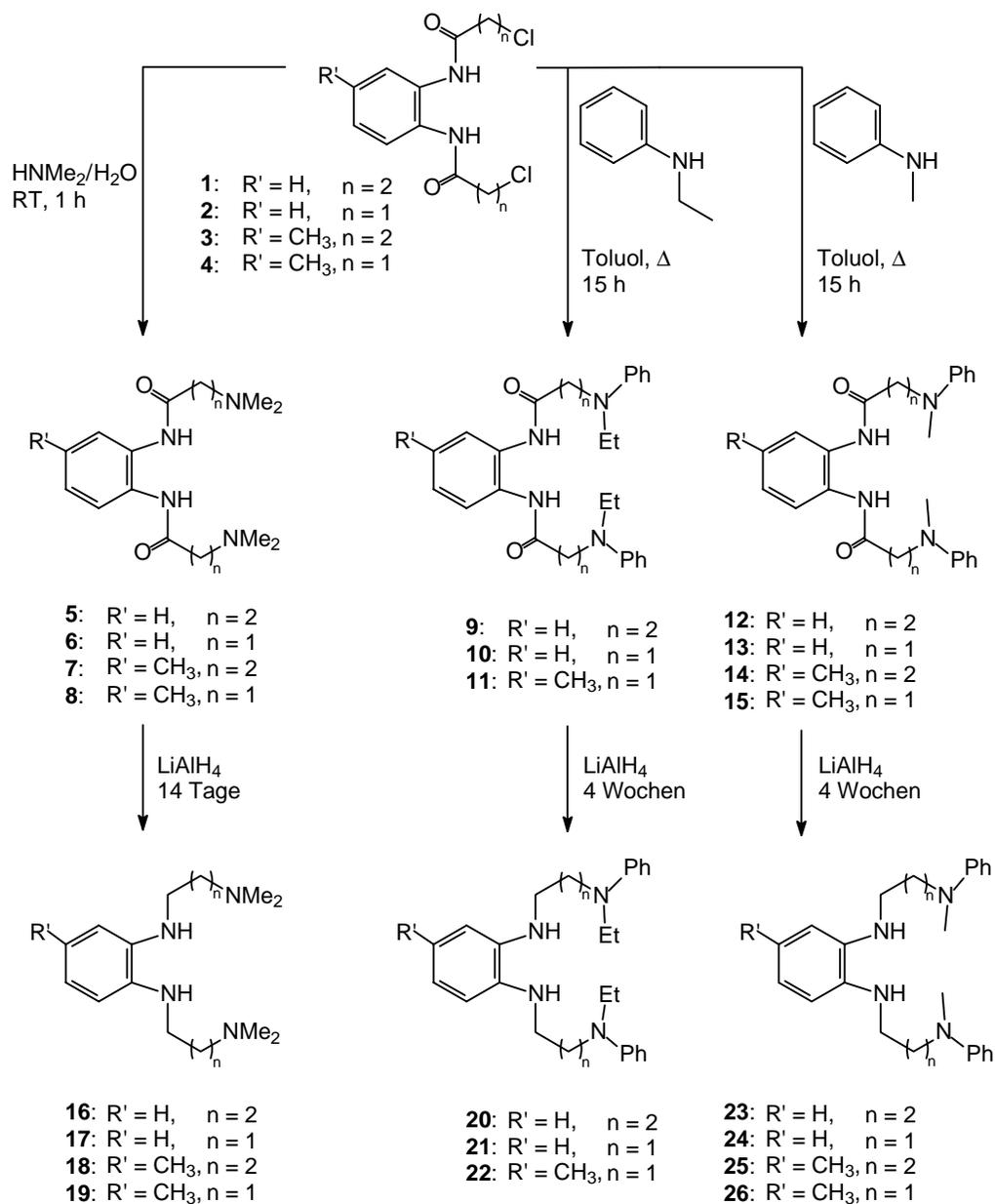


Abb. 2.4. Schematische Darstellung der N,N'-donor funktionalisierten *o*-Phenyldiaminliganden **16** bis **26**.

Im ^1H -NMR-Spektrum der Diamiddiamine **5** bis **15** erscheinen die Signale der Amidprotonen im Bereich von $\delta = 10.27$ ppm bis $\delta = 8.81$ ppm als Singulets.^[69] Verglichen mit den Signalen der Edukte **1** bis **4** kommt es bei den Produkten zu keiner starken Verschiebung der Signale der aromatischen Protonen des *o*-Phenylendiaminrings. Die aromatischen Protonen der beiden im Falle von **9** bis **15** eingeführten Phenylringe zeigen Resonanzen bei höherem Feld bis $\delta = 6.6$ ppm. Die Signale der Methylenprotonen findet man im Bereich von $\delta = 3.81$ ppm bis $\delta = 2.6$ ppm als Triplet für die Amide **5**, **7**, **9**, **12** und **14**, als Singulett für die Amide **6**, **8**, **10**, **11**, **13** und **15**. Die Resonanzen der Methylprotonen erscheinen im Bereich von $\delta = 2.9$ ppm bis $\delta = 2.5$ ppm als Singulett für NCH_3 bzw. als Triplet bei ungefähr $\delta = 1.1$ ppm im Fall von CH_2CH_3 der Verbindungen **9**, **10** und **11**.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Diamiddiamine **5** bis **15** findet man die Signale der Carbonylkohlenstoffatome zwischen $\delta = 171.0$ ppm und $\delta = 167.5$ ppm. Die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome befinden sich im Bereich von $\delta = 148.8$ ppm bis $\delta = 111.8$ ppm. Bei den Methylenkohlenstoffatomen kommt es zu einer starken Tieffeldverschiebung der Resonanz des stickstoffgebundenen Kohlenstoffatoms von ungefähr 10 ppm, im Falle der Verbindung **13** sogar um 15 ppm. Die Signale der Methylkohlenstoffatome befinden sich für -NCH_3 bei $\delta = 38.7$ ppm bzw. $\delta = 44.9$ ppm, für $\text{-N(CH}_3)_2$ bei $\delta = 34.0$ ppm und für $\text{-NCH}_2\text{CH}_3$ bei $\delta = 12.0$ bzw. $\delta = 11.4$ ppm. Die Werte der Elementaranalysen entsprechen den berechneten Werten.

Die Reduktion zum Amin dauert im Fall von **5** bis **8** nur 14 Tage, während die sterisch stärker anspruchsvollen Amide **9** bis **15** eine Reaktionsdauer von mindestens vier Wochen bis zum vollständigen Umsatz benötigen. Die so erhaltenen Tetraamine **16** bis **26** können anschließend ohne weitere Aufreinigung direkt zu den Metallkomplexen umgesetzt werden. Die vollständige Charakterisierung der Diamiddiamine **5** bis **15** und Tetraamine **16** bis **26** wurde mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektroskopie durchgeführt.

Nach der Umsetzung der Diamiddiamine **5** bis **15** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF zu den Tetraaminen **16** bis **26** (vgl. Abb. 2.4) fehlen in den ^{13}C -NMR-Spektren, wie nach

vollständiger Reaktion erwartet, die Signale für die Amido-Gruppen. Dafür erscheint jetzt in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren das breite Signal eines NH -Protons zwischen $\delta = 4.0$ ppm und $\delta = 3.0$ ppm sowie ein weiteres Methylenprotonensignal zwischen $\delta = 3.8$ ppm und $\delta = 3.1$ ppm mit einer Signalintensität, die vier Protonen zugeordnet werden kann. Die beiden charakteristischen Multipletts für die aromatischen Protonen des *o*-Phenyldiaminrings sind nur leicht hochfeldverschoben, was beim Wechsel von DMSO-d_6 zu CDCl_3 möglicherweise auf einen Lösungsmittelleffekt zurückzuführen ist. Auffällig ist weiterhin für die Verbindungen **16**, **18**, **20**, **23** und **25** die starke Verschiebung der Resonanzen der $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ zu hohem Feld um ca. 1.4 ppm bis 1.9 ppm (Quintett).

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren kommt es zu einer Verschiebung der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome des *o*-Phenyldiaminrings um 7 ppm bis 8 ppm zu tiefen Feld. Die übrigen Signale der aromatischen Kohlenstoffatome bleiben nach der Reduktion der Amidfunktionen in ihrer Lage weitestgehend unverändert. Die Resonanz des $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Methylenkohlenstoffatoms kann verglichen mit dem Signal des gleichen Kohlenstoffatoms im Edukt um bis zu 16 ppm hochfeldverschoben sein.

Wie schon an den noch recht einfach aufgebauten Verbindungen **3** und **4** deutlich wurde (Abb. 2.3), hat die Einführung einer symmetrierniedrigenden Methylgruppe an der Position 4 des *o*-Phenyldiaminrings komplexere ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zur Folge, als man sie für die C_2 -symmetrischen Verbindungen **1** und **2** erhält. Dieser Trend ist auch bei den Diamiddiaminen **7**, **8**, **11**, **14** und **15** sowie den Tetraaminen **18**, **19**, **22**, **25** und **26**

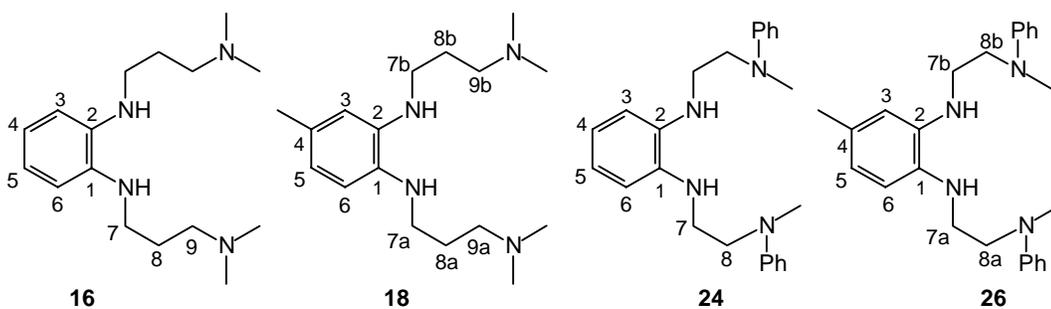


Abb. 2.5. Nummerierungsschema der Liganden **16** und **18** sowie **24** und **26**.

feststellbar. In Tabelle 2.1 werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der Liganden **18** und **26** mit denen ihrer C_2 -symmetrischen Analoga **16** und **24** verglichen. Das Nummerierungsschema der Liganden ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben.

Tabelle 2.1. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten in ppm der Verbindungen **16** und **18** sowie **24** und **26**.

	<i>H7</i>		<i>H8</i>		<i>H9</i>		<i>NH</i>					
16	3.09		1.76		2.37		3.86					
18	3.10	3.08	1.77	1.77	2.372	2.366	3.96	3.70				
24	3.75		3.49		-		3.5					
26	3.25	3.25	2.97	2.97	-		3.50	3.50				

	<i>C1</i>	<i>C2</i>	<i>C3</i>	<i>C6</i>	<i>C4</i>	<i>C5</i>	<i>C7</i>		<i>C8</i>		<i>C9</i>	
16	136.3		109.4		117.3		57.3		26.0		42.2	
18	134.2	137.3	111.1	110.8	127.5	117.9	57.9	45.1	26.9	26.9	44.8	42.7
24	136.8		111.3		119.0		51.7		41.4		-	
26	134.2	137.5	112.5	112.3	129.0	119.0	52.1	52.1	41.9	41.4	-	

Die Signallage in den NMR-Spektren der unsymmetrischen Tetraamine **18**, **19**, **22**, **25** und **26** weicht nur wenig von denen der entsprechenden C_2 -symmetrischen Verbindungen ab. Jedoch kommt es zur Aufspaltung einiger Signale von bis zu 0.3 ppm im ^1H -NMR-Spektrum. Beispielhaft für die unsymmetrischen Tetraamine ist in der Abbildung 2.6 das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **25** gezeigt. Bei $\delta = 7.16$ ppm erkennt man die Resonanz für die aromatischen Protonen der Seitenarme in *meta*-Stellung. Um 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben ist das Signal der Protonen an 5-Position zu finden. Bei $\delta = 6.61$ ppm erscheinen diejenigen in *para*-Stellung. Ihr Signal fällt zusammen mit denen der Protonen an Position 3 und 6. Bei $\delta = 3.32$ ppm erscheint das Multiplett der Methylen-Gruppe an Position 7. Die Methylenprotonen an C9 haben ihre Resonanz bei $\delta = 3.00$ ppm.

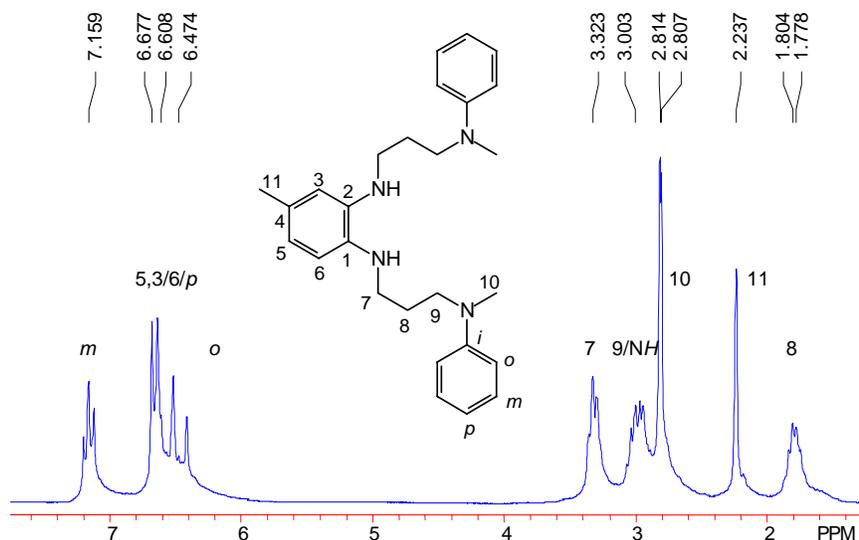


Abb. 2.6. ^1H -NMR-Spektrum des Liganden **25**.

Die Resonanz der Aminprotonen fällt mit ihr zusammen. Für die Methylprotonen am Stickstoff findet man zwei Singulets bei $\delta = 2.814$ ppm und $\delta = 2.807$ ppm. Die Methylengruppe am Aromaten erscheint als Singulett bei $\delta = 2.24$ ppm. Das Signal der Methylengruppe an Position 8 findet man bei $\delta = 1.79$ ppm. Zudem findet man in den ^1H -NMR-Spektren die Resonanz der Methylprotonen am Arylring bei $\delta = 2.2$ ppm. Die Kohlenstoffresonanz der entsprechenden Methylgruppen erkennt man bei $\delta = 21$ ppm.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Liganden **18**, **19**, **22**, **25** und **26** erkennt man im aliphatischen Bereich Signalaufspaltungen von bis zu 2 ppm (Abb. 2.7). Für die aromatischen Kohlenstoffresonanzen ändert sich durch die Einführung der Methylgruppe am Ring die Lage bezüglich der symmetrischen Verbindungen. Man erhält nunmehr sechs einzeln aufgelöste Signale für die sechs Kohlenstoffkerne des *o*-Phenylendiaminrings. Die beiden *ipso*-C-Kerne zeigen nun eine Resonanz bei ca. $\delta = 138$ ppm und $\delta = 134$ ppm. Die Signale der unsubstituierten Kerne erscheinen im Bereich von $\delta = 111$ ppm bis $\delta = 119$ ppm, die der Methylgruppen tragenden Kohlenstoffatome bei ungefähr $\delta = 128$ ppm.

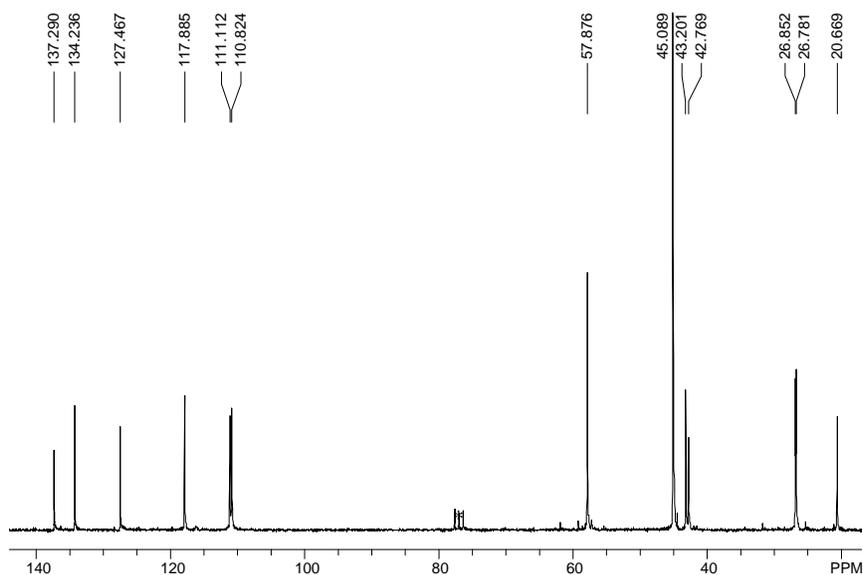


Abb. 2.7. ^{13}C -NMR-Spektrum des Liganden **25**.

2.3. Sterisch anspruchsvolle Liganden

Verwendet man, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Verbindungen, Liganden mit Seitenarmen ohne zusätzliche Donorgruppen, so besteht die zu vermeidende Möglichkeit, dass zwei Liganden an ein Metallatom koordinieren. So erhielten Tilley et al.^[70] bei der Umsetzung von $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NLiSiPr}_3)_2$ mit einem Äquivalent Zirconiumtetrachlorid in siedendem Benzol anstelle eines gewünschten monomeren Zirconiumkomplexes $[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiPr}_3)_2]\text{ZrCl}_2$, der als eine Ausgangsverbindung für eine Reihe von Alkyl-, Hydrid- und Silylderivaten zu Katalysatorstudien dienen sollte, ausschließlich das Produkt $[o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiPr}_3)_2]_2\text{Zr}$ mit zwei koordinierenden Liganden pro Zirconiumzentrum in einer Ausbeute von 34 %. Dieser Komplex ist aufgrund seines koordinativ abgesättigten Metallzentrums nicht mehr in der Lage, eine effiziente Bindung zu Substraten (zum Beispiel Olefinen) einzugehen.^[71]

2.3.1. Liganden mit aliphatischen Seitenarmen

Um diesen, für die Polymerisationskatalyse wesentlichen Nachteil zu umgehen, müssen die darzustellenden Liganden sterisch so anspruchsvoll sein, dass sie zwischen der Hälfte und Dreiviertel der am Metallzentrum zu besetzenden Fläche bedecken, um die Koordination eines weiteren Liganden gleicher Art auszuschließen. Als sterisch anspruchsvolle Seitenarme wurden *iso*-Butyl- und *neo*-Pentylgruppen gewählt (Abb. 2.8). Dazu werden die Säurechloride *iso*-Butyrylchlorid bzw. Pivalinsäurechlorid langsam zu einer Lösung von *o*-Phenylendiamin in THF getropft. Dies muss bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ geschehen, da bei höheren Temperaturen vermehrt Nebenprodukte entstehen. Nach viertägigem Rühren wird das

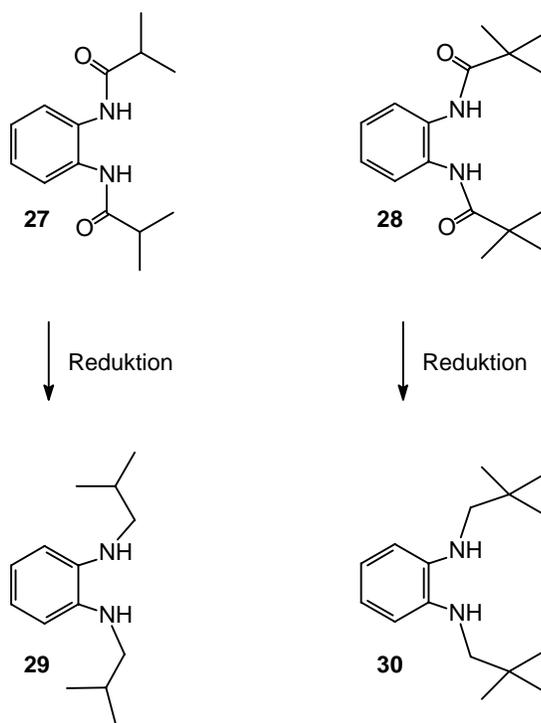


Abb. 2.8. Schematische Darstellung der Reduktion der Diamide **27** und **28** zu den sterisch anspruchsvollen N,N'-substituierten Liganden **29** und **30**.

Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird das Produkt eine Stunde in einer Wasser-Aceton-Mischung im Verhältnis 5:1 gerührt. Überschüssiges Säurechlorid wird so hydrolysiert und lässt sich nun leicht mit den ebenfalls in Wasser löslichen Nebenprodukten herauswaschen. Gegebenenfalls muss der weiße Niederschlag von **27** bzw. **28** aus heißem Aceton umkristallisiert werden.

Das im Hochvakuum getrocknete Produkt wird in THF suspendiert und mit Lithiumaluminiumhydrid innerhalb von zwei Wochen zu den Aminen **29** bzw. **30** reduziert. Man erhält die Produkte in einer Ausbeute von 79 % bzw. 80 %. Die eindeutige Charakterisierung der beiden Amine erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie.

Die Amidprotonen, die in den ^1H -NMR-Spektren der Edukte **27** und **28** bei $\delta = 9.21$ ppm bzw. $\delta = 8.58$ ppm erscheinen, findet man erwartungsgemäß bei den Diaminen **29** und **30** nicht mehr. Die Aminosignale liegen bei $\delta = 3.24$ ppm (**29**) bzw. $\delta = 3.26$ ppm (**30**). Das Septett der Protonen von **27** in α -Position zur Amidgruppe bei $\delta = 2.50$ ppm erfährt in **29** nach der Reduktion eine Hochfeldverschiebung um 0.66 ppm. Bei relativ tiefem Feld erscheint die Resonanz der Methylengruppen bei $\delta = 2.84$ ppm für **29** und bei $\delta = 2.67$ ppm für **30**. Die Signale der Methylgruppen sind für die Verbindung **29** bei $\delta = 0.82$ ppm als Dublett und für **30** bei $\delta = 0.89$ ppm als Singulett zu erkennen.

In den ^{13}C -NMR-Spektren von **29** und **30** findet sich die Resonanz der Amidkohlenstoffatome bei $\delta = 176$ ppm. Nach der Reduktion beobachtet man das Signal der entstandenen Methylengruppe bei ca. $\delta = 56$ ppm. Das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome verschiebt sich um ca. 7 ppm zu tiefem Feld.

Vom Liganden **30** konnten für die zweifach protonierte Form Einkristalle isoliert werden (Abb. 2.9 unten), die röntgenographisch untersucht wurden. In der triklinen Zelle befinden sich zwei Moleküle des doppelt protonierten Liganden sowie zum Ladungsausgleich zwei Tetrachloroaluminat-Anionen und ein $\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2^{2-}$ -Anion. Durch Wasserstoffbrückenbindungen werden im Kristall Ketten der Reihenfolge $\text{H}_2\text{-30}^{2+}$, $\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2^{2-}$, $\text{H}_2\text{-30}^{2+}$, zwei AlCl_4^- usw. gebildet (Abb. 2.9 oben).

Die Bindungslängen in **30** entsprechen den Erwartungswerten. Die Winkel an den *ipso*-Kohlenstoffatomen weichen mit 115.7(3)° bis 124.4(2)° leicht vom Idealwert ab, offenbar da sich die positiven Ladungen an den Stickstoffatomen gegenseitig abstoßen.

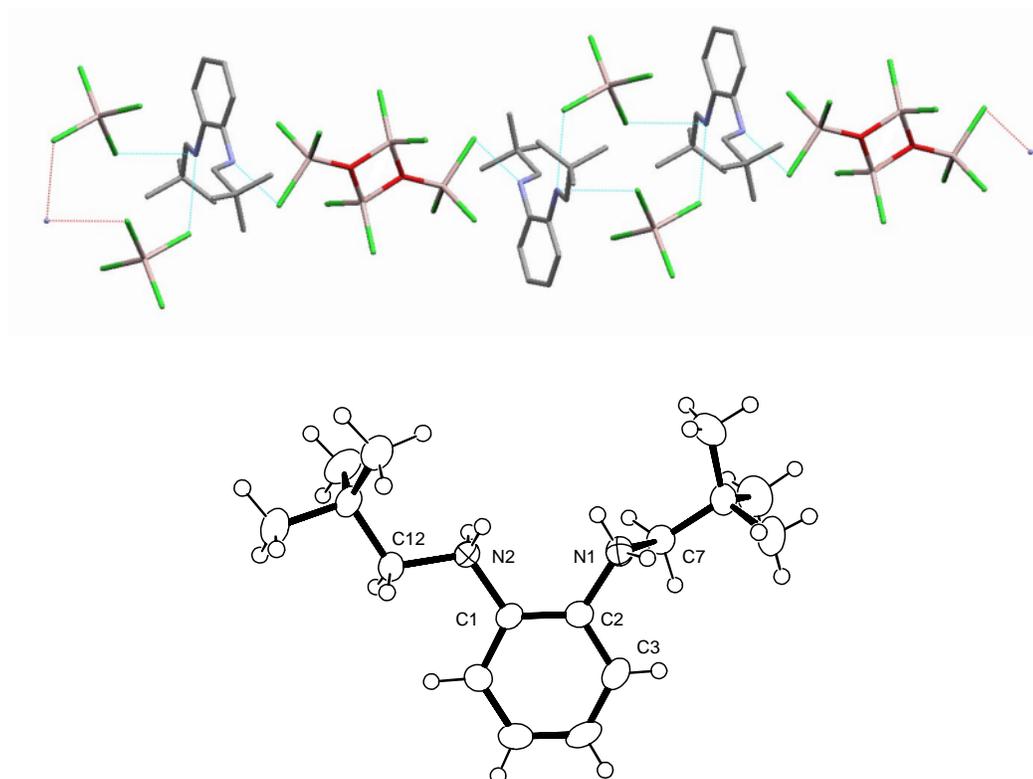


Abb. 2.9. Darstellung der Verbindung $\text{H}_2\text{-30}^{2+}$ sowie der Gegenionen $\text{Al}_4\text{Cl}_{10}\text{O}_2^{2-}$ und AlCl_4^- im Kristall (oben; C: grau, N: blau, Al: rosa, Cl: grün, O: rot) und ORTEP^[72]-Darstellung (unten) der Molekülstruktur der zweifach protonierten Form von **30**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: C1-C2 1.381(4), C1-N2 1.487(3), C2-N1 1.477(4), C7-N1 1.525(4), C12-N2 1.522(4); C2-C1-N2 122.0(2), C1-C2-N1 124.4(2), C3-C2-N1 115.7(3).

2.3.2. Liganden mit potentiell π -koordinierenden Seitenarmen

Als letzte Variante werden nachfolgend Liganden vorgestellt, die in Analogie zu den in Kapitel 2.2 beschriebenen Molekülen die Möglichkeit haben, durch Bindung der Seitenarme an das Metallatom dieses koordinativ abzusättigen. Diese Liganden verfügen allerdings nicht wie die oben beschriebenen über Heteroatome in den Seitenarmen, sondern besitzen Phenylreste, wodurch eine π -Koordination des Seitenarms an ein Zentralatom möglich sein sollte.

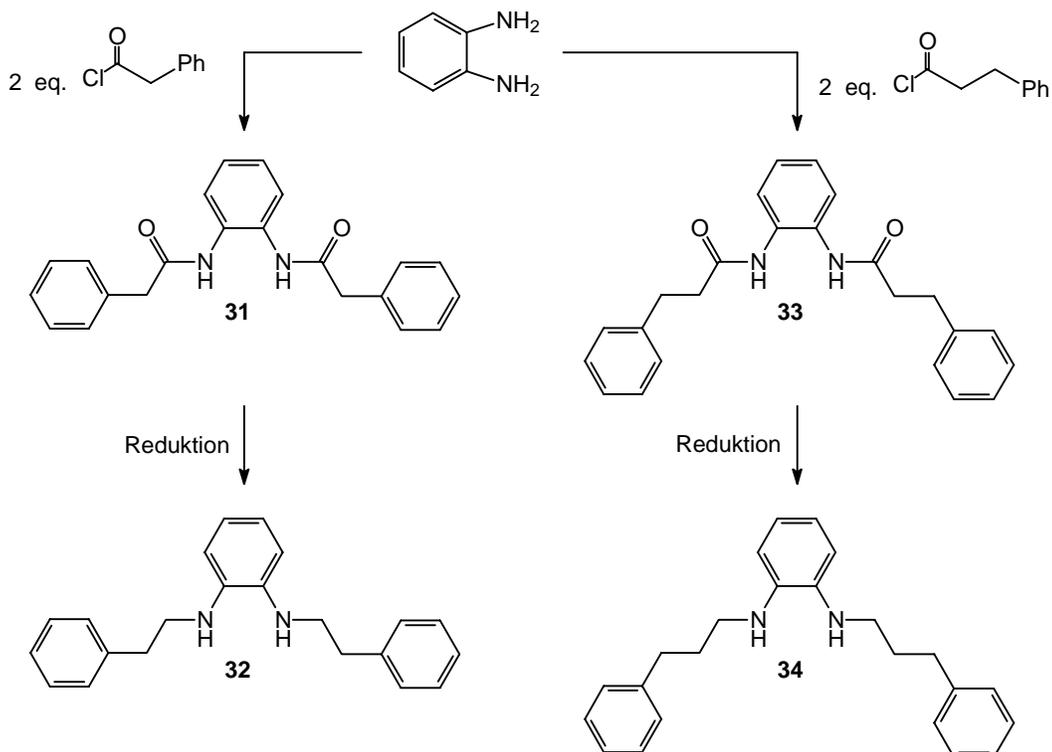


Abb. 2.10. Schematische Darstellung der zweizähligen Liganden **32** und **34** mit der Fähigkeit zur π -Koordination.

Die Darstellung dieser Liganden erfolgt gemäß der in Kapitel 2.3.1 beschriebenen durch Umsetzung von *o*-Phenyldiamin mit einem Säurechlorid und anschließender Reduktion

des erhaltenen Diamids mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diamin. Die Synthese ist in der Abbildung 2.10 schematisch dargestellt. Auf diese Weise erhielt man die Verbindungen **32** und **34** mit einer Ethylen- bzw. Propylengruppe als Abstandshalter zwischen den beiden potentiell koordinationsfähigen Gruppen eines Seitenarms.

Die Liganden **32** und **34** sowie ihre Vorstufen, **31** und **33**, konnten mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden. Wie erwartet erscheinen in den ^1H -NMR-Spektren die Resonanzen der Diamide die Amidprotonen bei $\delta = 9.56$ ppm und $\delta = 9.39$ ppm mit einer Signalintensität von zwei Protonen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erkennt man die Amidkohlenstoffatome ungefähr bei $\delta = 170$ ppm. Die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome des *o*-Phenylendiamingerüsts (*ArC*) erkennt man bei $\delta = 135.7$ ppm für **31** bzw. $\delta = 141.0$ ppm für **33**. Die übrigen aromatischen Kohlenstoffatome haben ein Signal von $\delta = 130.8$ ppm bis $\delta = 124.7$ ppm. Die Verbindung **31** besitzt zwei äquivalente Methylenkohlenstoffatome, die α -ständig sowohl zum Amidkohlenstoffatom als auch zur Phenylgruppe sind. Ihr Signal erscheint bei $\delta = 43.0$ ppm.

Tabelle 2.2. Ausgewählte ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten in ppm der Verbindungen **31** bis **34**.

	ArH	NCH ₂	CCH ₂ C	PhCH ₂	NH	ArC	NC	CCH ₂ C	PhCH ₂
31	7.55 – 7.17	-	-	3.67	9.56	135.7 – 125.0	169.5	-	43.0
32	7.49 – 6.90	3.50	-	3.09	3.41	139.4 – 111.7	45.3	-	35.6
33	7.57 – 7.23	-	2.67	2.97	9.39	141.0 – 124.7	170.6	37.6	30.8
34	7.48 – 6.92	3.34	2.22	2.99	3.34	141.6 – 111.4	43.7	31.0	33.4

Das Signal der zur Phenylgruppe α -ständigen Methylenkohlenstoffatome in **33** erkennt man bei $\delta = 30.8$ ppm, das der zur Amidgruppe α -ständigen Kohlenstoffatome bei

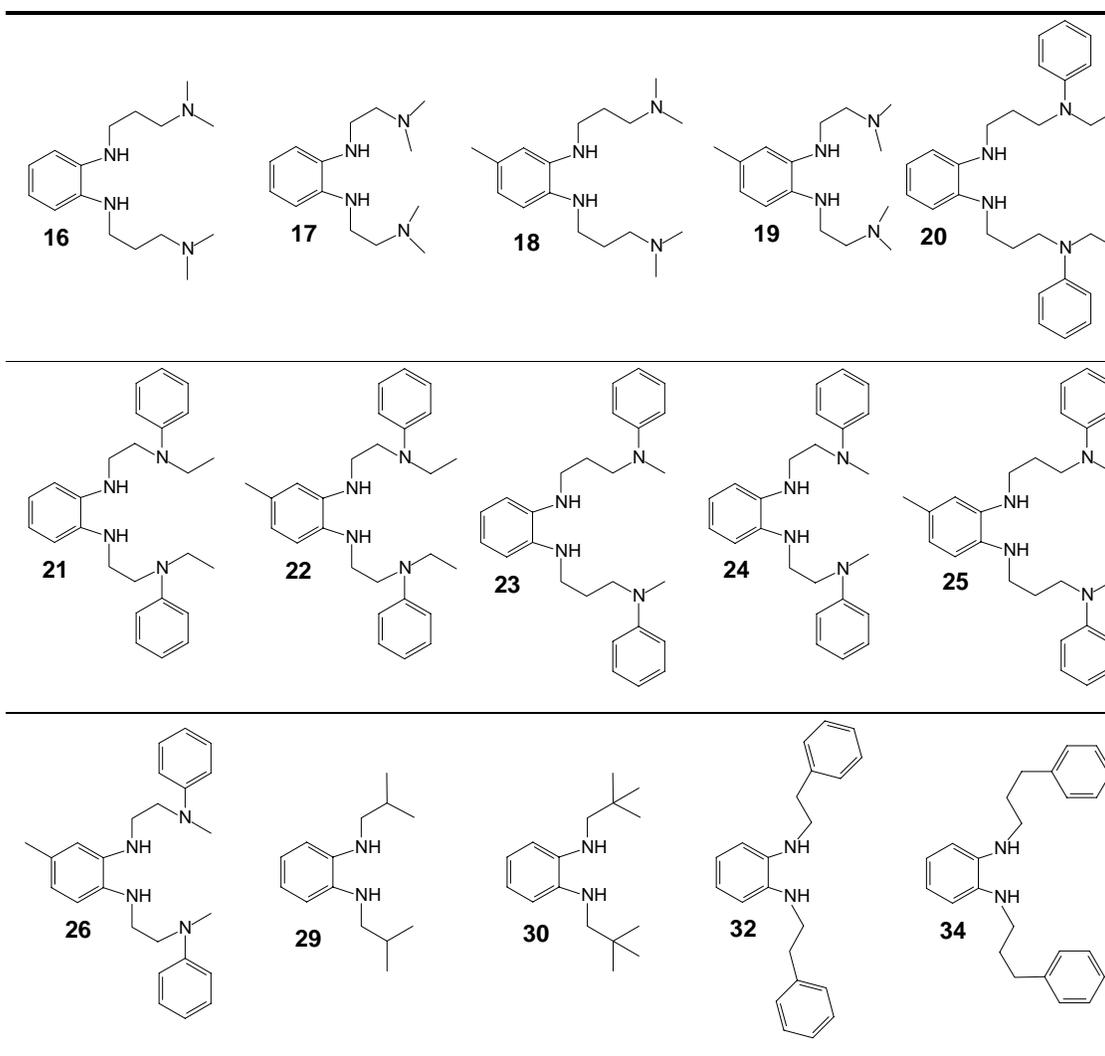
$\delta = 37.6$ ppm. Die entsprechenden Protonensignale erscheinen bei $\delta = 2.97$ ppm und $\delta = 2.67$ ppm jeweils als Triplett. Im ^1H -NMR-Spektrum von **31** erkennt man die Resonanz der Methylenprotonen bei einer Verschiebung von $\delta = 3.67$ ppm als Singulett mit einer Signalintensität, die vier Protonen zugeordnet werden kann. Die mit der Massenspektroskopie gemessenen Molekülpeaks entsprechen den theoretischen Werten von $m/z = 344$ für **31** und $m/z = 372$ für **33**.

Nach der Reduktion zu **32** und **34** verschieben sich die Signale der vormals zur Carbonylgruppe α -ständigen Methylenprotonen um ungefähr 0.7 ppm zu hohem Feld. Die der entsprechenden Kohlenstoffatome sind um ca. 7 ppm bzw. 6 ppm hochfeldverschoben. Die Signale der Amidprotonen und -kohlenstoffatome verschwinden erwartungsgemäß. Die Resonanzen der neu erhaltenen Methylenprotonen erscheinen bei $\delta = 3.50$ ppm (**32**) und $\delta = 3.34$ ppm (**34**), die der dazugehörigen Kohlenstoffatomsignale bei $\delta = 45.4$ ppm bzw. $\delta = 43.7$ ppm. Die Lagen der Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome und Protonen werden verglichen mit denen der Edukte in erwarteter Weise hochfeldverschoben. Die Elementaranalyse von **31** bis **34**, deren Ergebnisse mit den theoretischen Masseverhältnissen gut übereinstimmt, bestätigt die Homogenität dieser Verbindungen.

2.4. Überblick über die dargestellten Liganden

In Tabelle 2.3 werden alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Liganden gezeigt. Diese werden zu entsprechende Zirconium- und/oder Aluminiumkomplexen umgesetzt, die in den Kapiteln 3 und 4 diskutiert werden.

Tabelle 2.3. Übersicht über sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten Liganden.



3. Aluminiumkomplexe

3.1. Polymerisationen mit neutralen und kationischen Aluminiumverbindungen

Neutrale Aluminiumkomplexe des Typs $(AlX_3)_2$ ($X =$ Halogen, Alkyl, Alkoxid usw.) werden auf vielen Gebieten der präparativen organischen und anorganischen Chemie als Reagenzien oder Katalysatoren für Lewis-Säure-vermittelte Reaktionen (zum Beispiel Friedel-Crafts, Diels-Alder) eingesetzt. Sie dienen als Alkylierungsmittel, Initiatoren für kationische Polymerisationen oder auch als Cokatalysatoren/Aktivatoren bei Übergangsmetallkatalysierten Olefinpolymerisationen.^[73] Darüber hinaus katalysieren neutrale Aluminiumalkyle die Oligomerisation von Ethen zu α -Olefinen bei erhöhten Temperaturen und Drücken.^[74,75] Man weiß, dass insbesondere der kationische Charakter der Komplexe zur erhöhten Reaktivität durch effektivere Substratkoordination und Aktivierung führen kann,^[76,77] obwohl die aktive Spezies in diesen Reaktionen noch nicht identifiziert werden konnte.^[75]

3.2. Verwendungsmöglichkeiten für Organoaluminiumamide

Die Synthesen, Strukturen und Reaktionen von Organoaluminiumamiden und -imiden sind seit vielen Jahren Gegenstand zahlreicher Publikationen.^[78] In den letzten Jahren wurden die Forschungsschwerpunkte an diesen Verbindungen infolge ihrer potentiellen Anwendung als Ausgangsverbindung für Aluminiumnitride oder AlN-enthaltende Keramiken noch erweitert.^[79] Sowohl um Ausgangsverbindungen mit geeigneten physikalischen und chemischen Eigenschaften für die Erzeugung von Aluminiumnitriden in besonderen Endformen (zum Beispiel Puder, Einkristalle, Fasern, Dünnschichten) zu erhalten, als auch zur Kontrolle der Reinheit und Mikrostruktur dieser Produkte benötigt man ein besseres Grundverständnis der Abhängigkeit physikalischer und chemischer Eigenschaften wie zum Beispiel Pyrolysereaktionen von Organoaluminium-Stickstoff-Verbindungen auf molekularer Ebene.^[80]

Die Nitride MN der Gruppe-13-Metalle (M = Al, Ga) stellen Halbleiter mit einer großer Bandlücke dar. Sie erhalten gegenwärtig große Aufmerksamkeit, weil sie sich zum Einsatz für die Herstellung Blaulicht emittierender Laser und Dioden eignen.^[81] Das gestiegene Interesse an dem Gebrauch von Gruppe-13-Metallnitriden (AlN, GaN usw.) hat zu einem starken Interesse an der Chemie von Gruppe-13-Molekülverbindungen geführt.^[82] Jedoch besteht weiterhin die Notwendigkeit, den Kohlenstoffanteil der Ligandengruppe zu verringern und die Flüchtigkeit zu erhöhen. Hierbei dürfen sich die gewünschten Eigenschaften der Verbindungen nicht ändern. Zudem sollen Verbindungen verwendet werden, die leicht herzustellen und einfach zu verwenden sind.^[83]

3.3. Darstellung der Aluminiumkomplexe

Ausgehend von *o*-Phenylendiamin-Derivaten gelang es, verschiedene, neuartige Aluminiumkomplexe zu synthetisieren. Die Liganden wurden dazu direkt mit den Aluminiumverbindungen, wie Aluminiumtrichlorid oder Trimethylaluminium, in absolutem Dichlormethan umgesetzt. In der Abbildung 3.1 ist die grundsätzliche Synthesestrategie für die Darstellung dieser Aluminiumkomplexe schematisch gezeigt.

In allen dargestellten Verbindungen sind die Aluminiumatome vierfach koordiniert, allerdings sind die Molekülstrukturen der verschiedenen Aluminiumkomplexe im Festkörper nicht einheitlich, sondern unterscheiden sich je nach Ligand, eingesetztem Aluminiumreagenz und Stöchiometrie. Die Komplexe können sowohl kationisch als auch neutral sein, meist wurden einkernige, zum Teil aber auch zweikernige Komplexe erhalten, und nicht immer wurde der Ligand *in situ* deprotoniert.

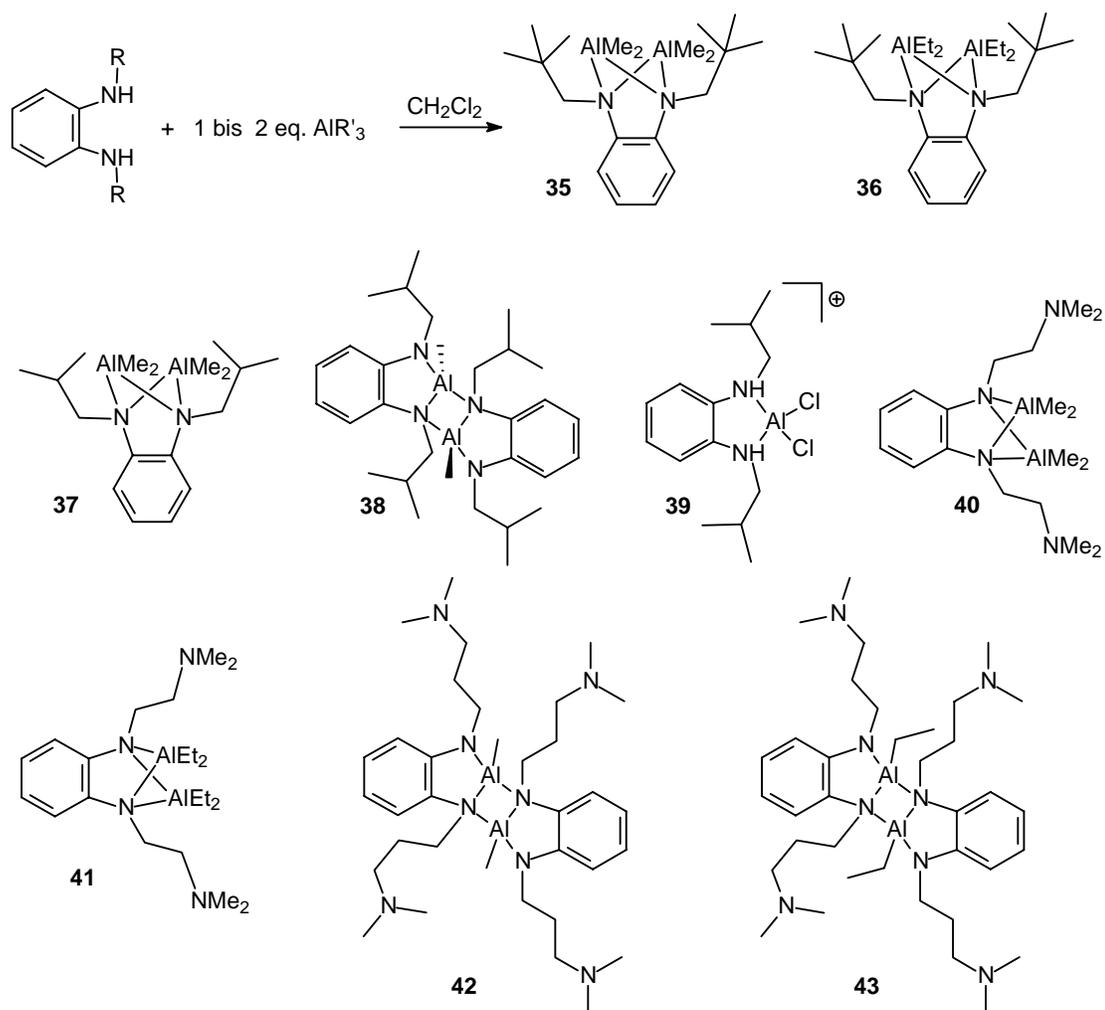


Abb. 3.1. Schematische Darstellung der Synthese von Aluminiumkomplexen mit N,N' -funktionalisierten *o*-Phenyldiaminliganden.

3.3.1. Neutrale, zweikernige Aluminiumkomplexe

3.3.1.1. (μ - N,N' -dialkyl-*o*-phenyldiamido- $\text{N},\text{N}':\text{N},\text{N}'$)bis(dialkylaluminium)-Komplexe **35**, **36**, **37**

Zur Darstellung von **35** wurde **30** mit zwei Äquivalenten AlMe_3 umgesetzt (Abb. 3.1). Die hellgelben Kristalle von **35** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit acht

Molekülen in einer Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält zwei nahezu identische Moleküle. Zwei Aluminiumatome haben die Wasserstoffatome der beiden phenylgebundenen Amingruppen des Liganden unter Abspaltung zweier Moleküle Methan substituiert (Abb. 3.2).

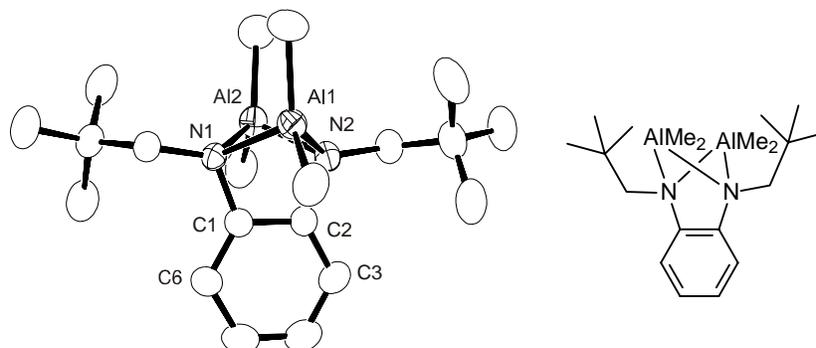


Abb. 3.2. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **35**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N2 1.976(3), Al1-N1 1.982(3), Al1...Al2 2.816(1), Al2-N1 1.997(3), Al2-N2 2.001(3), N1-C1 1.442(4), C1-C2 1.408(4), C2-N2 1.452(4); N2-Al1-N1 76.1(1), N1-Al2-N2 75.2(1), C1-N1-Al1 96.9(2), C1-N1-Al2 95.7(2), Al1-N2-Al2 90.14(11), Al1-N1-Al2 90.08(11), C1-C2-N2 110.5(3), N2-C2-C6 128.6(3), N1-C1-C3 129.5(3) .

Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Triethylaluminium zu einer Lösung von **30** in Dichlormethan entsteht **36** als Produkt, das man nach Umkristallisation in der Kälte als farblose Kristalle erhält. Die Röntgenstrukturanalyse der Kristalle von **36** ergab die in der Abbildung 3.3 dargestellte Molekülstruktur. Die beiden Amidstickstoffatome des Liganden koordinieren jeweils an beide Aluminiumatome, die zusätzlich noch zwei Ethylgruppen tragen, insgesamt also vierfach koordiniert sind.

Setzt man den Liganden **29** in Dichlormethan mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium um, erhält man farblose Kristalle von **37**, die ebenfalls röntgenographisch untersucht werden konnten. Die Abbildung 3.4 zeigt die Molekülstruktur von **37**. Die Molekülstruktur von **37** ähnelt der von **35** und **36**.

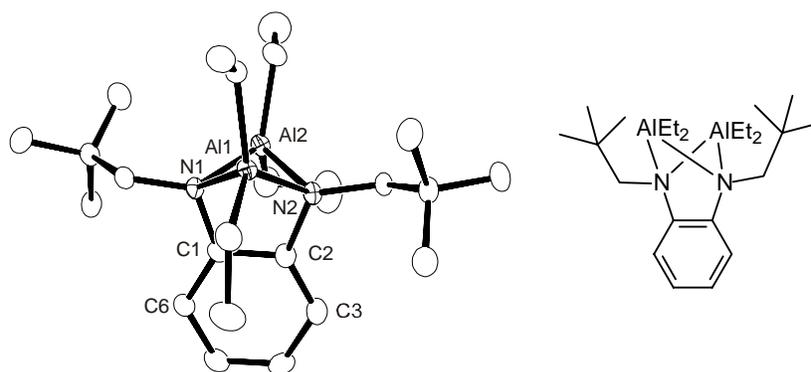


Abb. 3.3. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **36**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N1 1.985(3), Al1-N2 1.996(3), Al2-N1 2.012(3), Al2-N2 2.018(3), Al1-C23 1.980(4), Al2-C17 1.972(4), Al1...Al2 2.8313(14), N1-C1 1.430(5), N1-C7 1.480(4), N2-C2 1.453(4); N1-Al1-N2 76.00(11), N2-Al1-C23 112.62(13), C23-Al1-C21 112.45(15), C21-Al1-N1 110.88(13), C21-Al1-N2 120.30(14), N1-Al2-N2 74.93(11), C2-C1-N1 111.8(3), C6-C1-N1 128.9(3), C1-N1-Al1 97.35(19), C1-N1-Al2 95.7(2), C2-N2-Al2 95.44(19), C1-C2-N2 110.3(3), C6-C1-N1 128.9(3), C3-C2-N2 128.8(3).

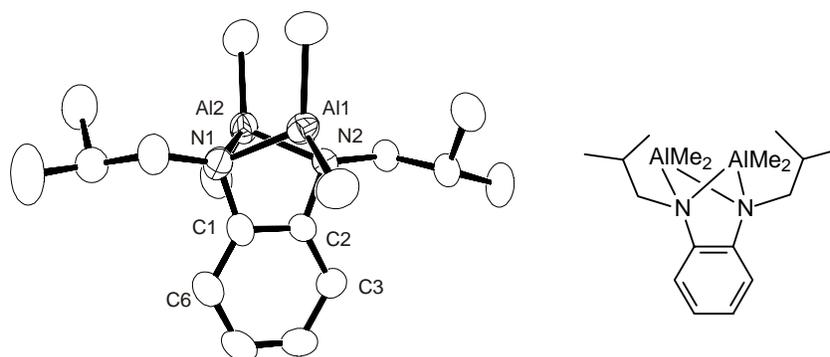


Abb. 3.4. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **37**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al1-N1 1.976(3), Al1-N2 1.988(3), Al1...Al2 2.8343(19), Al2-N2 2.000(3), Al2-N1 2.020(4), C1-C2 1.410(5), N1-Al1-N2 75.68(13), N2-Al2-N1 74.42(14), C2-N2-Al1 97.5(2), C2-N2-Al2 95.9(2), Al1-N2-Al2 90.59(13), C1-C2-N2 110.4(3), C2-C1-N1 111.0(3), C1-N1-Al1 97.7(2), C1-N1-Al2 95.3(2), Al1-N1-Al2 90.35(14), N1-C1-C6 128.5(4), N2-C2-C3 128.3(3).

Bei den Verbindungen **35**, **36** und **37** handelt sich um neutrale Molekül. Durch die Koordination der Liganden an zwei Aluminiumatome werden die beiden Fünfringe C2-C1-N1-Al1-N2 und C2-C1-N1-Al2-N2 sowie der Vierring Al2-N1-Al1-N2 gebildet. Der Vierring Al2-N1-Al1-N2 liegt in der Schmetterlingsform vor (Abb. 3.5).

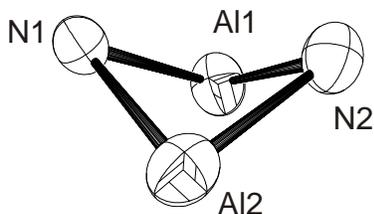


Abb. 3.5. ORTEP-Darstellung des Vierrings Al2-N1-Al1-N2 der Verbindung **37** in der Schmetterlingsform.

Die tetraedrische Geometrie der N- und Al-Atome der Fünfringe ist stark verzerrt. So haben die Al-N-Al-Winkel Werten von $89.72(12)^\circ$ bis $90.59(13)^\circ$, die Winkel *i*-C-N-Al von $94.89(17)^\circ$ bis $97.7(2)^\circ$. Der N1-Al1-N2- und der N1-Al2-N2-Winkel weisen Werte von $76.05(11)^\circ$ bis $74.42(14)^\circ$ auf. Der N2-Al2-N1-Winkel in **37** stellt mit $74.42(14)^\circ$ einen kleineren N-Al-N-Winkel für zweikernige Alkylaluminium-Amide dar als die, die in der Literatur bekannt sind.^[84] Die Bindungslängen der Aluminium-Stickstoff-Bindungen liegen zwischen $1.976(3) \text{ \AA}$ und $2.020(4) \text{ \AA}$. Sie fallen damit in den Bereich, der gewöhnlich bei Aluminium-Stickstoff-Einfachbindungen (1.90 \AA bis 2.02 \AA) beobachtet wird.^[85]

Beide zum Phenylring annelierte Fünfringe, deren vier Eckatome C1, C2, N2 und N1 mit dem Phenylring in einer Ebene liegen, weisen die Briefumschlagform auf. Das jeweils fünfte Atom, Al1 bzw. Al2, liegt über- oder unterhalb der Ebene, wodurch die Ringspannung des Fünfrings teilweise verkleinert wird. Diese führt dazu, dass die Winkel an den *ipso*-Kohlenstoffatomen C1-C2-N2 und C2-C1-N1 nicht 120° groß sind, wie es für ein ideales sp^2 -hybridisiertes Atom zu erwarten wäre. Die Innenwinkel des Fünfringes N1-C1-C2 und N2-C2-C1 ($110.3(3)^\circ$ bis $111.8(3)^\circ$) sind verkleinert, die Außenwinkel N1-C1-C6 und N2-C2-C3 ($128.3(3)^\circ$ bis $129.5(3)^\circ$) der annelierten Fünf- und Sechsringe

vergrößert. Die Innenwinkel der Phenylringe C1-C2-C3 und C2-C1-C6 sind dagegen mit Werten zwischen $119.3(3)^\circ$ und $121.2(4)^\circ$ kaum verzerrt.

Die Bindungslänge der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome der Verbindungen **35**, **36** und **37** ist mit $1.408(4)$ Å bis $1.417(5)$ Å die größte Bindungslänge im Phenylring. Ein möglicher Grund für die Vergrößerung des Bindungsabstandes dieser Atome könnte die damit erreichte Verkleinerung der Ringspannung sein. Möglicherweise sind es auch elektronische Effekte, die zu einer Verlängerung der Bindung führen.

Die aliphatischen Reste der Verbindungen **35**, **36** und **37** nehmen den größtmöglichen Abstand zueinander ein. So stehen die *neo*-Pentylgruppen bzw. *iso*-Butylgruppen je oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene und vom Ring weggedreht. Die Ethylgruppen in **36** sind schaufelradförmig zum Ring gedreht und entsprechend der Aluminiumatome, die sie tragen, ebenfalls oberhalb bzw. unterhalb der Ringebene angeordnet.

Für mehrkernige Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums sind an der Obergrenze der kovalenten Einfachbindung (ca. $2.70 - 2.95$ Å) liegende Al-Al-Abstände charakteristisch^[86] und für Amidobrücken durch Beispiele belegt.^[87] MO-Berechnungen für Al_2H_6 ^[88] ergeben trotz des kurzen Al-Al-Abstandes (ca. 2.60 Å) keinen Hinweis auf eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung. Kuhn et al. fand für die Verbindung $[(\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{N}_2)\text{Al}_2\text{H}_4]_2$ Al-Al-Bindungslängen von $2.7288(10)$ Å bis $2.7863(9)$ Å und beschreibt sie als im Bereich schwacher Metallkontakte liegend.^[89]

Die Abstände der beiden Aluminiumatome zueinander liegen mit $2.816(1)$ Å (**35**), $2.8313(14)$ Å (**36**) und $2.8343(19)$ Å (**37**) im üblichen Bereich von Aluminiumverbindungen mit chelatisierenden Stickstoffliganden.^[90,91] Der kovalente Radius eines Aluminiumatoms beträgt 1.30 Å.^[92] Mit Bindungslängen größer als dem doppelten kovalenten Radius 2.60 Å sind keine kovalenten Bindungen zwischen den Aluminiumatomen der Verbindungen **35**, **36** und **37** zu erwarten. Es ist davon auszugehen, dass in den Verbindungen **35**, **36** und **37** allenfalls schwache Metallkontakte, aber keine kovalenten Bindungen vorliegen.

Die ^1H -NMR-Spektren der Aluminiumverbindungen **35**, **36** und **37** ähneln im aromatischen und aliphatischen Bereich den Spektren der Liganden **29** und **30**. Das breite *NH*-Signal ist verschwunden und bestätigt den Befund von sp^2 -hybridisierten Stickstoffatomen, der sich aus den Molekülstrukturen ergeben hat. Für die Dimethylaluminium-Komplexe **35** und **37** sind die Signale der beiden aluminiumgebundenen Methylgruppen stark hochfeldverschoben bei $\delta = -0.49$ ppm und $\delta = -0.85$ ppm (**35**) bzw. $\delta = -0.44$ ppm und $\delta = -1.39$ ppm (**37**).

Auch die Kohlenstoffatome der aluminiumgebundenen Methylgruppen in **35** und **37** zeigen in den ^{13}C -NMR-Spektren zwei stark hochfeldverschobene Signale bei $\delta = -5.7$ ppm und -11.1 ppm (**35**) bzw. $\delta = -6.6$ ppm und $\delta = -13.1$ ppm (**37**). Die beiden AlCH_2 -Gruppen in **36** führen zu Signalen bei $\delta = 0.62$ ppm und $\delta = -0.68$ ppm. Bei $\delta = 9.9$ ppm und bei $\delta = 9.7$ ppm erscheinen die Resonanzen der AlCH_2CH_3 -Gruppen. Die Signale des gebundenen *o*-Phenylendiamin-Liganden sind in allen drei Verbindungen gegenüber dem freien Liganden kaum verschoben.

3.3.1.2. Bis-(μ -*N,N'*-diisobutyl-*o*-phenylendiamido-*N,N'*:*N*)bis(methylaluminium) **38**

Durch Umsetzung von **29** mit Trimethylaluminium im Verhältnis 3 zu 2 in Dichlormethan erhält man nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum ein braunes Öl, aus dem erst im Verlauf von Wochen rote Kristalle der Verbindung **38** ausfallen.

Der Komplex **38** ist eine zentrosymmetrische Verbindung. In der triklinen Zelle befindet sich ein Molekül, das zweimal den doppelt deprotonierten Liganden **29** enthält. Beide Stickstoffatome eines Liganden koordinieren an ein Aluminiumatom. Zusätzlich koordiniert das sp^3 -hybridisierte Stickstoffatom der Liganden an ein weiteres Aluminiumatom, das noch eine Methylgruppe trägt, so dass die beiden Aluminiumatome in **38** vierfach koordiniert sind. Die Molekülstruktur von **38** ist in der Abbildung 3.6 dargestellt. Im Unterschied zu den dinuklearen Komplexen **35**, **36** und **37** mit gewinkeltem Chelatring, findet man in **38** einen planaren Chelatring. Dieser ist offenbar elektronisch

bevorzugt. Die Abwinklung in **35** bis **37** wird sterisch durch die Doppelverbrückung erzwungen.

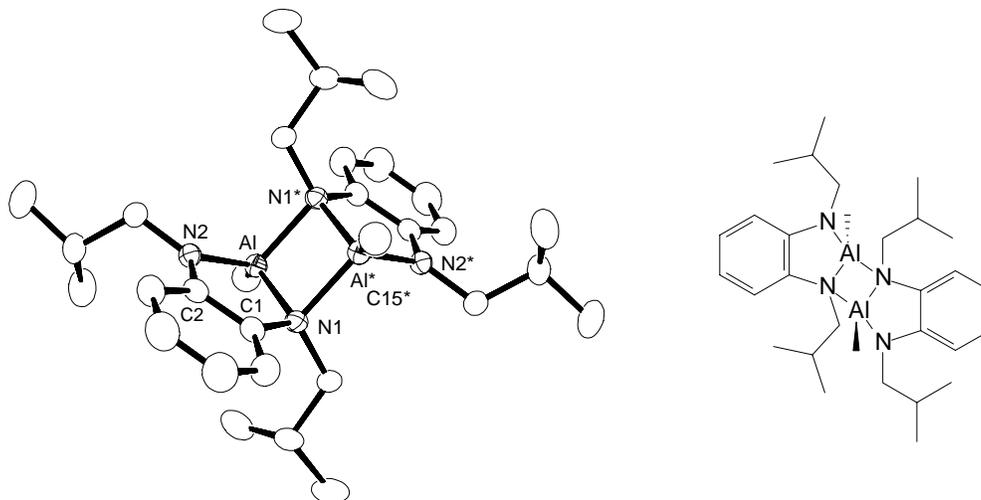


Abb. 3.6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **38**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Al-N1 1.9337(14), Al-N2 1.8208(13), Al^{*}-C15^{*} 1.9364(17), Al-N1^{*} 1.9860(14), Al^{*}...Al^{*} 2.7577(10); N1-Al-N1^{*} 90.58(6), Al-N1-Al1^{*} 89.42(6), N1-Al-N2 89.49(6), Al1-N2-C2 112.56(10), N2-C2-C1 115.94(14), C2-C1-N1 115.35(14), C1-N1-Al 106.49(10).

Der zentrale Al₂N₂-Ring in **38** ist ebenfalls planar. Die Al-N-Bindungslängen betragen 1.9337(14) Å und 1.9860(14) Å und sind damit nur wenig kürzer als die Al-N-Bindungen der gewinkelten Al₂N₂-Ringe der Verbindungen **35**, **36** und **37**. Auffällig jedoch ist der kurze Al-N2-Abstand von 1.8208(13) Å des nicht-verbrückenden Stickstoffatoms zu einem Aluminiumatom. Die Länge der Bindung ist typisch für diesen Bindungstyp und scheint eine Konsequenz des vierfach koordinierten Aluminiumatoms gebunden an ein dreifach sterisch anspruchsvoll koordiniertes Stickstoffatom zu sein.^[93] Die Verkürzung des Abstands verglichen mit Bindungen zwischen vierfach koordinierten Stickstoffatomen und vierfach koordinierten Aluminiumatomen lässt sich durch eine π-Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit dem Aluminiumatom erklären. Dafür spricht auch, dass noch kürzer Bindungsabstände – beispielsweise ein Bindungsabstand

von 1.78 Å im monomeren $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ ^[94] – in Strukturen mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom und dreifach koordiniertem Stickstoffatom gefunden wurden.

Der $\text{Al}\cdots\text{Al}$ -*cross-ring*-Abstand beträgt 2.7577(10) Å. Er ist damit 0.06 Å kleiner als in den Komplexen **35**, **36** und **37**. Eine kovalente Bindung liegt auch in der Verbindung **38** nicht vor. Die inneren N-Al-N-Winkel betragen 89.49(6)° und 90.58(6)°. Das entspricht den Daten literaturbekannter Dimere mit planarem, zentralem Al_2N_2 -Ring.^[95]

Die *iso*-Butylgruppen an den Stickstoffatomen sind so angeordnet, dass sie zum Phenylring hin zeigen, anders also als bei den oben bereits diskutierten Verbindungen mit nur einem organischen Liganden pro Molekül (**35**, **36** und **37**), bei denen die *neo*-Pentyl- bzw. *iso*-Butylgruppen zu jeweils verschiedenen Seiten des Liganden zeigen.

3.3.2. Kationisches Dichloro(μ -N,N'-diisobutyl-*o*-phenylendiamido-N,N')aluminium **39**

Der Ligand **29** wurde mit einem Äquivalent AlCl_3 in Dichlormethan zu **39** umgesetzt. Den Komplex **39** erhielt man als braunes Öl, das mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert wurde. Die Resonanzen der aromatischen Protonen erscheinen bei $\delta = 7.40$ ppm. Bei $\delta = 6.45$ ppm erkennt man ein breites Signal, das den beiden

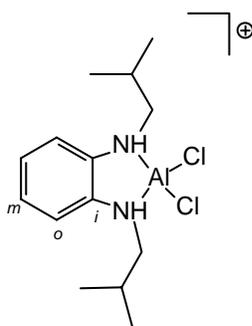


Abb. 3.7. Struktur des Kations **39**.

Amidprotonen zuzuordnen ist. Die Stickstoffatome koordinieren mit ihrem freien Elektronenpaar am Aluminiumzentralatom. Die Methylen- und Methinprotonensignale erkennt man bei $\delta = 3.17$ ppm als Dublett bzw. bei $\delta = 2.07$ ppm als Triplet mit Integralgrößen, die vier bzw. zwei Protonen entsprechen. Mit einem Integral, dessen Größe zwölf Protonen entspricht, erscheint das Signal der Methylprotonen bei $\delta = 1.08$ ppm als Dublett.

Während sich die ^1H -NMR-Daten von **39** kaum von denen des Komplexes **37** unterscheiden, sind die Resonanzen der aromatischen Kohlenstoffatome in **39** verglichen mit denen in **37** stark verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **39** findet man das Signal der *ipso*-Kohlenstoffatome bezüglich der Verbindung **37** um 8 ppm hochfeldverschoben ($\delta = 134.5$ ppm), die der *meta*- und *ortho*-Kohlenstoffkerne sind um 6 ppm bzw. 10 ppm tieffeldverschoben ($\delta = 128.5$ ppm und $\delta = 122.8$ ppm). In der Abbildung 3.7 ist die Bezifferung der Atome wiedergegeben. Bei $\delta = 57.9$ ppm erhält man das Signal der Methylenkohlenstoffatome. Die Kohlenstoffkerne der beiden Methingruppen zeigen ihre Resonanz bei $\delta = 27.3$ ppm, die der vier Methylgruppen ihre bei $\delta = 20.2$ ppm.

3.3.3. Aluminiumkomplexe mit N,N'-donorfunktionalisierten Seitenarmen

Zur Darstellung der Aluminiumkomplexe **40**, **41**, **42** und **43** werden Liganden mit N,N'-donorfunktionalisierten Seitenarmen (**17** bzw. **18**) mit den Aluminiumprecursoren AlMe_3 und AlEt_3 umgesetzt. Die erhaltenen Komplexe sind in der Abbildung 3.8 gezeigt. Liegen die Verbindungen wie abgebildet vor, handelt es sich um Neutralkomplexe. Ein röntgenographischer Nachweis steht allerdings noch aus, da bislang keine Einkristalle der Verbindungen erhalten werden konnten.

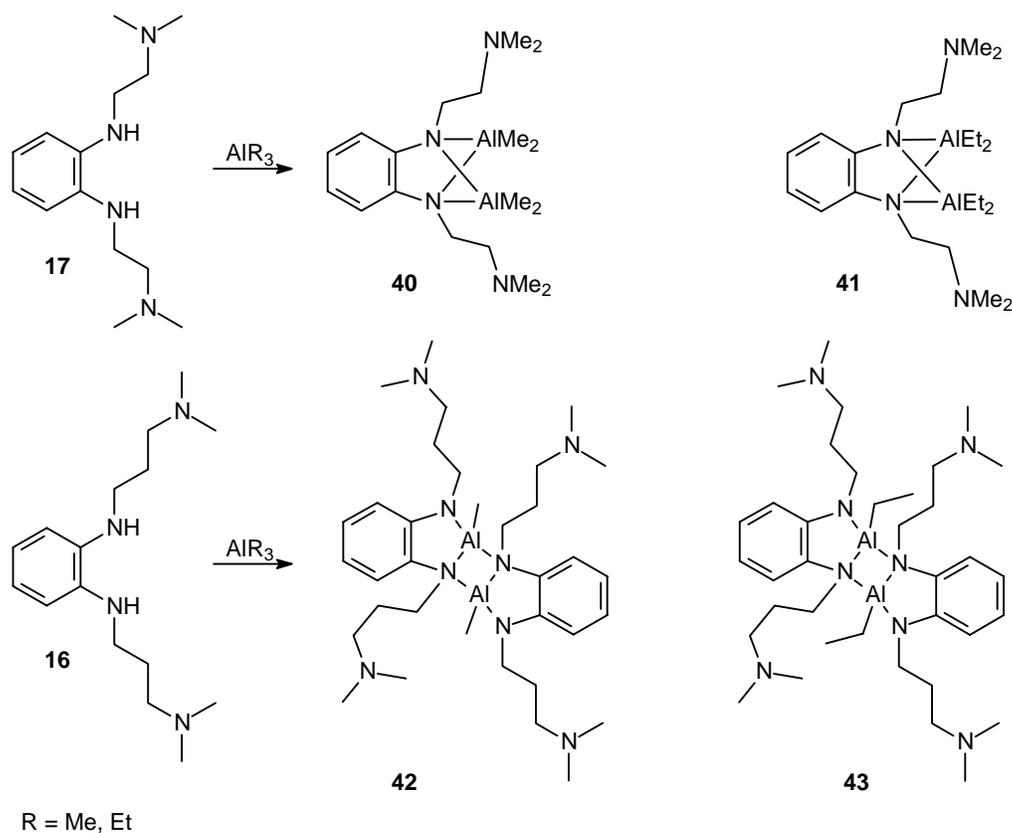


Abb. 3.8. Die dargestellten Aluminiumkomplexe mit N,N'-donorfunktionalisierten Seitenarmen **40**, **41**, **42** und **43**.

3.3.3.1. (μ -N,N'-bis(2-(dimethylamino)ethyl)-*o*-phenyldiamido-N,N':N,N')dialkylaluminium **40** und **41**

Zur Darstellung von **40** wurden der Ligand **17** und AlMe_3 im Verhältnis 1:2 in Dichlormethan umgesetzt (Abb. 3.8). Durch Zugabe von zwei Äquivalenten Triethylaluminium zu einer Lösung von **17** in Dichlormethan erhält man **41**. Die Charakterisierung der Produkte geschah mittels NMR-Spektroskopie.

Tabelle 3.1. ^{13}C -NMR-Daten der Aluminiumkomplexe **40** und **41** sowie des freien Liganden **17**.

	<i>i</i> -ArC	<i>m</i> -ArC	<i>o</i> -ArC	ArNCH ₂	Me ₂ NCH ₂	NCH ₃	AlCH ₃	AlCH ₂	AlCH ₂ CH ₃
17	137.1	118.3	110.8	57.9	45.0	41.4	-	-	-
40	143.7	117.8	107.9	59.3	45.9	38.4	-0.3	-	-
41	145.0	113.1	102.7	61.0	47.0	43.7	-	-0.5	10.8
								-0.8	10.0

Die Tabelle 3.1 zeigt die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen **40** und **41** sowie deren Edukt **17**. Die Signale der Liganden im Komplex sind gegenüber denen des freien Liganden kaum verschoben. Eine Ausnahme bildet das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenylrings. Die Resonanzen sind auf Grund der erfahrenen Entschirmung um 7 bis 9 ppm tieffeldverschoben.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von **41** erkennt man die Resonanzen der aluminiumständigen Methylenprotonen im hohen Feld bei $\delta = -0.5$ ppm und $\delta = -0.8$ ppm, die benachbarten Methylprotonen bei $\delta = 10.8$ ppm und $\delta = 10.0$ ppm. Diese Werte entsprechen den chemischen Verschiebungen, die man in der Literatur für (AlEt₂)₂N₂-Komplexe findet ($\delta = -0.46$ ppm bis $\delta = 2.32$ ppm für Methylen- und $\delta = 10.49$ ppm bis $\delta = 10.74$ ppm für die Methylgruppen).^[95]

Im ^1H -NMR-Spektrum von **40** erkennt man die breiten Signale der aromatischen Protonen bei $\delta = 6.67$ ppm und $\delta = 6.55$ ppm. Die Aminprotonensignale fehlen im Spektrum von **40**. Die Protonen der an das Aluminiumatom koordinierenden Methylgruppen erscheinen im Hochfeldbereich bei $\delta = -0.69$ ppm und $\delta = -1.72$ ppm als Singulets mit einer Intensität, der jeweils sechs Protonen zugeordnet werden kann. Die entsprechenden Kohlenstoffkerne erscheinen ebenfalls stark hochfeldverschoben bei $\delta = -0.3$ ppm. Bei $\delta = 3.16$ ppm erscheinen die Resonanzen der phenylnahen, bei $\delta = 2.70$ ppm der dimethylaminnahen Methylenprotonen als zwei Triplets. Die stickstoffständigen Methylprotonen erscheinen als Singulett bei $\delta = 2.22$ ppm. Die Signale der aliphatischen Protonen sind gegenüber den

Signalen des freien Liganden um weniger als 0.1 ppm verschoben. Eine Aussage, ob die Seitenarme des Liganden an das Aluminiumatom koordinieren, lässt sich nicht anhand der NMR-Daten klären. In der Literatur sind Beispiele beschrieben, in denen die Signale der N-ständigen Kohlenstoffatome nach der Koordination nur wenig verschoben sind (im ^1H -NMR um 0.2 ppm (Methyl-, Methylenprotonen), im ^{13}C -NMR um 1 ppm (Methylkohlenstoffatome) bzw. um 2.2 ppm (Methylenkohlenstoffatome).^[96]

Mit Hilfe der Massenspektroskopie gelang es, das Molekül **40** zu bestätigen. Man findet einen Molekülpeak für $m/z = 362$, welcher der Masse von $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{N}_4$ entspricht. Auch das Zerfallsmuster kann **40** zugeordnet werden. So werden die Signale für $(\text{M} - \text{CH}_3)^+$ und $(347 - (\text{CH}_2)_2\text{NMe}_2)^+$ bei $m/z = 347$ bzw. 275 gefunden. Ob die Seitenarme, wie im Kapitel 4 bei den Zirkoniumkomplexen gezeigt wird, an das Aluminiumatom koordinieren, kann durch die Massenspektroskopie nicht geklärt werden. Vergleiche mit der Literatur zeigen allerdings bei sechsfach koordinierten Aluminiumkomplexen nur solche, in denen das Zentralatom von vier Stickstoffatomen und zwei weiteren elektronenreichen Liganden wie NR_2 , OR oder Cl koordiniert wird. Beispiele zu Komplexen mit vier Stickstoffatomen und zwei Kohlenstoffatomen gibt es dagegen nicht. Ob dieser Komplex der erste seiner Art ist, könnte erst die Röntgenstrukturanalyse zeigen.

3.3.3.2. (μ -N,N'-bis(3-(dimethylamino)propyl)-*o*-phenylendiamido-N,N':N,N')dialkylaluminium **42** und **43**

Setzt man den Liganden **18** mit einem Äquivalent AlMe_3 um, erhält man **42** als braunes Öl. Die Charakterisierung von **42** gelang anhand NMR-spektroskopischer Daten. Zur Darstellung von **43** wurde zu einer Lösung von **18** in Dichlormethan ein Äquivalent Triethylaluminium gegeben. Das dunkelgelbe Öl wird ebenfalls mit Hilfe der NMR-Spektroskopie charakterisiert.

Tabelle 3.2. ^{13}C -NMR-Daten der Aluminiumkomplexe **42** und **43** sowie des freien Liganden **18**.

	<i>i</i> -ArC	<i>m</i> -ArC	<i>o</i> -ArC	ArNCH ₂	Me ₂ NCH ₂	NCH ₃	CH ₂ CH ₂ CH ₂	AlCH ₃	AlCH ₂	AlCH ₂ CH ₃
18	136.3	117.3	109.4	57.3	44.4	42.2	26.0	-	-	-
42	145.5	115.3	106.1	59.9	45.5	44.3	28.1	-8.5	-	-
								-12.9		
43	144.9	114.3	105.3	60.4	44.1	46.0	28.0	-	-0.4	10.1
									-2.4	9.0

Wie in den Verbindungen **40** und **41** weichen die chemischen Verschiebungen der Komplexe **42** und **43** nur wenig von denen ihres Edukts **18** ab. Lediglich die Resonanz der *ipso*-Kohlenstoffatome in **42** und **43** ist um ungefähr 9 ppm tieffeldverschoben.

Die Verbindung **42** zeigt im ^{13}C -NMR-Spektrum eine Auffälligkeit verglichen mit der Verbindung **40**. Die Resonanzen der an das Aluminiumatom koordinierenden Methylgruppen erscheinen bei $\delta = -8.5$ ppm und $\delta = -12.9$ ppm und sind damit deutlich stärker zu hohem Feld verschoben als die entsprechenden Resonanzen im Komplex **40**. Auch die AlCH₂-Signale von **43** unterscheiden sich stärker als im Komplex **41**. Der Effekt tritt hier allerdings weniger ausgeprägt auf.

Im ^1H -NMR-Spektrum von **42** zeigt sich dagegen ein anderes Bild als im ^{13}C -NMR-Spektrum. Hier sind die Signale der aluminiumgebundenen Methylgruppen, deren Intensität je drei Protonen zugeordnet werden kann, bei $\delta = 0.42$ ppm und $\delta = 0.48$ ppm nicht nur weniger stark hochfeldverschoben, sondern unterscheiden sich auch untereinander nicht wesentlich. Die Differenz für die Verbindung **40** beträgt 1 ppm. Möglicherweise deutet das auf eine andere Struktur hin. Die auf Grund der NMR-Daten vorgeschlagenen Strukturen sind in der Abbildung 3.8 gezeigt. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt ähnliche Werte für Al-ständigen Methylenprotonen mit $\delta = 0.27$ ppm bis $\delta = 0.031$ ppm und Methylprotonen mit $\delta = 1.48$ ppm und $\delta = 1.37$ ppm.^[95] Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffkerne befinden sich mit $\delta = -0.4$ ppm und $\delta = -2.4$ ppm für

die Methylen- und mit $\delta = 9.0$ ppm und $\delta = 10.1$ ppm für die Methylkohlenstoffatomen ebenfalls im typischen Bereich für Alkylaluminium-Amide.

4. Zirconiumkomplexe

4.1. Darstellung der Zirconiumkomplexe mit N,N'-donorfunktionalisierten Liganden

Seit fast zehn Jahren wird nach neuen Katalysatoren für die α -Olefin-Polymerisation gesucht, mit dem Ziel, die vorherrschenden Cyclopentadienyl-Systeme zu ersetzen.^[1,50,97] Als Metalle eignen sich die frühen Übergangsmetalle und von diesen besonders die der Gruppe 4. Um Zirconiumkomplexe zu erhalten, die als Katalysatoren für die α -Olefin-Polymerisation geeignet sind, wurden die in Kapitel 2 beschriebenen lithiierten Liganden mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Hierfür wurden die Liganden in absolutem Toluol gelöst und mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium umgesetzt (Abb. 4.1). Eine Suspension von $ZrCl_4$ in Toluol wurde zum lithiierten Liganden gegeben und einen Tag lang bei 80 °C gerührt. Die Lösung wurde durch Filtration von den Lithiumsalzen

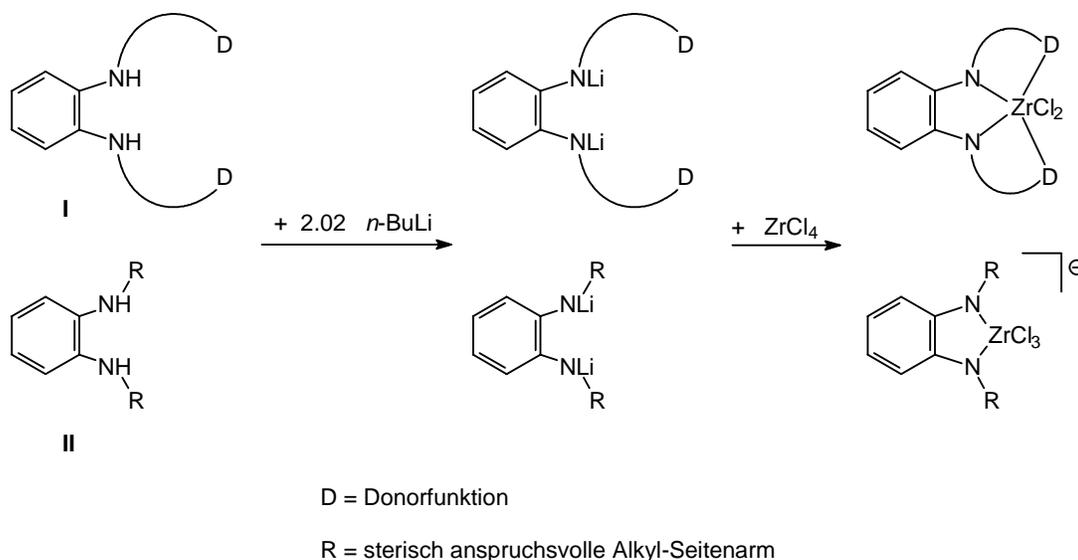


Abb. 4.1. Darstellung der Zirconiumkomplexe (schematisch).

gereinigt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Auf diese Weise wurden die Verbindungen **44** bis **54** dargestellt (Abb. 4.2). Die Verbindungen konnten mit Hilfe von

NMR-Daten (^1H und ^{13}C) identifiziert werden. Die Elementaranalyse und die Massenspektroskopie wurden ebenfalls zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen herangezogen.

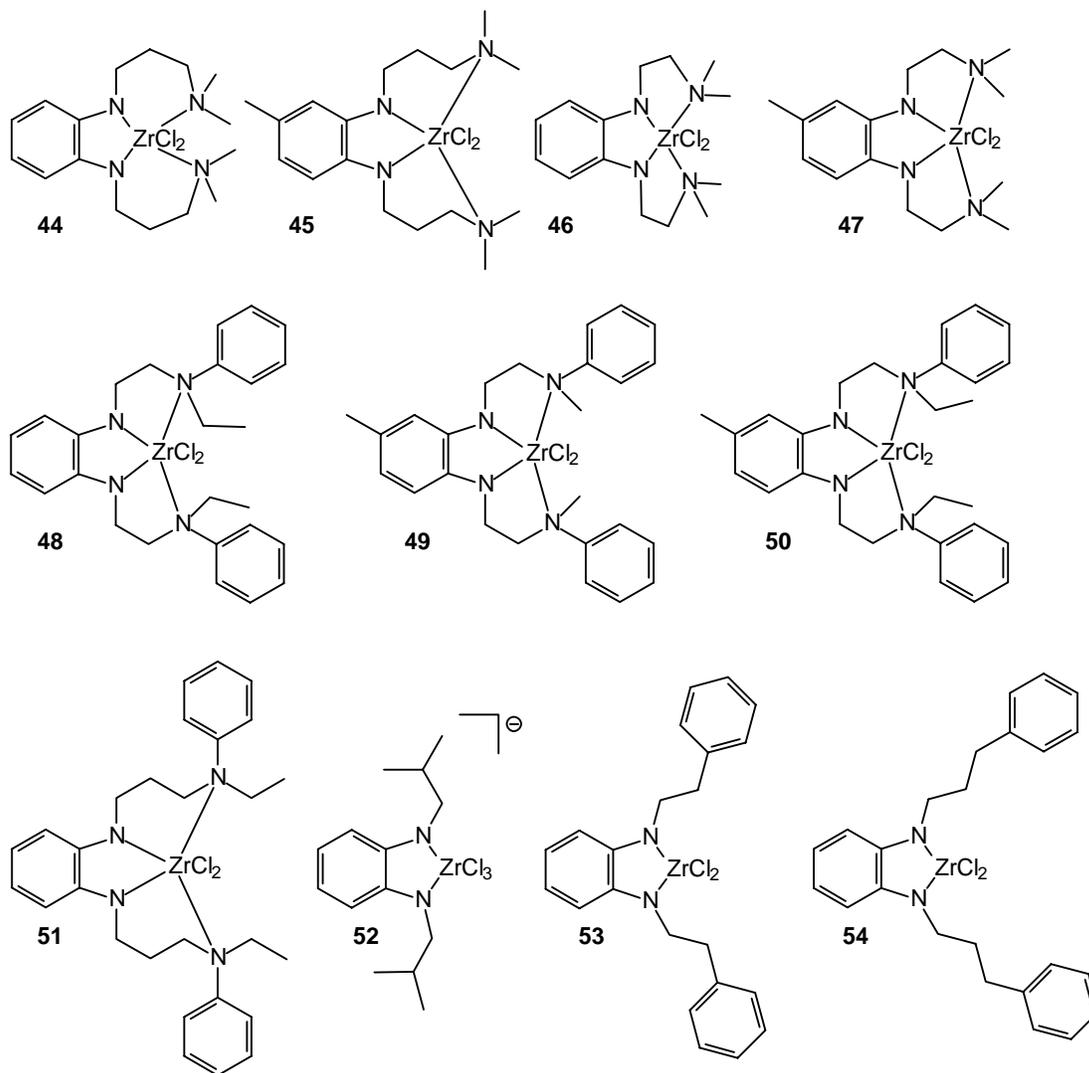


Abb. 4.2. Alle im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten N,N'-donorfunktionalisierten Zirconiumverbindungen.

Wie die auf frühen Übergangsmetallen basierenden Metallocene sind auch die hier dargestellten Zirconiumverbindungen stark luftempfindliche Verbindungen.^[98] Zumeist sind diese Komplexe sehr oxidationsempfindliche Öle bzw. Feststoffe, die sich nur sehr schwer kristallisieren lassen. Dennoch gelang es, die Molekülstrukturen der fünf Schlüsselverbindungen, **44**, **45**, **46**, **48** und **49**, mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse aufzuklären.

4.2. Erwartete Geometrie am Zirconiumzentralatom

Für Komplexe der Koordinationszahl sechs ist das oktaedrische Koordinationspolyeder generell vorherrschend. Gelegentlich zeigen Komplexe mit Liganden signifikant unterschiedlicher Größe oder Komplexe mit chelatisierenden Liganden nichtoktaedrische Strukturen. Hierbei üben die Liganden einen nicht geringen elektronischen Einfluss aus.^[99] Die trigonal-prismatische Struktur des $[\text{ZrMe}_6]^{2-}$ -Anions ist jedoch nicht durch Terme der Ligandenfeldtheorie erklärbar und widerspricht der oktaedrischen Koordination, die aus der Voraussage eines einfachen elektrostatischen Kristallfeldmodell gewonnen wird. Verschiedene theoretische Behandlungen von d^0 - ML_6 -Komplexen haben versucht, die trigonal-prismatischen Strukturen von zum Beispiel Tris(dithiolat)-Komplexen zu erklären.^[100] Andere Studien haben sogar nichtoktaedrische Grundzustände für Moleküle wie $[\text{TiH}_6]^{2-}$ vorhergesagt.^[101] Die nichtoktaedrische Struktur des $[\text{ZrMe}_6]^{2-}$ kann jedoch einfach durch einen Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung* erklärt werden:

* Nach dem Jahn-Teller-Theorem sind entartete Elektronenzustände nichtlinearer Moleküle instabil. In einer solchen Situation verzerrt sich das Kerngerüst. Die Kerne werden zu einer neuen Gleichgewichtsposition einer niedrigeren Symmetrie versetzt, was zu einer Aufspaltung der ursprünglich entarteten elektronischen Zustände führt. Die Entartung ist aufgehoben (Jahn-Teller-Effekt erster Ordnung).

Für den Fall von Molekülen mit einem nicht entarteten elektronischen Grundzustand und einem sehr niedrigen angeregten Zustand kommt es zur Verzerrung der eigentlichen Symmetrie. Dadurch mischen der Grund- und der angeregte Zustand, in dessen Folge der Grundzustand energetisch abgesenkt wird (Jahn-Teller-Effekt zweiter Ordnung).

Für ein d^0 -Molekül mit O_h -Symmetrie ist das Mischen des HOMO (mit t_{1u} -Symmetrie) und des LUMO (das t_{2g} -Orbital) aus Symmetriegründen verboten. Bei Herabsetzung der Symmetrie bis auf D_{3h} werden HOMO und LUMO zu $e' + a_2''$ bzw. $e' + a_1'$ transformiert. Der leere e' -Orbitalsatz ist verglichen mit t_{2g} , aus dem er sich transformiert hat, energetisch angehoben. Der gefüllte e' -Orbitalsatz dagegen ist verglichen mit t_{1u} , aus dem er sich transformiert hat, dem Schwerpunktsatz folgend energetisch erniedrigt.

Der Nutzen der Symmetrierniedrigung ist es, die Energie des früheren HOMO zu senken. Wie in der Abbildung 4.3 gezeigt stabilisiert dies zwei Teile des gefüllten früheren t_{1u} -Satzes.^[102] Demgemäß haben d^0 - ML_6 -Komplexe – in Abwesenheit von sterischen oder π -Bindungseffekten – nachweislich eine intrinsische Tendenz zu nichtoktaedrischen Geometrien.^[99]

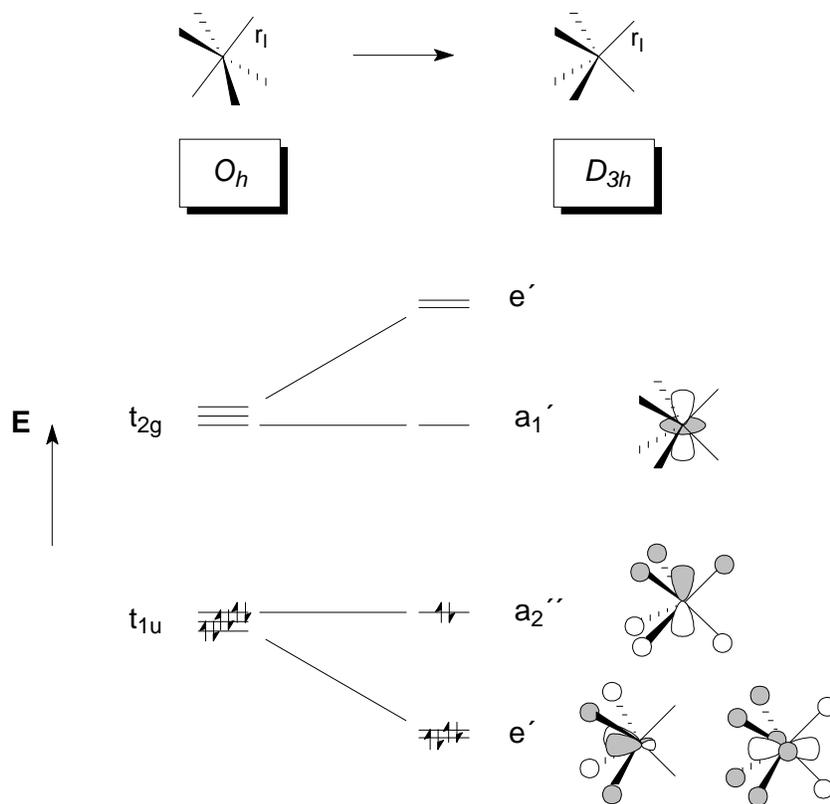


Abb. 4.3. Stabilisierung von zwei t_{1u} -Orbitalen durch Herabsetzung der Geometrie von O_h auf D_{3h} .

Faktoren, welche die Energielücke zwischen den leeren d- und den gefüllten M-L- σ -Bindungs-Orbitalen (Ligand zu Metall π -Donierung oder starke σ -Donierung) erhöhen, schwächen die Wechselwirkung der Orbitale und begünstigen eine oktaedrische Geometrie. Diese einschränkenden Faktoren würden dann tatsächlich für die oktaedrischen Strukturen anderer sechsfach koordinierter d^0 -Verbindungen wie $[\text{ZrCl}_6]^{2-}$ und $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_6]^{2-}$ verantwortlich sein.^[103,104] Die Verzerrung einer trigonal-prismatischen Struktur in Richtung einer oktaedrischen Struktur senkt die Energien der leeren e' -(d)-Orbitale und begünstigen die π -Donierung.^[105]

4.3. Gegenüberstellung eines oktaedrischen und eines trigonal-prismatischen Komplexes am Beispiel der Verbindungen **44** und **45** sowie **46** und **47**

Die Verbindung **44** (Abb. 4.4) kristallisiert in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der monoklinen Elementarzelle befinden sich vier Moleküle. Im Kristall liegen die Moleküle so übereinander, dass sie linear, in exakt der gleichen Orientierung angeordnet vorliegen (Abb. 4.5).

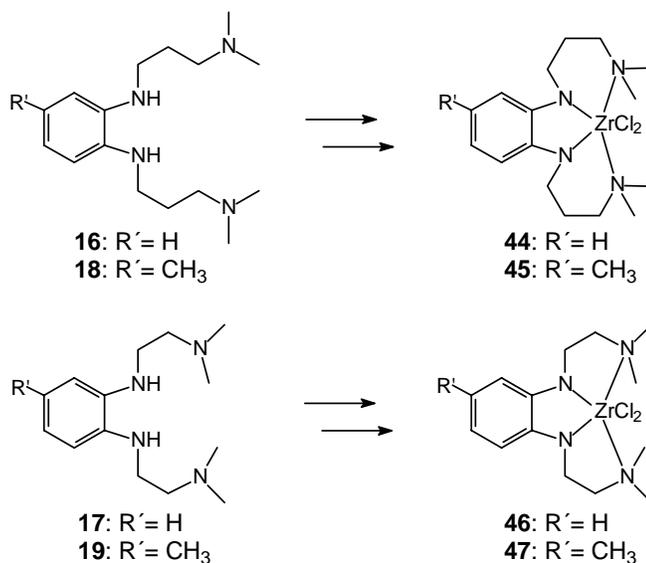


Abb. 4.4. Schematische Darstellung der Zirconiumkomplexe **44** und **45** mit Propyl-Seitenarmen und **46** und **47** Ethyl-Seitenarmen aus den Liganden **16**, **18**, **17** bzw. **19**.

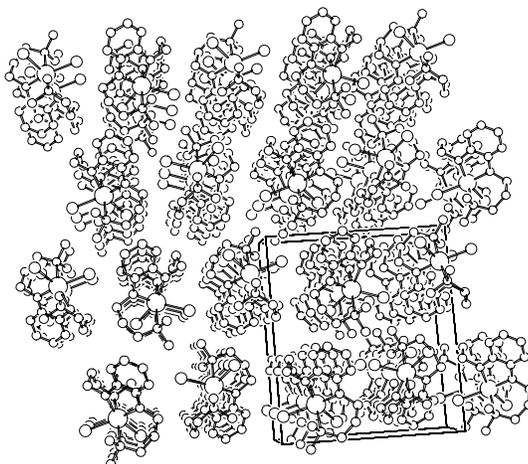


Abb. 4.5. Darstellung (erzeugt mit XShell) der Anordnung der Moleküle von **44** im Kristall.

Der Ligand **16** koordiniert sowohl mit seinen einfach negativ geladenen Amidstickstoffatomen als auch mit den Aminstickstoffatomen der Seitenarme an das Zr-Atom (Abb. 4.6). Zwei Chloridionen des Zirconiumtetrachlorids wurden durch den Liganden

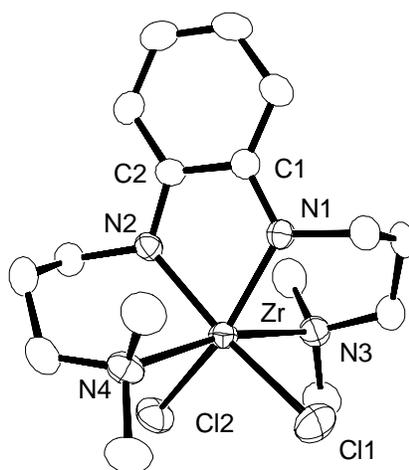


Abb. 4.6. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **44**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr-N1 2.103(2), Zr-N2 2.1043(19), Zr-N4 2.412(2), Zr-N3 2.422(2), Zr-Cl2 2.4598(8), Zr-Cl1 2.4888(8); N1-Zr-N2 73.81(8), N1-Zr-N3 80.79(7), N2-Zr-N4 81.83(7), N4-Zr-N3 168.66(7), N2-Zr-Cl2 91.10(6), N1-Zr-Cl1 93.36(6), Cl2-Zr-Cl1 105.92(3).

verdrängt, so dass das Zirconiumatom sechsfach koordiniert ist. Die Koordinationsgeometrie des Zirconiumatoms in der Molekülstruktur von **44** ist ein verzerrter Oktaeder, in dem die beiden Chloratome *cis* zueinander stehen. Die *cis*-Anordnung der beiden Chloridionen ist besonders geeignet für Olefinpolymerisationen und Reaktivitätsstudien.^[106]

Der Winkel N3-Zr-N4 weicht mit $168.66(7)^\circ$ um über 10° vom linearen Ideal ab. Der Cl-Zr-Cl-Winkel in der Verbindung **44** beträgt $105.92(3)^\circ$. Damit ist der Winkel größer als die Cl-Zr-Cl-Winkel der meisten bekannten Verbindungen des Typs N_4ZrCl_2 , bei denen man Werte zwischen 80° und 95° findet.^[107] Der große Winkel wird den Chlorliganden durch den geringen Raumbedarf des Liganden ermöglicht. Der Winkel N1-Zr-N2 ist mit $73.81(8)^\circ$ entsprechend klein. Die N-Zr-Bindungslängen liegen mit $2.103(2) \text{ \AA}$ bzw. $2.1043(19) \text{ \AA}$ für die sp^2 -hybridisierten und mit $2.412(2) \text{ \AA}$ bzw. $2.422(2) \text{ \AA}$ für die sp^3 -hybridisierten Stickstoffatome im für diese Atome typischen Bereich. Der Cl-Zr-Abstand beträgt $2.4598(8) \text{ \AA}$ bzw. $2.4888(8) \text{ \AA}$ und liegt damit ebenfalls im typischen Bereich dieser Bindungsart.^[107]

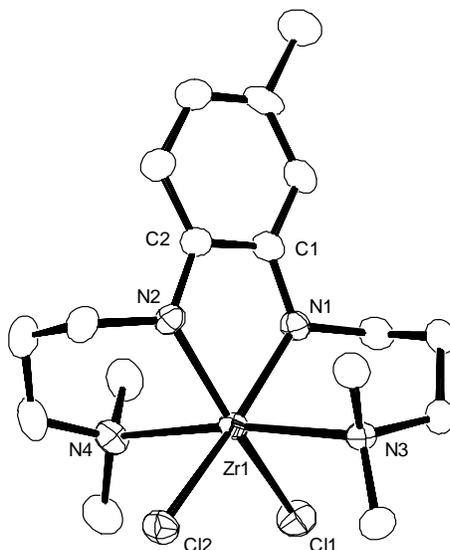


Abb. 4.7. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **45**. Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: Cl1-Zr $2.4657(6)$, Cl2-Zr $2.4710(5)$, N1-Zr $2.0992(16)$, N2-Zr $2.0855(16)$, N3-Zr $2.4016(17)$, N4-Zr $2.4309(17)$; N3-Zr-N2 $150.75(6)$, N2-Zr-N1 $73.92(7)$, N1-Zr-N3 $81.78(6)$, N2-Zr-N4 $80.39(6)$, N3-Zr-N4 $171.48(6)$, N1-Zr-Cl1 $92.91(5)$, N2-Zr-Cl2 $94.83(5)$, N2-Zr-Cl1 $159.29(5)$, Cl1-Zr-Cl2 $101.25(2)$, C1-N1-Zr $119.16(13)$.

Die Verbindung **45** (Abb. 4.4) ist ein orangeroter Feststoff. Es gelang, von dem Komplex **45** Einkristalle zu gewinnen, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur von **45** ist in der Abbildung 4.7 dargestellt.

Ebenso wie in dem entsprechenden symmetrischen Komplex **44** kristallisiert **45** in der Raumgruppe $P2_1/c$. Der doppelt deprotonierte Ligand **18** unterscheidet sich von **16** durch die an Position 4 des Phenylrings eingeführte Methylgruppe. Der Ligand **18** und die beiden Chloratome umgeben das Zirconiumatom als verzerrten, gestreckten Oktaeder. Die Atome C11 und C12 liegen nicht in der Ebene des Phenylrings und der Atome N1 und N2. Diese ist gegenüber der C11-C12-Zr-Ebene um 20° gedreht. Der Winkel N3-Zr-N4 beträgt – abweichend von einem Ideal von 180° – $171.48(6)^\circ$. Wieder findet man die für Katalysatorfähigkeit besonders geeignete *cis*-Anordnung der beiden Chloratome. Der Cl-Zr-Cl-Winkel beträgt $101.25(2)^\circ$. Auch die übrigen Winkel und Bindungen entsprechen weitgehend denen, die in **44** gefunden wurden.

In der Kristallstruktur unterscheiden sich beide Verbindungen jedoch. Während **44** eine lineare Anordnung der Moleküle mit $Z = 4$ einnimmt (Abb. 4.5), besitzt **45** acht Moleküle pro Elementarzelle, die sich eindimensional zu wellenartigen Gebilden zusammensetzen, wie sie die Abbildung 4.8 zeigt. Dabei liegen jeweils vier Moleküle parallel zueinander.

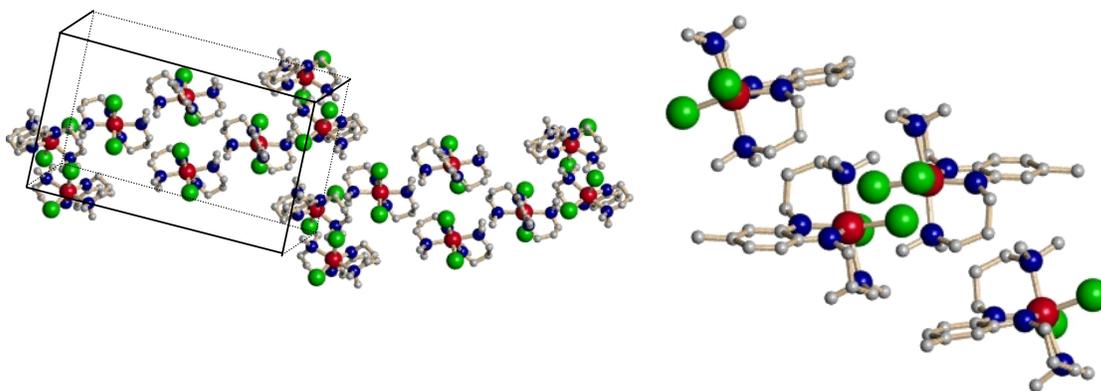


Abb. 4.8. Darstellung (erzeugt mit XShell) der Kristallstruktur von **45**: Elementarzelle (links) und vier parallel ausgerichtete Moleküle.

Die Seitenarme des Liganden **17** sind um je eine Methylengruppe kürzer als die von **16**. Die Verbindung **17** erweist sich, wie schon **16**, als vierzähliger Ligand für das Zirconiumatom, der zwei der vier Chlorliganden des ZrCl_4 verdrängt hat (Abb. 4.4). Die Metall-Liganden-Abstände im Komplex **46** befinden sich alle in einem für Zirconium typischen Bereich.^[107] Die Verkürzung der Seitenarme führte zu einer trigonalprismatischen Geometrie. Die Koordinationsumgebung am Zirconiumatom entspricht damit der erwarteten Geometrie, die im Abschnitt 4.2 beschrieben ist.

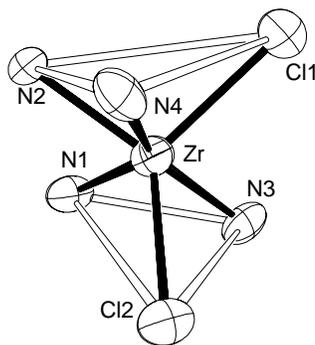


Abb. 4.9. ORTEP-Darstellung der Ebenen N2-N4-Cl1 und N1-N3-Cl2 der trigonalprismatischen Umgebung des Zirconiumatoms in der Verbindung **46**.

Das Prisma ist verzerrt. Die Verzerrung des trigonalen Prismas hat ihre Ursache in den geometrischen Vorgaben des Liganden, insbesondere der starren Phenylendiamid-Einheit. Die beiden Grundflächen des Prismas werden jeweils durch ein sp^2 - und ein sp^3 -hybridisiertes Stickstoffatom sowie ein Chloratom gebildet. Der Winkel, den die beiden Ebenen, in denen die Atome N2, N4 und Cl1 bzw. N1, N3 und Cl2 liegen, einschließen, beträgt $18.6(1)^\circ$ (Abb. 4.9).

Der Komplex **46** besitzt nahezu C_2 -Symmetrie (Abb. 4.10). Die Drehachse verläuft durch das Zirconiumatom und die Mitte der Bindung beider *ipso*-Kohlenstoffatome des Arylrings. Der Ligand bildet mit dem Zirconiumatom drei Chelatfünfringe, von denen einer (N1-C1-C2-N2-Zr) planar ist. Der Winkel N1-Zr-N2 beträgt $73.2(4)^\circ$ ein. Dieser Wert entspricht ungefähr dem in **44**. Wegen der kurzen Ethyleneinheiten der Seitenarme von **46** sind die Winkel N1-Zr-N3 und N2-Zr-N4 mit ungefähr 70° um 10° kleiner als in **44**. Da der koordinierte Ligand in **46** somit weniger sterisch anspruchsvoll ist als in **44**,

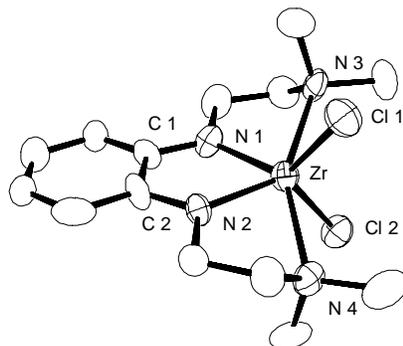


Abb. 4.10. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur des Komplexes **46**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl1-Zr 2.451(4), Cl2-Zr 2.452(4), N1-Zr 2.111(12), N2-Zr 2.098(12), N3-Zr 2.384(12), N4-Zr 2.421(13); C1-N1-Zr 120.4(9), C2-N2-Zr 118.8(9), N2-Zr-N1 73.2(5), N1-Zr-N3 70.4(5), N2-Zr-N4 70.2(4), N3-Zr-N4 152.6(4), Cl1-Zr-Cl2 124.36(15), C2-C1-N1 113.80(14), C1-C2-N2 113.80(13).

ermöglicht er einen um fast 20° größeren Cl-Zr-Cl-Winkel als in **44**. Der Cl-Zr-Cl-Winkel ist mit 124.36(15)° größer als in den meisten N_4ZrCl_2 -Verbindungen (80 – 100°), die man in der Literatur findet.^[107]

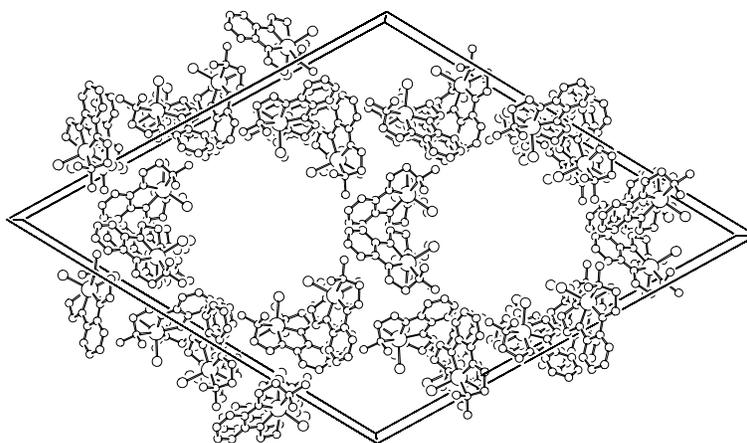


Abb. 4.11. Darstellung (erzeugt mit XShell) der Elementarzelle von **46**.

Interessant ist die Anordnung der Moleküle im Kristall, die sich deutlich von der im Kristall der Verbindungen **44** und **45** unterscheidet. Der Komplex **46** kristallisiert rhomboedrisch in der Raumgruppe R3/c. Es befinden sich 18 Moleküle in der Elementarzelle. Die Moleküle bilden im Kristall Röhren aus, in denen fehlgeordnet Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen sind (Abb. 4.11).

Der Ligand **19** ist das unsymmetrische Analogon des C₂-symmetrischen Liganden **17**, welcher zur Verbindung **46** umgesetzt wurde. Die Umsetzung der lithiierten Verbindung **19** mit Zirconiumtetrachlorid führt zum Zirconiumkomplex **47** (Abb. 4.4). **19** fungiert mit seinen beiden Amid- und den zwei Aminstickstoffatomen als tetradentater Ligand. Die Verbindung **47** konnte mittels ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren sowie Massenspektroskopie einwandfrei charakterisiert werden.

Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten der Komplexe **44**, **45** und **46** zeigen, dass die Molekülstruktur im Festkörper in Lösung erhalten bleibt. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man zwei Signale für die aromatischen Protonen entsprechend dem AA'BB'-Typ für die pseudo-C₂-symmetrischen Verbindungen **44** ($\delta = 6.66$ ppm und $\delta = 6.24$ ppm) und **46** ($\delta = 6.61$ ppm und $\delta = 6.12$ ppm). Bei den Komplexen **45** und **47** mit einer zusätzlichen Methylgruppe an Position 4 des Phenylrings (Abb. 4.12) ist dagegen ein Multiplett im Bereich von $\delta = 7.32$ ppm bis $\delta = 6.19$ ppm (**45**) bzw. von $\delta = 7.18$ ppm bis $\delta = 6.83$ ppm (**47**) erkennbar.

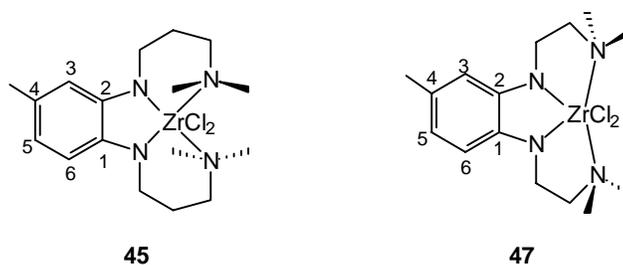


Abb. 4.12. Die Zirconiumkomplexe **45** und **47**.

Im Bereich für aliphatische Wasserstoffatome zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **46** wie erwartet drei Signale mit Integralen für vier, vier und zwölf Protonen für jeweils zwei Methylengruppen und vier äquivalente Methylgruppen. Im ^1H -NMR-Spektrum von **44** sind ebenfalls für die N-ständigen Methylengruppen zwei Triplets zu erkennen. Die Resonanz der $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Methylengruppen von **44** fällt mit dem Signal der NCH_3 -Methylgruppen bei $\delta = 2.67$ ppm zusammen, dass man ein Multiplett mit einer Intensität erhält, die 16 Protonen entspricht. Wegen der niedrigeren Symmetrie kommt es in den Verbindungen **45** und **47** zur Aufspaltung der Methylensignale. Im ^1H -NMR-Spektrum von **45** erkennt man sechs Methylenprotonen-Resonanzen im Bereich von $\delta = 4.42$ ppm bis $\delta = 1.86$ ppm. Zwei weitere Signale erhält man für die Protonen der vier stickstoffgebundenen Methylgruppen bei $\delta = 2.81$ ppm und $\delta = 2.26$ ppm sowie eins für die Methylgruppe am Phenylring $\delta = 2.34$ ppm. Für die vier Methylengruppen des Komplexes **47** erhält man vier Signale mit einer Intensität, die jeweils zwei Protonen entspricht. Sie liegen im Bereich von $\delta = 3.82$ ppm bis $\delta = 2.88$ ppm. Die Resonanzen der Methylprotonen befinden sich zu höherem Feld verschoben bei $\delta = 2.88$ ppm bis $\delta = 2.30$ ppm. Für die vier stickstoffständigen Methylgruppen erkennt man drei Singulets. Ein weiteres Singulett ist für die Methylgruppe am Aromaten zu finden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist aufgrund der pseudo- C_2 -Symmetrie der Komplexe **44** und **46** für je zwei aromatische Kohlenstoffatome nur eine Resonanz zu erkennen. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Komplexe **45** und **47** erscheinen für jedes der sechs aromatischen jeweils ein Signal. Die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome in **44** bis **47** sind, verglichen mit denen der freien Liganden, wegen der elektronenziehenden Wirkung des Zirconiumatoms und der daraus resultierenden Entschirmung jeweils um ungefähr 12 ppm tieffeldverschoben. An den Kohlenstoffatomen der Positionen 3 und 6 wirkt sich der Effekt in die entgegengesetzte Richtung aus. Ihre Signale sind aufgrund des Mesomerieeffekts, dessen Einfluss auf die chemische Verschiebung schon an anderer Stelle gefunden wurde,^[108] im Vergleich zum freien Liganden um 3.5 ppm bis 5 ppm hochfeldverschoben.

Die Polarisierung des Stickstoffatoms durch die Koordination kann an der Tieffeldverschiebung der α -C-Atome beurteilt werden. Eine größere Veränderung der chemischen Verschiebung ist bei den $\text{CH}_2\text{-NMe}_2$ -Methylenkohlenstoffatomen sowie den

Methylkohlenstoffatomen zu beobachten. Sie liegt für die Methylen- bei 6 ppm bis 7 ppm und für die Methylkohlenstoffatome bei 3 ppm bis 5 ppm. Diese Verschiebungen deuten auf eine intramolekulare Koordination der Aminstickstoffatome an das Zirconiumatom. Der Einfluss der Symmetrieeinbidrigung in den Komplexen **45** und **47** verglichen mit **44** und **46** ist bei den chemischen Verschiebungen der aliphatischen Kohlenstoffatome bemerkbar, wirkt sich hier jedoch nicht so stark aus wie bei den aromatischen C-Atomen.

Für die Verbindung **46** wurde eine korrekte Elementaranalyse erhalten. Die mit der Massenspektroskopie gemessenen Molekülpeaks entsprechen den theoretischen Werten von $m/z = 410$ für **46**. Die Daten der Massenspektroskopie bestätigen die Darstellung von **45**. Im Massenspektrum erkennt man mit einer Isotopenverteilung, die der theoretischen dieser Verbindung entspricht, einen Molekülpeak bei $m/z = 452$ und Tochterpeaks zum Beispiel bei $m/z = 394$ (Abspaltung von CH_2NMe_2) und $m/z = 365$ (Abspaltung von $\text{C}_3\text{H}_5\text{NMe}_2$). Die mit der Massenspektroskopie (EI) gemessenen Molekülpeaks entsprechen den theoretischen Werten von $m/z = 242$ für **47** und $m/z = 366$ für $[(\mathbf{47} - \text{CH}_2\text{NMe}_2)^+]$.

4.4. Zirconiumkomplexe mit sterisch anspruchsvollen Seitenarmen

4.4.1. Dichloro-[N,N'-bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-1,2-phenylendiamido-N,N',N'',N''']-zirconium **48**

Die NMR-Spektren von **48** (Abb. 4.13) sind wegen der zusätzlichen Phenylringe verglichen mit **46** schwieriger zu interpretieren, weil es zu einer unübersichtlichen Überlagerung von Signalen vor allem im aromatischen Bereich kommt. Mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren bei 600-MHz konnten die Signale den Atomen zugeordnet werden.

Methylenprotonen der entsprechenden Methylengruppe nicht chemisch äquivalent sind. Der Grund dafür ist die Koordination der Aminstickstoffatome der Seitenarme an das Zirconiumatom. Durch diese Koordination kann eine Inversion am Stickstoffatom nicht mehr stattfinden. Die benachbarten Methylenprotonen sind diastereotop. In der Abbildung 4.15 sind die Kopplungen der einzelnen Protonen miteinander gezeigt sowie die Kopplungskonstanten angegeben, wie sie den NMR-Spektren zu entnehmen sind.

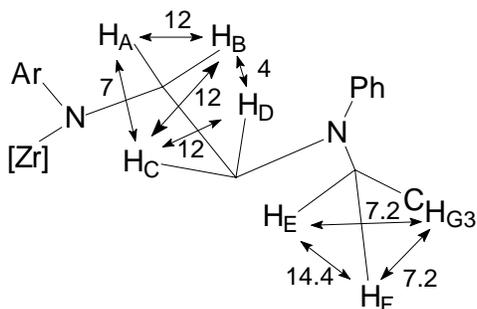


Abb. 4.15. Kopplungen der Protonen eines Seitenarms von **48** und Kopplungskonstanten in Hertz. Geminale Kopplungen in Hz: H_A-H_B 12, H_C-H_D 12, H_E-H_F 14.4. Vicinale Kopplungen in Hz: H_A-H_C 7, H_B-H_C 12, H_B-H_D 4, H_E-H_G 7.2, H_F-H_G 7.2.

Besonders wirkt sich der Effekt auf die chemische Verschiebung der $CH_2-NPhEt$ -Methylenprotonen aus. Diese beiden Protonen (H_C und H_D) zeigen Signale bei $\delta = 4.49$ ppm bzw. $\delta = 3.54$ ppm. Ein solch großer Unterschied der chemischen Verschiebung zweier Protonen am selben Kohlenstoffatom wird für diastereotopie Protonen nicht ohne weiteres erwartet. Über den vergleichbaren induktiven Effekt hinaus müssen hier durch den Raum vermittelte Effekte auftreten, welche die beiden Protonen in unterschiedlichem Maß beeinflussen. Möglicherweise wird eins der beiden Protonen (H_C) im besonderen Maße vom Zirconiumatom und/oder von einem Chloratom beeinflusst, weil es sich in räumlicher Nähe zu diesem befindet. Dies ist nur dann denkbar, wenn wie oben beschrieben die Position der Protonen durch Koordination des Aminstickstoffatoms an das Zirconiumatom fixiert ist, eine Rotation um die Methylenkohlenstoff-Stickstoff-Bindung also nicht mehr möglich ist.

Die Molekülstruktur von **48** (Abb. 4.16), die durch die röntgenographische Untersuchung eines Einkristalls erhalten werden konnte, bestätigt die mit Hilfe der NMR-Daten gemachten Annahmen bezüglich der Struktur von **48**. Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum festgestellte, starke Tieffeldverschiebung des Methylenprotons H_C wird dadurch klar, dass das Proton im Festkörper in Richtung eines Chloratoms bzw. einer Chlor-Zirconium-Bindung zeigt (Abb. 4.16 rechts) und dadurch möglicherweise in seiner chemischen Verschiebung beeinflusst wird. Das Proton H_D dagegen zeigt vom Zirconiumatom weg. Sein Signal erscheint somit bei höherem Feld. Die Protonen der Methylengruppe C7 sind vom Molekül weggerichtet. Da sie sich wie die Chloratome links und rechts der Seitenarme befinden, liegen sie in ähnlichen elektronischen Einflussbereiche. Ihre chemischen Verschiebungen unterscheiden sich lediglich um 0.06 ppm.

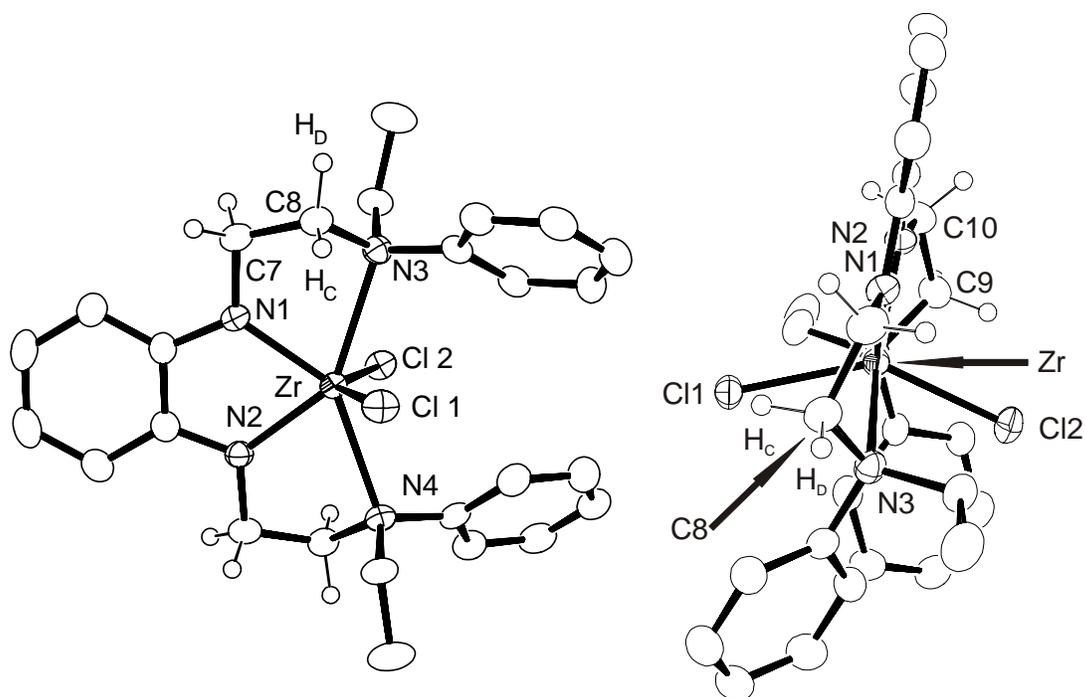


Abb. 4.16. ORTEP-Darstellungen der Molekülstruktur von **48** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven. Die Wasserstoffatome sind berechnet. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Cl1-Zr 2.430(1), Cl2-Zr 2.446(1), N1-Zr 2.096(4), N2-Zr 2.095(4), N3-Zr 2.513(4), N4-Zr 2.514(4); N3-Zr-N2 144.6(1), Cl1-Zr-Cl2 140.78(5), N2-Zr1-N1 72.97(15), N1-Zr1-N3 71.88(14), N2-Zr1-N4 72.12(15), N2-Zr-Cl1 109.7(1), N1-Zr-Cl1 100.5(1), N2-Zr-Cl2 101.9(1), N3-Zr-N4 143.3(1), C1-N1-Zr 120.5(3).

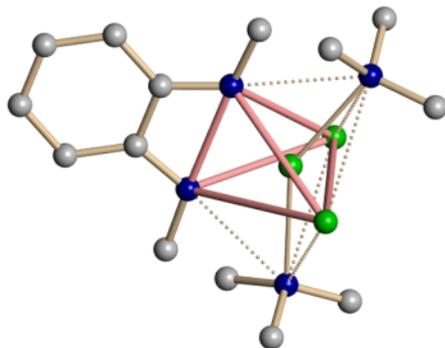


Abb. 4.17. Darstellung (erzeugt mit XShell) der Koordinationsgeometrie des Zirconiumatoms in **48** als überkappter, verzerrter Tetraeder.

Die Struktur von **48** lässt sich als überkappter verzerrter Tetraeder beschreiben (Abb. 4.17). Die Kappen werden durch die koordinierenden Aminstickstoffatome gebildet, während die Amidstickstoff- und Chloratome den Tetraeder formen. Die Zirconium-Stickstoff- und -Chlor-Bindungen befinden sich alle in für diese Bindungen typischen Bereiche.^[107]

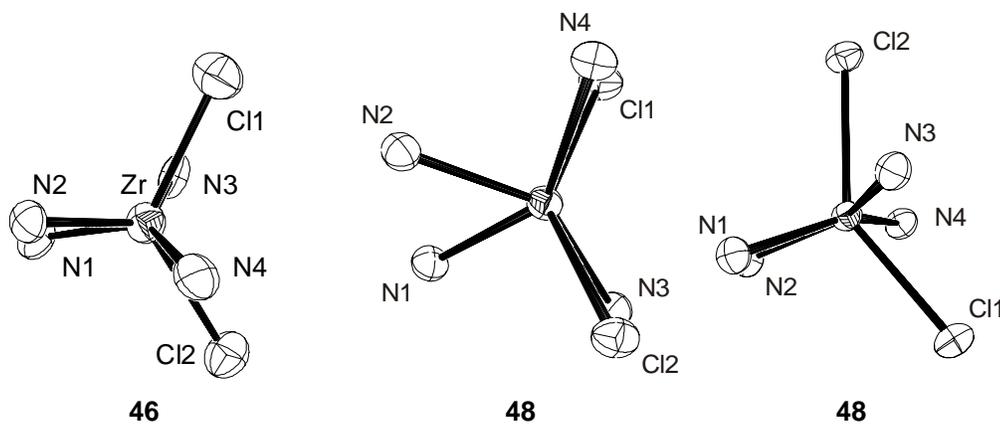


Abb. 4.18. ORTEP-Darstellung der trigonal-prismatischen Ligandenumgebung des Zirconiumatoms in der Verbindung **46** sowie der Ligandenumgebung von **48** aus zwei unterschiedlichen Perspektiven.

Der Winkel N1-Zr-N2 beträgt $72.97(15)^\circ$. Er liegt damit im Bereich der entsprechenden Winkel in den Strukturen der Verbindungen **44** bis **46**. Der N1-Zr-N3- und der N2-Zr-N4-Winkel, die im oktaedrischen **44** ungefähr 80° betragen, sind hier mit $71.88(14)^\circ$ bzw. $72.12(15)^\circ$ nur wenig größer als im trigonal-prismatischen **46**. Dass sich die Geometrie um das Zirconiumatom in **48** aber dennoch nicht als trigonal-prismatisch beschreiben lässt, zeigt die Abbildung 4.18. Ein Grund liegt in dem aufgeweiteten Cl-Zr-Cl-Winkel. Der Winkel Cl1-Zr-Cl2 ist mit $140.78(5)^\circ$ um 35° größer als der entsprechende Winkel in **44** und um 15° größer als in **46**.

4.4.2. Dichloro-[N,N'-bis(2-(methylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-N,N',N'',N''']zirconium **49**

In dem Komplex **49** findet man ebenfalls einen sehr weiten Cl1-Zr-Cl2-Winkel (Abb. 4.19). Der Cl1-Zr1-Cl2-Winkel ist auch für die in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen ungewöhnlich groß, aber nur 5° größer als bei der Verbindung **48**. Im Gegensatz zu den kleinen Methylgruppen in den Verbindungen **44** bis **47** sind die Phenylgruppen der Komplexe **48** und **49** sterisch sehr anspruchsvoll. Sie drängen sich in den Cl-Zr-Cl-Winkel, der dadurch aufgeweitet wird. Die Chloratome weichen den Phenylresten aus, indem sie den Cl1-Zr-Cl2-Winkel senkrecht zu der Ebene aufspannen, in welcher das *o*-Phenylendiamineringüst liegt.

Die Verbindung **49** kristallisiert in rotbraunen Kristallen der triklinen Raumgruppe P-1. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle. Die Methylgruppe am Phenylring ist jeweils fehlgeordnet. Der Besetzungsgrad der beiden Moleküle beträgt 50/50 bzw. 75/25 für die Kohlenstoffatome der Position 4 und 5. Der Ligand **26** koordiniert mit seinen Amidstickstoffatomen N1 und N2 sowie mit seinen Aminstickstoffatomen N3 und N4 an das Zirconiumatom, das zudem noch zwei Chloratome trägt. Durch die Koordination des Liganden bilden sich drei Fünfringe mit N-Zr-N-Winkeln von $72.60(14)^\circ$, $72.71(14)^\circ$ und $73.18(15)^\circ$. Die Stickstoffatome liegen mit dem Phenylring und dem Zirconiumatom nahezu in einer Ebene. Die Winkelsumme um das

Zentralatom beträgt $360.5(6)^\circ$. Die Zirconium-Stickstoff- (von $2.088(4)$ Å bis $2.494(4)$ Å) und -Chlor-Bindungen ($2.4429(13)$ Å und $2.4476(13)$ Å) befinden sich alle im für diese Bindungen typischen Bereich.^[107]

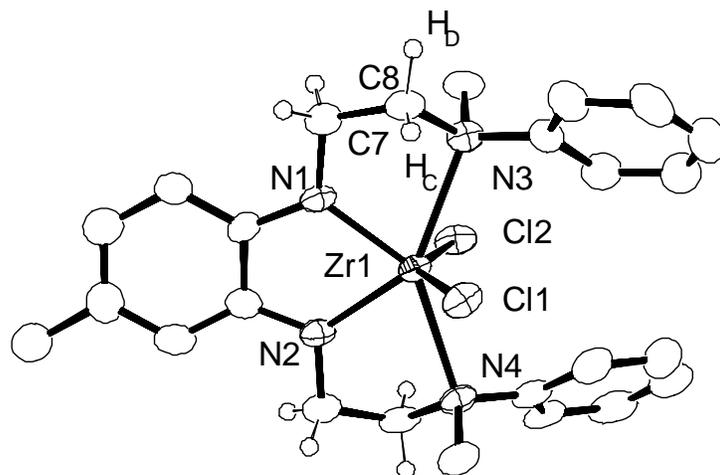


Abb. 4.19. ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur von **49**. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Zr1-N1 2.092(4), Zr1-N2 2.088(4), Zr1-N3 2.494(4), Zr1-N4 2.490(4), Zr1-Cl1 2.4476(13), Zr1-Cl2 2.4429(13), C1-N1 1.380(7), C7-N1 1.447(6); N1-Zr1-N2 73.18(15), N1-Zr1-N3 72.60(14), N1-Zr1-N4 145.00(15), N2-Zr1-N3 145.29(14), N2-Zr1-N4 72.71(14), N3-Zr1-N4 141.97(13), Cl2-Zr1-Cl1 143.52(5), N1-Zr1-Cl1 99.73(11), N1-Zr1-Cl2 108.93(11), N2-Zr1-Cl1 109.33(11), N2-Zr1-Cl2 100.40(12), N3-Zr1-Cl1 82.13(9), N3-Zr1-Cl2 85.33(9), N4-Zr1-Cl1 84.36(9), N4-Zr1-Cl2 84.80(10).

Die Koordinationsgeometrie lässt sich mit der von **48** vergleichen, in dem die Atome N1, N2, Cl1 und Cl2 einen verzerrten Tetraeder bilden, während N3 und N4 über zwei seiner Flächen stehen. Die „Tetraederwinkel“ haben Werte von $73.18(15)^\circ$ bis $143.52(5)^\circ$, wobei diese Extreme dem Innenwinkel am Zr-Atom des Chelatringes, N1-Zr-N2, bzw. dem Cl-Zr-Cl-Winkel entsprechen. Die übrigen Winkel betragen ungefähr 100° bzw. 109° .

Die ^{13}C -NMR-Spektren von **48** und **49** (Abb. 4.20) lassen sich nur bedingt miteinander vergleichen. Aufgrund der fehlenden C_2 -Symmetrie von **49** findet man verglichen mit dem Spektrum von **48** wesentlich mehr Kohlenstoffsignale, die nicht zusammenfallen.

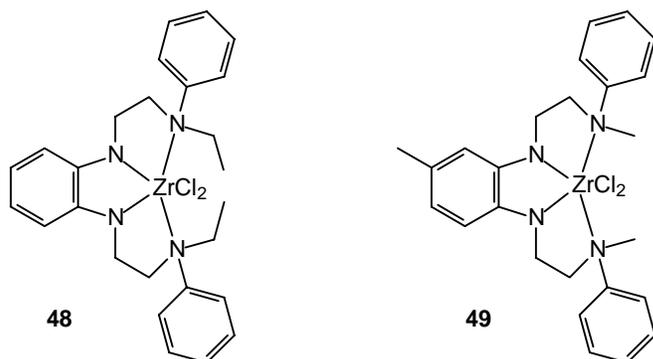


Abb. 4.20. Vergleich der Strukturen der C_2 -symmetrischen Verbindung **48** mit **49**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **49** sind im aromatischen Bereich zwei Multipletts bei $\delta = 7.39$ ppm und $\delta = 6.00$ ppm zu finden, die eine Signalintensität von elf bzw. zwei Protonen aufweisen. Auffällig ist in diesem Spektrum, wie schon in dem von **48**, dass ein Methylenproton (H_C) eine starke Tieffeldverschiebung zu $\delta = 4.69$ ppm erfährt, die dadurch zustande kommt, dass sich das betreffende Proton in größerer räumlicher Nähe zu einer Zirconium-Chlor-Bindung befindet als die übrigen Protonen. Die übrigen Methylenprotonen zeigen Signale zwischen $\delta = 3.97$ ppm und $\delta = 2.40$ ppm.

4.4.3. Dichloro-[N,N'-bis(2-ethylphenylaminoethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-N,N',N'',N''']zirconium **50**

Durch Umsetzung des doppelt lithiierten Liganden **22** mit ZrCl_4 erhält man den Zirconiumkomplex **50**. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **50** erkennt man im Bereich von $\delta = 7.27$ ppm bis $\delta = 6.14$ ppm vier Multipletts für die 13 aromatischen Protonen dieser Verbindung (Abb. 4.21). Die Signale der Methylenprotonen liegen bei $\delta = 3.94$ ppm und $\delta = 3.58$ ppm mit Integralen, die jeweils vier Protonen entsprechen, sowie bei $\delta = 4.54$ ppm und $\delta = 2.45$ ppm, denen je zwei Protonen entsprechen. Das Signal bei $\delta = 2.45$ ppm ist

überlagert mit dem der Methylprotonen am Phenylring. Die Resonanz der sechs Methylprotonen der beiden Ethylgruppen findet man bei $\delta = 0.84$ ppm im hohen Feld.

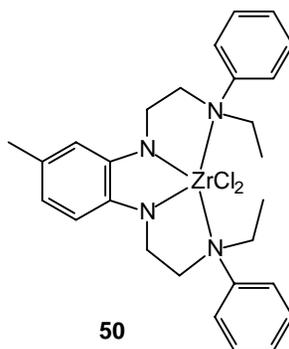


Abb. 4.21. Schematische Darstellung der Struktur von **50**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die Signale nicht ohne 2D-NMR-Spektrum zuordnen. Allein im Aromatenbereich erhält man sechs Signale für die Atome des *o*-Phenylendiamins und vier für die der Phenylringe der Seitenarme. Im aliphatischen Bereich erhält man sechs Kohlenstoffatomsignale. Die Elementaranalyse bestätigt die Homogenität für **50**.

4.4.4. Dichloro-[N,N'-bis(3-(ethylphenylamino)propyl)-1,2-benzoldiamido-N,N',N'',N''']zirconium **51**

Den Komplex **51** erhält man durch Umsetzung des zweifach lithiierten Liganden **20** mit Zirconiumtetrachlorid. Er konnte mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren vollständig charakterisiert werden. Für **51** (Abb. 4.22) fallen im ^{13}C -NMR-Spektrum die zehn aliphatischen Kohlenstoffatome entsprechend einer C_2 -Symmetrie zu fünf Signalen zusammen. Sieben Signale sind im aromatischen Bereich von $\delta = 147.6$ ppm bis $\delta = 112.0$ ppm für die Atome der Phenylringe erkennbar.

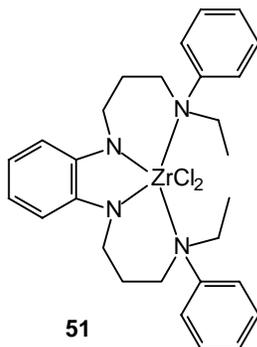


Abb. 4.22. Schematische Darstellung der Struktur von **51**.

Die stickstoffständigen Methylenkohlenstoffkerne zeigen Signale bei $\delta = 47.3$ ppm, $\delta = 45.6$ ppm und $\delta = 44.7$ ppm. Die Resonanz der $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -Methylengruppen ist bei $\delta = 26.7$ ppm zu erkennen, bei $\delta = 11.9$ ppm die der beiden Methylgruppen. Der Komplex **51** ist in Lösung symmetrisch, worauf die Halbierung des Signalsatzes hindeutet.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **51** ist nicht einfach zu interpretieren, da vor allem im Aromatenbereich viele Signale übereinander fallen. Im Bereich von $\delta = 7.34$ ppm bis $\delta = 6.78$ ppm befindet sich ein Multiplett für die 14 aromatischen Protonen. Die Signale der zwölf Methylenprotonen, die sich in Nachbarschaft zu einem Stickstoffatom befinden, überlagern sich bei $\delta = 3.40$ ppm zu einem Multiplett. Das Signal der anderen vier findet sich bei $\delta = 2.05$ ppm. Die Methylprotonenresonanz erscheint bei $\delta = 1.21$ ppm.

4.5. Voraussage der Geometrie am Zirconiumatom

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Untersuchungen der Molekülstruktur von Zirconiumkomplexen des Typs $1,2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-[N(CH}_2\text{)}_n\text{NRR}']_2\text{ZrCl}_2$ ($n = 2, 3$; $\text{R} = \text{Et, Me}$; $\text{R}' = \text{Me, Ph}$) unternommen. Die Molekülstrukturen wurden mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen bestimmt. Auf Grund dieser Untersuchungen ist es möglich, mit Hilfe der Ligandentopologie eine Voraussage über die Molekülstruktur von Zirconiumkomplexen des oben genannten Typs zu treffen, von denen keine Einkristalle erhalten

werden können. Dass die Molekülstruktur des Festkörpers in Lösung erhalten bleibt, zeigen ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der jeweiligen Zirconiumkomplexe.

Die C_3 -Brücke zwischen dem koordinierenden Amid- und Aminstickstoffatom erlaubt einen Amid-Zr-Amin-Winkel von 80° bis 82° , während eine C_2 -Brücke einen Winkel von lediglich 70° bis 73° ermöglicht. Liganden mit C_3 -Brücken ermöglichen nur einen Cl-Zr-Cl-Winkel von 101° bis 105° , aber einen Amin-Zr-Amin-Winkel, der fast linear ist. Liganden mit einer C_2 -Brücke haben einen kleinen Amin-Zr-Amin-Winkel (142° bis 152.6°). Liganden mit einer Ethylenbrücke stellen zudem einen geringeren sterischen Anspruch als Liganden mit einer Propylenbrücke und ermöglichen somit einen größeren Cl-Zr-Cl-Winkel als die letztgenannten. Während man bei den Propylenbrücken-Komplexen eine verzerrt oktaedrische Geometrie feststellt, liegt bei den Verbindungen mit C_2 -Brücke abhängig von der koordinierenden Amin-Gruppe ein trigonales Prisma oder ein doppelt überkappter Tetraeder vor. Das trigonale Prisma weist Cl-Zr-Cl-Winkel von ungefähr 124° auf, der doppelt überkappte Tetraeder von 141° bis 143.5° . Der Grund ist in den Phenylgruppen zu suchen. Ihr sterischer Anspruch erzwingt den großen Cl-Zr-Cl-Winkel. Entsprechend können eine oktaedrische Geometrie für den Zirconiumkomplex **51** und eine trigonal prismatische für **47** vorhergesagt werden. Der Komplex **50** sollte einen doppelt überkappten Tetraeder bilden.

4.6. Zirconiumkomplexe ohne weitere Heteroatome in den Ligandseitenarmen

Durch Umsetzung des doppelt lithiierten Liganden **29** mit Zirconiumtetrachlorid erhält man die Verbindung **52**. Der Komplex **52** (Abb. 4.23) wurde durch das EI-Massenspektrum eindeutig charakterisiert. Man erhält den Molekülpeak bei $m/z = 415$. Auch der Tochterpeak bei $m/z = 372$ lässt auf ein Fragment-Ion von **52** schließen, bei dem eine Propylgruppe abgespalten wurde. Beide Peaks zeigen zudem eine Isotopenverteilung, die der theoretischen entspricht. Der Ligand hat mit seinen beiden Koordinationsstellen nur ein Chloratom vom Zirconiumatom verdrängen können. Bei der Verbindung **52** handelt es sich also um ein Anion. Die in der Elementaranalyse erhaltenen Werte von 44.20 %-C, 5.83 %-H und 7.36 %-N für **52** bestätigen die Homogenität der Verbindung.

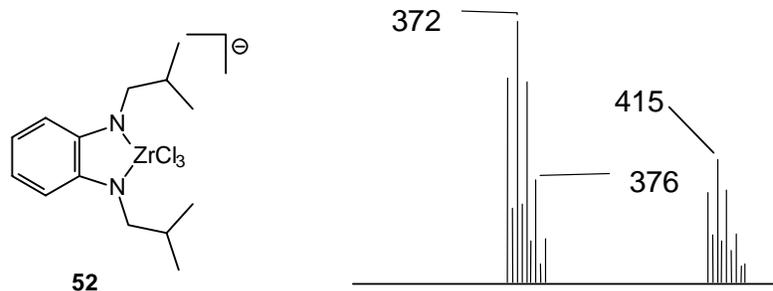


Abb. 4.23. Ausschnitt des Massenspektrums (EI) von **52** mit dem Molekülpeak M^+ bei $m/z = 415$ und $[(M - i\text{-Pr})^+]$ bei $m/z = 372$.

Die Liganden **32** und **34** wurden in doppelt lithierter Form mit Zirconiumtetrachlorid umgesetzt. Die Zirconiumverbindungen **53** und **54** (Abb. 4.24) wurden mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie der Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.

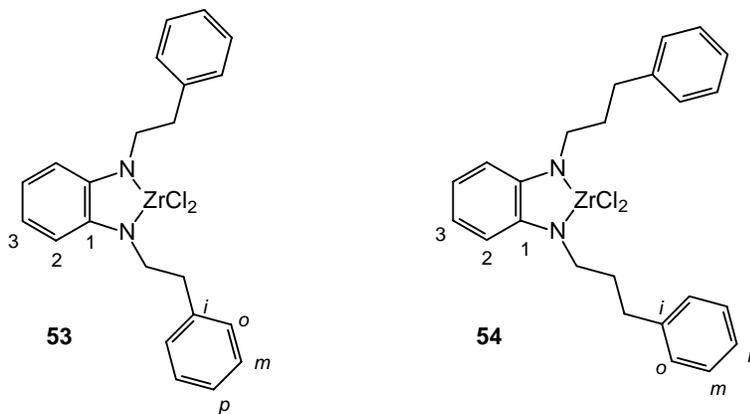


Abb. 4.24. Zwei Zirconiumkomplexe mit Phenylsubstituenten an den Seitenarmen.

Die Tabelle 4.1 zeigt die ^1H -NMR-Daten der Zirconiumkomplexe **53** und **54** und der freien Liganden **32** und **34** im Vergleich. Im Zuge der Koordination des Liganden an das Zirconiumatom werden die Signale der aromatischen Protonen des *o*-Phenyldiamins um

Tabelle 4.1. $^1\text{H-NMR}$ -Daten in ppm der freien Liganden **32** und **34** sowie der Zirconiumkomplexe **53** und **54**.

	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -ArH	ArH3	ArH2	NCH ₂	PhCH ₂	CH ₂ CH ₂ CH ₂	NH
32	7.49	7.03	6.90	3.41	3.09	-	3.50
53	7.49	6.76	6.52	4.19	2.98	-	-
34	7.48	7.08	6.92	3.34	2.99	2.22	3.34
54	7.27	6.53	6.07	4.00	2.72	1.95	-

ungefähr 0.5 ppm zu hohem Feld verschoben. Die Signale der N-ständigen Methylenprotonen werden auf Grund der elektronenziehenden Wirkung des Zirconiumatoms zu tiefem Feld verschoben. Das Multiplett der aromatischen Protonen der Seitenarme verändert seine Lage kaum, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Seitenarme nicht über ihre Phenylgruppen an das Zirconiumatom koordinieren.

Tabelle 4.2. $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten in ppm der freien Liganden **32** und **34** sowie der Zirconiumkomplexe **53** und **54**.

	aromatischen Kohlenstoffatome						Methylen-C			
	<i>ipso</i>	ArC1	<i>meta</i>	<i>ortho</i>	<i>para</i>	ArC3	ArC2	NCH ₂	CH ₂	CH ₂
32	139.4	137.0	128.6	128.4	126.2	119.1	111.7	45.3	35.6	-
53	140.0	146.1	128.7	128.4	126.0	118.9	107.8	53.8	37.0	-
34	141.6	137.1	128.2	128.2	125.7	118.9	111.4	43.7	33.4	31.0
54	141.8	145.7	127.88	127.82	125.3	118.3	107.4	50.8	33.5	31.6

Die Halbierung des Signalsatzes in den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Komplexe **53** und **54** (Tab. 4.2) lässt auf eine C_2 -symmetrische Verbindung schließen. Wieder tritt eine starke Tieffeldverschiebung der *ipso*-Kohlenstoffatome des *o*-Phenylendiams (ArC1) um ungefähr 9 ppm bezüglich der freien Liganden auf, die auch bei den oben beschriebenen

Zirconiumkomplexen aufgefallen ist. Ebenso wie in den ^1H -NMR-Spektren lässt sich keine Verschiebung der Signallage der Phenylringe der Seitenarme erkennen. Dies bestätigt die Vermutung, dass keine π -Koordination der Seitenarme vorliegt.

5. Polymerisationen

5.1. Polymerisationen von Ethen mit den neuartigen Zirconiumkomplexen 44, 45, 47, 48 und 52 als Katalysatoren

Nicht alle Katalysatoren zur Olefinpolymerisation sind 14-Elektronen-Spezies oder kationisch. Aktive Katalysatoren müssen lediglich koordinativ ungesättigt sein, das heißt 16 Elektronen oder weniger haben.^[1] Zudem können sie kationisch oder neutral sein, auch dies wird durch die Umsetzung der dargestellten Zirconiumkomplexe mit MAO erreicht. Die genannten Bedingungen werden von den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Zirconiumverbindungen erfüllt. Zur Prüfung ihrer C-C-Aktivität wurden sie als Katalysator bei der Ethenpolymerisation eingesetzt.

Ein wichtiges Merkmal der hier dargestellten Verbindungen ist, dass sie – im Gegensatz zu vielen anderen makrocyclischen oder mehrzähligen Liganden – zwei *cis*-ständige funktionalisierbare M-Cl-Bindungen besitzen, oder allgemein, zwei *cis*-Koordinationsstellen sind für die Reaktivität am Metall vorhanden. Die *trans*-Anordnungen bei Übergangsmetallkomplexen sind bei weitem weniger nützlich, da viele organometallische Reaktionen an Metallen durchgeführt werden müssen, die notwendigerweise zwei aktive Stellen in *cis*-Stellung haben.^[106]

5.1.1. Durchführung der Polymerisationen

Zur Untersuchung der Zirconiumverbindungen in ihrer Eigenschaft als Katalysatoren zur Ethenpolymerisation wurden die Reaktionsbedingungen standardisiert. Als Lösungsmittel diente Toluol. Um Informationen über eine Temperaturabhängigkeit der katalytischen Aktivität zu erhalten, wurden die Polymerisationen bei Temperaturen von 25 °C und 80 °C durchgeführt.

Der Ethendruck im Reaktionsgefäß wurde bei 2 bar eingestellt und änderte sich während der Polymerisationen nicht. Alle Untersuchungen wurden diskontinuierlich in einem 1-Liter-Glasautoklaven mit einem Reaktionsvolumen von 200 ml durchgeführt. Als Cokatalysator diente eine 18%ige MAO-Lösung in Toluol, mit dem der Katalysator aktiviert wurde. Die Reaktionszeit der Polymerisation betrug genau 60 Minuten, anschließend wurde sie durch Zugabe einer Salzsäure/Methanol-Mischung abgebrochen. In Tabelle 5.1 sind die Aktivitäten (in Gramm Polymer pro Millimol Katalysator, Stunde und bar Ethendruck) der einzelnen Verbindungen als Katalysatoren in der Ethenpolymerisation bei einer Reaktionsdauer von einer Stunde aufgeführt. Für die Verbindung **44** wurde zusätzlich eine Versuchsreihe mit unterschiedlichen Drücken und Temperaturen aufgestellt. Die übrigen Reaktionsbedingungen blieben dabei unverändert.

Da die experimentell bestimmten Werte zur Katalysatoraktivität stark von den genauen Reaktionsbedingungen, darunter Rührgeschwindigkeit und Bauweise des Reaktors, abhängen, sind direkte Vergleiche der Katalysatoraktivitäten, über die von verschiedenen Forschungsgruppen berichtet wird, wenig aussagekräftig. Ebenso erhält man oft wenig oder überhaupt keine Informationen über das kinetische Profil oder die Lebenszeit des Katalysators.

Die untersuchten Katalysatoren sind grundsätzlich nach ihrer Struktur zu unterscheiden. Es bietet sich eine Unterscheidung nach der Funktionalisierung der Seitenarme an. Zirconiumkomplexe mit Liganden des Typs I (vgl. Kapitel 2.1, Seite 14) tragen zusätzliche Stickstoffdonoren in den Seitenarmen. Ihre Liganden sind tetradentat. Neben der Gruppe der Zirconiumkomplexe des Typs I wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit Zirconiumkomplexe mit bidentaten Liganden des Typs II hergestellt (Kapitel 4.5). Zu den Zirconiumverbindungen des Typs II gehört der aktivste der untersuchten Katalysatoren. Die Verbindung **52** besitzt bei 80 °C eine Aktivität von $81 \text{ g mmol}^{-1} \text{ bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$ und kommt damit dem Bereich sehr nahe, in dem man von einer hohen Aktivität spricht. Tabelle 5.2 gibt Auskunft über die Bewertung der Katalysatoraktivität.^[1]

Tabelle 5.1. Übersicht der Katalysatoraktivitäten bezüglich der Ethenpolymerisation.

Katalysator	Temperatur [°C]	Druck [bar]	m(Kat) [mg]	n(Kat) [mmol]	Ausbeute [g]	Aktivität [g (mmol bar h) ⁻¹]
44	25	2	20	0.046	0.420	4.6
44	80	2	21	0.048	1.977	20.6
45	25	2	17	0.038	0.402	5.4
45	80	2	15	0.033	0.940	14.2
47	25	2	14	0.033	0.444	6.7
47	80	2	15	0.035	0.700	9.9
48	25	2	16	0.028	0.420	7.4
48	80	2	14	0.025	0.430	8.6
52	25	2	16	0.038	1.640	21.3
52	80	2	17	0.041	6.625	81.0
44	60	2	12	0.027	1.697	31.0
44	90	2	34	0.078	2.544	16.4
44	32	40	16	0.036	9.748	6.7

Tabelle 5.2. Einstufung der Effizienz eines Katalysators bezüglich seiner Aktivität.

Einstufung	Aktivität [g mmol ⁻¹ h ⁻¹ bar ⁻¹]
sehr niedrig	< 1
niedrig	1 – 10
mäßig	10 – 100
hoch	100 – 1000
sehr hoch	> 1000

Die Strukturen der Typ-I-Katalysatoren unterscheiden sich recht stark voneinander. Zu diesen Zirconiumkomplexen gehören diejenigen mit Dimethylamin-Gruppen (Kapitel 4.3) und diejenigen mit Alkylphenylamin-Gruppen (Kapitel 4.4) in den Seitenarmen. Letztere haben eine Geometrie, die einem doppelt überkappten Tetraeder gleicht und weisen einen sehr großen Cl-Zr-Cl-Winkel (140.8° bis 143.5°) auf. Für 25 °C findet man eine höhere Aktivität bei diesen Katalysatoren als bei solchen mit kleineren Cl-Zr-Cl-Winkeln. Möglicherweise führt dieser größere Winkel zu einer erhöhten Aktivität der betreffenden Katalysatoren. Für diese Vermutung spricht, dass die Verbindung **47**, das unsymmetrische Analogon zu **46** (trigonales Prisma mit einem Cl-Zr-Cl-Winkel von 124.36(15)°), in diesem Temperaturbereich eine geringere Aktivität aufweist und die oktaedrisch gebauten Katalysatoren mit Cl-Zr-Cl-Winkel von 101.3° bis 105.9° demgegenüber eine weiter erniedrigte Aktivität haben.

Bei 80 °C kehrt sich das Verhältnis um. Die Zirconiumkomplexe mit oktaedrischer Geometrie zeigen eine wesentlich höhere Aktivität (165 % bis 240 %) als diejenigen mit einem zweifach überkappten tetraedrischen Zirconiumzentrum. Die Aktivität der trigonal prismatisch gebauten Katalysatoren entspricht zu 115 % derjenigen von Katalysatoren mit doppelt überkappter tetraedrischer Geometrie. Jedoch kann die Koordinationsgeometrie am Zirconiumatom nicht der einzig bestimmende Faktor der Höhe der Katalysatoraktivität sein. So hat Lappert von N₄ZrCl₂-Komplexen berichtet, die nicht aktiv bezüglich der Ethenpolymerisation sind.^[109] Der einzige Komplex, den er mit Molekülstruktur vorgestellt

hat, besitzt ebenfalls eine oktaedrische Geometrie und die Chloratome befinden sich in *cis*-Stellung zueinander. Die Eigenschaften eines N_4ZrCl_2 -Komplexes, die eine Polymerisation begünstigen, sind speziellerer Natur und lassen sich nicht allein mit Hilfe der Geometrie erklären.

Die unterschiedlich starke Abhängigkeit der Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren von der Temperatur, die schon bei der Betrachtung der Geometrie der Zirconiumzentren aufgefallen ist, beobachtet man auch bei zwei weiteren Kriterien der Typ-I-Katalysatoren. Bei diesen Merkmalen der Typ-I-Katalysatoren tritt ebenfalls eine Umkehr der Aktivitätsverhältnisse bei Temperaturerhöhung ein. So haben die Zirconiumkomplexe mit einer C_3 -Brücke zwischen dem Amin- und Amidstickstoffatomen eines Seitenarms bei 25 °C eine nur wenig geringere Aktivität als diejenigen mit einer C_2 -Brücke. Wird bei 80 °C polymerisiert, so steigen die Aktivitäten der C_3 -Katalysatoren auf das Doppelte bis Dreifache der Aktivitäten der C_2 -Katalysatoren an. Betrachtet man weiterhin zum einen Zirconiumkomplexe mit Dimethylamin-Gruppen an den Seitenarmen und demgegenüber solche mit Alkylphenylamin-Gruppen, so findet man bei niedriger Polymerisationstemperatur bei den Erstgenannten eine geringere Aktivität, bei hoher Polymerisationstemperatur hingegen eine höhere Aktivität als bei den Letztgenannten.

Um es an Zahlen festzumachen: Der Katalysator **44**, der eine C_3 -Brücke und eine Dimethylamin-Gruppe besitzt, erfährt bei einer Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 25 °C auf 80 °C eine Aktivitätssteigerung auf 448 %. Dagegen tritt unter den gleichen Bedingungen bei dem Komplex **48**, der eine C_2 -Brücke und eine Ethylphenylamin-Gruppe besitzt, eine Aktivitätssteigerung um lediglich 16 % ein. Jedoch ist die Aktivitätssteigerung im Zuge einer Temperaturerhöhung bei den Katalysatoren mit C_2 -Brücke nicht grundsätzlich geringer als bei denjenigen mit C_3 -Brücke. Es lässt sich lediglich ein Trend zu einer eher geringeren oder eher hohen Steigerungsrate der Aktivität bei Katalysatoren mit C_2 - (116 % bis 300 %) bzw. C_3 -Brücke (263 % bis 448 %) erkennen. Die Katalysatoren mit Dimethylamin-Gruppen weisen stets eine höhere Steigerungsrate der Aktivität bei einer Temperaturerhöhung von 25 °C auf 80 °C auf als der untersuchte Katalysator mit Alkylphenylamin-Gruppen.

Festzuhalten ist, dass die Aktivität mit der Temperatur mehr oder weniger stark differiert. Die Problematik wird an einer weiteren Untersuchungsreihe deutlich, die speziell mit dem Katalysator **44** durchgeführt wurden. In der Abbildung 5.1 ist eine graphische Darstellung der Aktivität in Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur aufgeführt. Schon geringe Temperaturveränderungen lassen die Aktivität eines einzelnen Katalysators stark variieren.

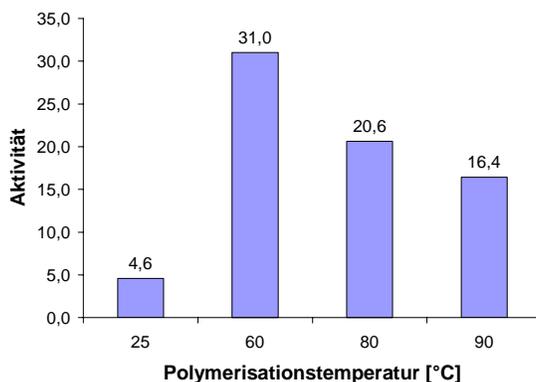


Abb. 5.1. Graphische Darstellung der Aktivität des Katalysators **44** in Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur.

5.1.2. Analytik der Polymere

Man unterscheidet zwischen Polyethylen niedriger Dichte (um $0,92 \text{ g cm}^{-3}$, LDPE: low-density-polyethylene) und hoher Dichte (um $0,96 \text{ g cm}^{-3}$, HDPE: high-density-polyethylene).^[110] Ursache dieser verschiedenen physikalischen Eigenschaften sind je nach Polymerisationsbedingungen unterschiedliche Strukturen der Makromoleküle. Lineares Polyethylen (zum Beispiel HDPE) wird nach dem Niederdruckverfahren hergestellt. Dieser Polymertyp besitzt einen Schmelzpunkt von $120 \text{ °C} - 135 \text{ °C}$.

Die Analytik der hergestellten Polymere fand mit Hilfe von ^1H - und ^{13}C -Hochtemperatur-NMR-Spektroskopie sowie DSC statt. Anhand einer Auftragung des Wärmeflusses gegen die Temperatur wurden die Schmelzpunkte der Polymere ermittelt. Sie werden durch einen negativen Wärmefluss (endotherme Phasenumwandlung) angezeigt und befanden sich mit

Werten zwischen 122.5 °C und 127.7 °C ausschließlich in dem für HDPE typischen Bereich.

In HDPE ist die Anzahl an Kurzkettenverzweigungen äußerst gering. Im Gegensatz zu Monomeren, die über mehrere funktionelle Gruppen verfügen und daher zum Teil auch noch nach der eigentlichen Polymerisation durch C-C-Verknüpfungen verzweigen können, entstehen Verzweigungen beim Polyethylen nur durch selten auftretende, nicht reproduzierbare Fehlschritte während der Polymerisation. Die NMR-Daten der Polymere sprechen wie die ermittelten Schmelzpunkte für lineare, unverzweigte Polymere.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit konnten eine Reihe neuartiger Aluminium- und Zirconiumkomplexe auf der Basis von N,N'-donorfunktionalisiertem *o*-Phenylendiamin und 4-Methyl-*o*-phenylendiamin sowie von sterisch anspruchsvollen *o*-Phenylendiaminderivaten dargestellt werden. Diese wurden mit analytischen und spektroskopischen Methoden vollständig charakterisiert. In zehn Fällen gelang es darüber hinaus, Einkristalle zu erhalten, die röntgenographisch untersucht werden konnten. Die Molekülstrukturen der Aluminiumkomplexe **35**, **36**, **37** und **38** sowie der Zirconiumkomplexe **44**, **45**, **46**, **48** und **49** konnten gelöst werden.

Die Abbildung 6.1 gibt eine Übersicht über sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Liganden (**16** bis **26** sowie **29**, **30**, **32** und **34**), bi- und tetradentate Derivate des *o*-Phenylendiamins. Durch eine neuartige Syntheseroute gelang es erstmalig, *o*-Phenylendiamin-Liganden mit Phenylamin-Gruppen in den Seitenarmen zu synthetisieren.

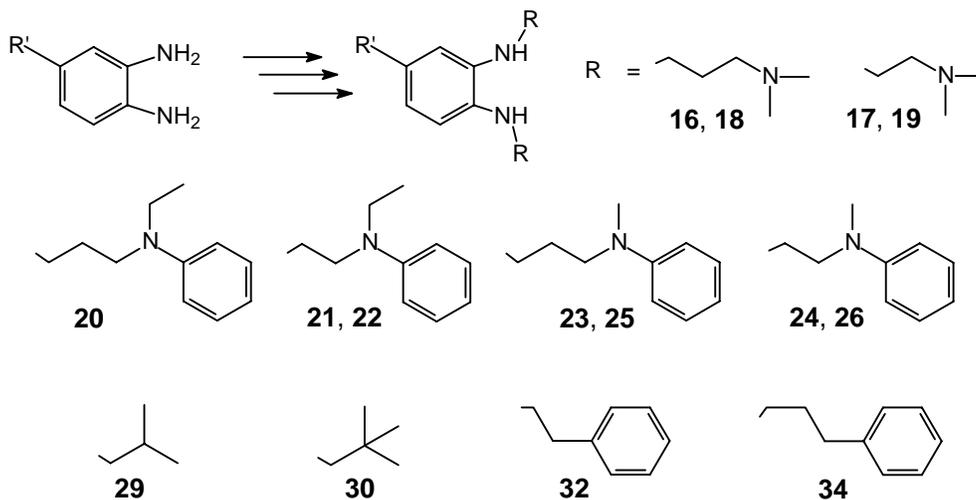


Abb. 6.1. Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Liganden. R' = H für **16**, **17**, **21**, **23**, **24**, **29** bis **34**, R' = CH₃ für **18**, **19**, **22**, **25** und **26**.

Die chelatisierenden Liganden erlauben durch die gewählte Ligandentopologie, gezielt Einfluss auf die Struktur, die Stabilität und katalytische Reaktivität der entsprechenden Komplexe zu nehmen. Zudem haben diese Liganden den Vorteil, dass es auf Grund ihres starren Phenylrings zu einer lediglich geringen strukturellen Umorientierung des Liganden bei der Koordination an das Metallzentrum kommt. Die damit verbundene sterische Spannungsenergie wird infolgedessen minimiert, was sich positiv auf die Stabilität des Komplexes auswirkt. Durch Variation des sterischen Anspruchs der Ligandenseitenarme und/oder durch Koordination zusätzlicher Amingruppen der Seitenarme kann die katalytische Reaktivität der Komplexe gesteuert werden.

Es gelang, die *o*-Phenylendiamin-Derivate mit den für die Olefin-Katalyse geeigneten Metallen Aluminium (als AlR_3 , R = Methyl, Ethyl oder Chlor) und Zirconium (als ZrCl_4) umzusetzen. Aluminium und Zirconium wurden als Zentralatome zur Darstellung von Komplexen gewählt, um dem allgemeinen und maßgeblichen Ziel der Industrie nach preiswerten Katalysatoren für die Olefinpolymerisation entgegenzukommen, die gering oder nicht-toxische Metalle enthalten sollen.

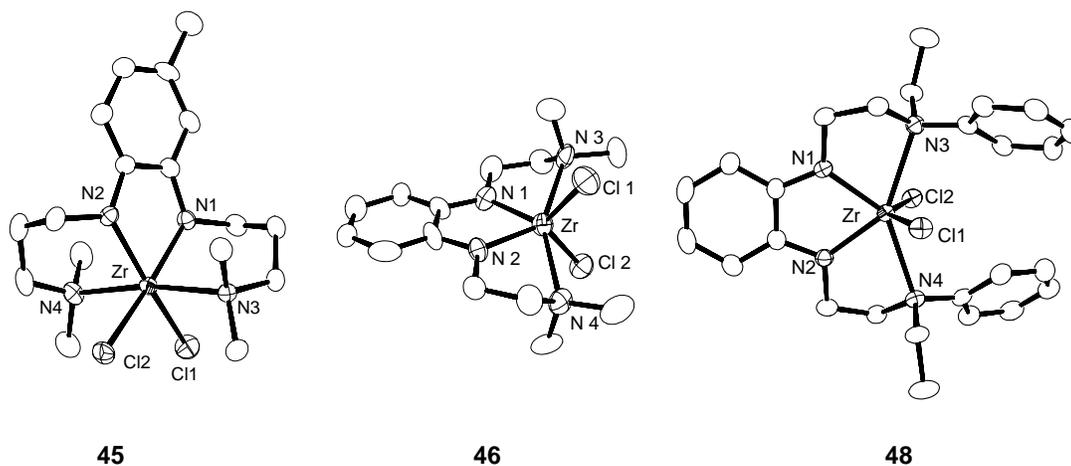


Abb. 6.2. Beispiele für verschiedene Geometrien am Zirconiumzentralatom: **45** ist oktaedrisch, **46** trigonal-prismatisch und **48** als doppelt überkappter Tetraeder angeordnet.

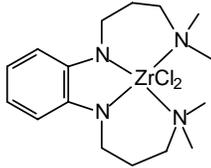
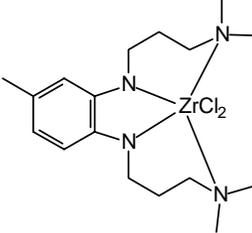
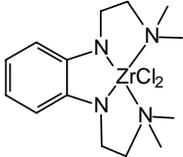
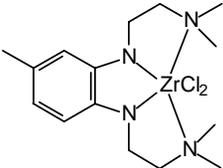
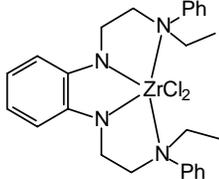
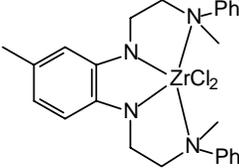
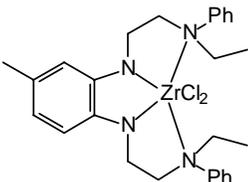
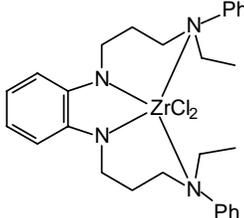
Trotz des ähnlichen Strukturelements der Liganden erhielt man sowohl für die Aluminium- als auch für die Zirconiumkomplexe eine Vielzahl von Molekülgeometrien unterschiedlicher Bauart. Die Zirconiumkomplexe bilden am Zentralatom unterschiedliche Geometrien aus. Die bei Zirconiumkomplexen wegen des Jahn-Teller-Effekts zweiter Ordnung elektronisch bevorzugte Form des trigonalen Prismas (**46**) als Koordinationsgeometrie wurde dabei nicht immer gefunden. Oft erzwang der Ligand die Struktur eines Oktaeders (**44**, **45**) oder eines doppelt überkappten Tetraeders (**48**, **49**). In der Abbildung 6.2 sind drei Beispiele für die verschiedenen Molekülstrukturen dargestellt.

Das Koordinationspolyeder des Zentralatoms weist in Abhängigkeit der gewählten Ligandseitenarme Regelmäßigkeiten auf. Die Zirconiumkomplexe, deren Seitenarme eine Propylamingruppe tragen, haben im Kristall eine oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Zirconiumatom. Ist eine Ethylamingruppe vorhanden, findet man ein Prisma für den Fall von Dimethylamin als Koordinationsgruppe des Seitenarms und einen doppelt überkappten Tetraeder für den Fall, dass eine Phenylgruppe an das koordinierende Stickstoffatom gebunden ist.

Die Bindungen der beiden Aminstickstoffatome an das Zirconiumatom bestehen nicht nur im festen Zustand (Abb. 6.2). In den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren findet man ebenso eindeutige Hinweise der Koordination an das Zentralatom. Durch diese Koordination wird eine Inversion des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom verhindert, wodurch die benachbarten Methylenprotonen ihre chemische Äquivalenz verlieren. Im ^1H -NMR-Spektrum der Phenylgruppen tragenden Stickstoffatome macht sich dies besonders in den Signalen der α -ständigen Methylenprotonen – bei 4.5 ppm und bei 3.5 ppm – bemerkbar.

Da die ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten der jeweiligen Zirconiumkomplexe zeigen, dass die Molekülstruktur des Festkörpers in Lösung erhalten bleibt, ist es nun möglich, mit Hilfe der Ligandentopologie eine Voraussage über die Molekülstruktur von Zirconiumkomplexen zu machen, die nicht kristallin vorliegen. In Tabelle 6.1 sind die Zirconiumkomplexe dargestellt, die sich nach diesem Schema einordnen lassen. Die Komplexe **52** – **54** tragen keine Amingruppe in den Seitenarmen und lassen sich somit dem Schema nicht zuordnen.

Tabelle 6.1. Gefundene (fett markiert) und vorausgesagte Molekülstrukturen der im Rahmen der vorliegenden Arbeit dargestellten Zirconiumkomplexe.

 <p>44</p>	<p>Oktaeder</p>	 <p>45</p>	<p>Oktaeder</p>
 <p>46</p>	<p>trigonales Prisma</p>	 <p>47</p>	<p>trigonales Prisma</p>
 <p>48</p>	<p>überkappter Tetraeder</p>	 <p>49</p>	<p>überkappter Tetraeder</p>
 <p>50</p>	<p>überkappter Tetraeder</p>	 <p>51</p>	<p>Oktaeder</p>

Um die Zirconiumkomplexe auf ihre katalytische Aktivität hin zu überprüfen, wurden sie bei unterschiedlichen Temperaturen (25 °C und 80 °C) in Olefinpolymerisationen als Katalysatoren eingesetzt. Tatsächlich weisen alle getesteten Komplexe, sowohl die tetradentaten als auch die bidentaten, eine katalytische C-C-Aktivität auf.

Die Aktivität der tetradentaten Katalysatoren differiert in unterschiedlicher Weise mit der Temperatur. Komplexe mit C₃-Brücken steigern ihre Aktivität bezüglich der Ethenpolymerisation bei einer Temperaturerhöhung um das 2.6- bis 4.5fache. Die

Aktivitätssteigerung bei Komplexe mit C₂-Brücken beträgt das 1.2- bis 3fache. Dies hat zur Folge, dass sich die Reihenfolge vom wenig aktiven zum aktivsten Katalysator bei Temperaturerhöhung umkehrt. Eine Aussage über die Korrelation zwischen dem Maß der Aktivität und der Struktur der Komplexe kann deshalb nicht gemacht werden. Hier ist noch Forschungspotential vorhanden, das sich viel stärker auf Untersuchungsreihen zu den Polymerisationsbedingungen (zum Beispiel Variation von Temperatur, Druck, Konzentration des Katalysators und Reaktionszeit) konzentriert.

Durch die Ligandenwahl – weg von den durch viele Patente geschützte Cyclopentadienylliganden – wurde bereits ein entscheidender Schritt zur Katalysatoroptimierung geleistet. So liegt die Verbindung Trichloro-(N,N'-diisobutyl-1,2-benzoldiamido-N,N')-zirconium **52** (Abb. 6.3) mit einer Aktivität von 81 g mmol⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹ bei 80 °C schon nahe dem Bereich, in dem man von einer hohen Aktivität spricht.

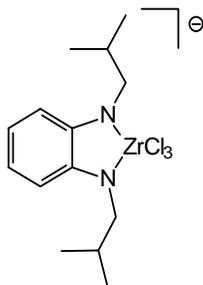


Abb. 6.3. Das Trichloro-(N,N'-diisobutyl-1,2-benzoldiamido-N,N')zirconium-Anion **52**.

Ebenso wie die Zirconiumverbindungen zeigen die Aluminiumkomplexe eine Reihe in ihrer Verschiedenheit äußerst interessanter Strukturen. So besitzt zum Beispiel die Verbindung **37** mit 74.42(14)° den kleinsten in der Literatur bekannten N-Al-N-Winkel. Zwei der gefundenen Strukturtypen sind in der Abbildung 6.4 an Beispielen dargestellt.

Die Koordinationsgeometrie des Aluminiumzentralatoms ist in den Komplexen stets tetraedrisch. Es bilden sich unter anderem zweikernige Komplexe aus, in dem die zwei Amidstickstoffatome des Liganden die beiden Aluminiumatome verbrücken. Hierbei

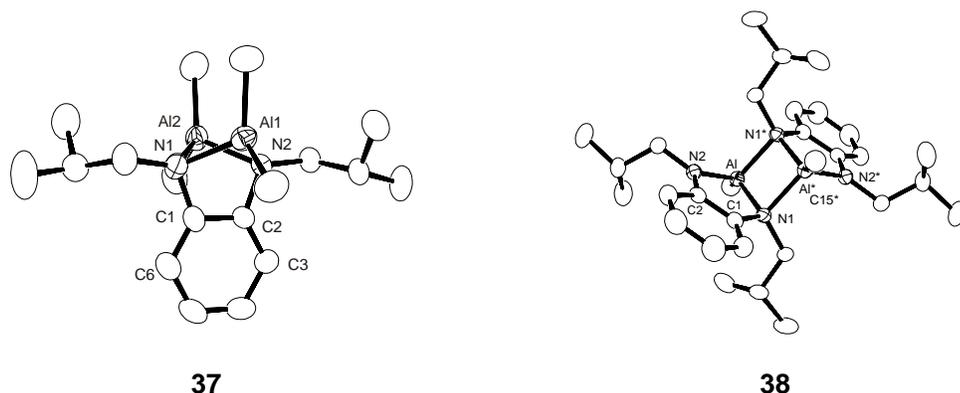


Abb. 6.4. Auswahl von Molekülstrukturen der dargestellten Aluminiumverbindungen **37** und **38**.

entsteht ein N-Al-N-Al-Ring, der in der Schmetterlingsform vorliegt. Diese Molekülstruktur wurde für die Verbindungen **35**, **36** und **37** gefunden. Die dimere Verbindung **38** kristallisiert ebenfalls mit zwei Aluminiumatomen pro Molekül. Jedoch ist das Metall-Ligand-Verhältnis hier 1:1. Jeweils ein Amidstickstoffatom eines Liganden verbrückt die beiden Aluminiumatome. Das andere koordiniert an nur ein Aluminiumatom. Der entstandene N-Al-N-Al-Ring ist planar und steht senkrecht zu den parallelen Ebenen, in denen die *o*-Phenylendiamingrundgerüste der beiden Liganden liegen. Ein weiterer Strukturtyp ist ein einkerniger Komplex, den das Kation **39** zeigt. Ein Aluminiumatom wird von den beiden Stickstoffatomen des Liganden koordiniert. Eine katalytische Aktivität konnte bei keiner der Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Struktur der Aluminiumkomplexe (zweikerniges Monomer oder Dimer) lässt sich durch die Stöchiometrie der Edukte steuern. So erhielt man die Komplexe **35** bis **37** bei einem Liganden/Metall-Verhältnis von 1 : 2, den Komplex **38** mit einem Überschuss an Ligand bei einem verwendeten Verhältnis von 1.7 : 1. Kationen, wie der Komplex **39**, werden nur erhalten, wenn man Aluminiumchlorid als Aluminiumausgangsverbindung einsetzt. Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Komplexstruktur gibt es bei der Verwendung von Liganden mit zusätzlichen Stickstoffatomen in den Seitenarmen. Wählt man die weniger sterisch anspruchsvolle Ethylenbrücke, erhält man monomere, zweikernige Aluminiumkomplexe entsprechend der Verbindung **37** (Abb. 6.4), in

Liganden mit einer Propylengruppe koordiniert nur eins der Amidstickstoffatome an zwei Aluminiumatome. Die Wahl dieses Liganden führt zu dimeren, zweikernigen Komplexen entsprechend der Verbindung **38**.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Synthesen ergaben eine Reihe neuer Liganden. Diese ließen sich zu einer variationsreichen Palette mit drei Strukturtypen neuartiger Aluminiumverbindungen umsetzen, deren Struktur sich durch die gewählten Reaktionsbedingungen bzw. die Ligandenwahl steuern lässt. Weiterhin wurden Zirconiumkomplexe mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien am Zentralatom dargestellt. Auf Grund vergleichender Untersuchungen können erste Voraussagen der Geometrie am Zirconiumzentralatom anhand der Ligandentopologie gemacht werden. Die untersuchten Zirconiumkomplexe erwiesen sich ohne Ausnahme als katalytisch aktiv in der Olefinpolymerisation und besitzen teilweise erstaunlich hohe Aktivitäten.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Angaben

7.1.1. Messtechnik

Für die analytischen Daten wurden folgende Messgeräte verwendet:

Elementaranalyse	Vario EL III CHNS
Massenspektroskopie	Varian Mat 212 (EI), DANI 8521/Finnigan MAT IDT 800 (GC-MS)
Kernresonanzspektroskopie	Bruker AC 200 und Varian Unity plus 600
Röntgenstrukturanalyse	Nonius MACH3, Generator FR591 Nonius Kappa CCD, Generator FR591
Wärmeflussmessung	DuPont DSC 2910

7.1.2. Arbeitstechnik

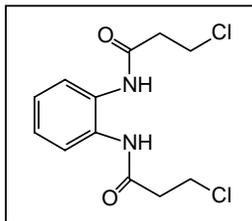
Soweit nicht anders angegeben, sind alle Versuche unter Argonschutzatmosphäre und mit den üblichen Schlenk-Techniken in ausgeheizten Glasgeräten durchgeführt worden. Das verwendete Argon wurde zur Reinigung über BASF-Cu-Mischoxid-Katalysator R3-11 bei 115 °C geleitet und mit P₄O₁₀ getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Literaturvorschrift gereinigt und getrocknet.^[111] Für metallorganische Kristallisationsansätze – insbesondere zur Züchtung von Einkristallen – sind ebenfalls absolutierte Lösungsmittel verwendet worden.

7.1.3. Chemikalien

Die zur Kernresonanzspektroskopie verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma Aldrich bezogen. Alle übrigen verwendeten Chemikalien sind von den Firmen Alfa, Acros, Aldrich, Fluka, Merck, Riedel-de Haen und Strem sowie aus der Materialausgabe des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie der WWU Münster bezogen worden.

7.2. Darstellung der Liganden

3-Chloro-N-[2-(3-chloropropionylamino)phenyl]propanamid (1)



9.06 g (83.8 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 20 ml (26.6 g, 209.5 mmol) 3-Chlorpropionsäurechlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt zur vollständigen Reaktion vier Tage. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 % d. Th.

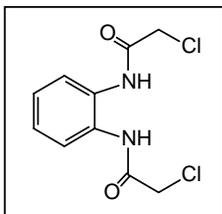
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 9.41$ (s, 2H, NH), 7.55 (m, 2H, ArH), 7.17 (m, 2H, ArH), 3.89 (t, 4H, CH_2), 2.85 (t, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 168.7$ (CO), 130.6 (*i*-ArC), 125.3 (ArC), 125.2 (ArC), 41.0 (CH_2), 39.7 (CH_2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 288 (32.02) [M^+], 135 (100) [$(\text{PhN}_2\text{H}_2\text{CO})^+$].

CHN-Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ M: 289.1608

	%C	%H	%N
berechnet:	49.84	4.88	9.69
gemessen:	49.29	4.94	9.103

2-Chloro-N-[2-(2-chloroacetylamino)phenyl]ethanamid (2)

10.86 g (100.44 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei -15 °C werden 20 ml (28.36 g, 251.1 mmol) Chloracetylchlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt zur vollständigen Reaktion vier Tage. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 91 % d. Th.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9.73 (s, 2H, NH), 7.54 (m, 2H, ArH), 7.22 (m, 2H, ArH), 4.32 (t, 4H, CH₂).

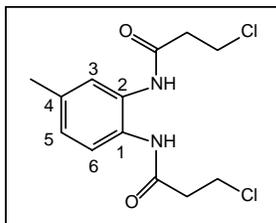
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 165.0 (CO), 130.2 (*i*-ArC), 125.5 (*m*-ArC), 124.9 (*o*-ArC), 43.0 (CH₂).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 260 (24.05) [M⁺], 211 (59.85) [(M - CH₂Cl)⁺], 135 (100) [(PhN₂H₂CO)⁺].

CHN-Analyse: C₁₀H₁₀Cl₂N₂O₂ M: 261.1072

	%C	%H	%N
berechnet:	46.00	3.86	10.72
gemessen:	45.86	3.87	10.66

3-Chloro-N-[2-(3-chloropropionylamino)-4-methylphenyl]propanamid (3)



10.18 g (83.3 mmol) 4-Methyl-*o*-phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei -15 °C werden 20 ml (26.4 g, 208.2 mmol) 3-Chlorpropionsäurechlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt vier Tage. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der

Feststoff in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 % d. Th.

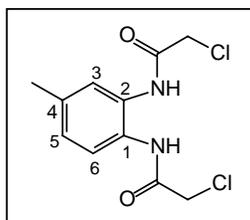
¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ = 9.38 (s, 2H, NH), 7.40 (dd, 1H, ArH6, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz), 7.39 (sh, 1H, ArH3), 6.98 (dd, 1H, ArH5, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz), 3.89 (t, 4H, CH₂Cl), 2.85 (t, 4H, CH₂CO), 2.28 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO): δ = 170.0 (CO), 168.2 (CO), 168.18 (CO), 134.4 (ArC), 130.2 (ArC), 127.6 (ArC), 125.6 (ArC), 125.0 (ArC), 124.8 (ArC), 40.7 (CH₂), 38.9 (CH₂), 38.6 (CH₂), 20.5 (CH₃).

CHN-Analyse: C₁₃H₁₆Cl₂N₂O₂ M: 303.1876

	%C	%H	%N
berechnet:	51.50	5.32	9.24
gemessen:	50.94	5.53	8.61

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 303 (5.10) [M⁺], 302 (35.51) [(M - H)⁺], 266 (40.58) [(M - HCl)⁺], 230 (15.18) [(M - 2HCl)⁺], 212 (50.41) [(M - OC(CH₂)₂Cl)⁺], 159 (100) [(2-Ethyl-5-methyl-1(3)*H*-benzimidazol)⁺], 121 (88.72) [(M - 2 *m/z* 93)⁺], 93 (41.19) [(OC(CH₂)₂Cl)⁺].

2-Chloro-N-[2-(2-chloroacetylamino)-4-methylphenyl]ethanamid (4)

12.28 g (100.5 mmol) 4-Methyl-*o*-phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 20 ml (28.38 g, 251.3 mmol) Chloracetylchlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt zur vollständigen Reaktion vier Tage. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 % d. Th.

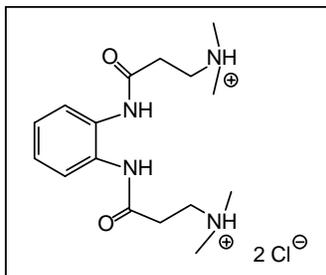
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 9.65$ (s, 2H, NH), 7.39 (d, 1H, ArH6, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz), 7.36 (sh, 1H, ArH3), 7.03 (dd, 1H, ArH5, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz), 4.31 (s, 4H, CH₂), 2.28 (s, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 165.2$ (CO), 135.2 (ArC), 130.1 (ArC), 127.6 (ArC), 126.3 (ArC), 125.3 (ArC), 125.1 (ArC), 43.0 (CH₂), 20.6 (CH₃).

CHN-Analyse: C₁₁H₁₂Cl₂N₂O₂ M: 275.134

	%C	%H	%N
berechnet:	48.02	4.396	10,18
gemessen:	47.73	4.16	9.77

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 274 (31.86) [(M - H)⁺], 225 (39.49) [(M - CH₂Cl)⁺], 149 (100) [(M - 2CH₂Cl)⁺].

3-Dimethylamino-N-[2-(3-(dimethylamino)propionylamino)phenyl]-**propanamid (5)**

6.12 g (20 mmol) **1** werden zwei Stunden in einer 40%igen Dimethylaminlösung in Wasser gerührt. Das überschüssige Dimethylamin und Wasser wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit zwei Äquivalenten HCl als braunen, hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute: 89 % d. Th.

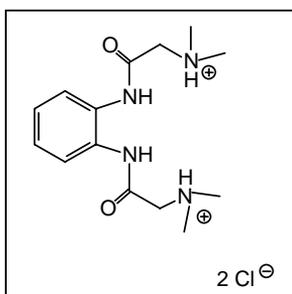
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 10.11 (s, 2H, NH), 9.2 (b, 2H, NH₂⁺), 7.6 (m, 2H, ArH), 7.14 (m, 2H, ArH), 3.21 (t, 4H, COCH₂), 2.90 (t, 4H, CH₂N), 2.66 (s, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 168.7 (CO), 130.1 (*i*-ArC), 124.9 (*m*-ArC), 124.8 (*o*-ArC), 53.1 (CH₂N), 42.8 (COCH₂), 34.0 (CH₃).

CHN-Analyse (+ 2 HCl): C₁₆H₂₆N₄O₂ M: 306.407

	%C	%H	%N
berechnet (+ 2 HCl):	50.66	7.44	14.77
gemessen:	49.26	7.44	15.13

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 306 (2.01) [(M⁺)], 220 (11) [(M - 2(NCH₂CH₃))⁺], 58 (100) [(H₂CNMe₂)⁺].

2-Dimethylamino-N-[2-(2-(dimethylamino)acetylamino)phenyl]ethanamid (6)

5.56 g (20 mmol) **2** werden zwei Stunden in einer 40%igen Dimethylaminlösung in Wasser gerührt. Das überschüssige Dimethylamin und Wasser wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit zwei Äquivalenten HCl als braunen, hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute: 91 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 10.05$ (s, 2H, NH), 9.0 (b, 2H, NH_2^+), 7.57 (m, 2H, ArH), 7.18 (m, 2H, ArH), 3.50 (s, 4H, CH_2), 2.47 (s, 6H, CH_3), 2.42 (s, 6H, N^+CH_3).

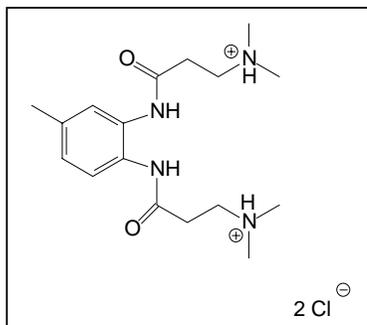
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 167.8$ (CO), 130.2 (*i*-ArC), 125.2 (*m*-ArC), 124.6 (*o*-ArC), 61.6 (N^+CH_3), 44.8 (CH_2), 34.0 (CH_3).

CHN-Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}_2$ M: 278.3534

	%C	%H	%N
berechnet (+ 2 HCl):	47.87	6.89	15.95
gemessen:	47.81	8.02	18.02

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 278 (1.92) [M^+], 220 (2.68) [$(\text{M} - \text{CH}_2\text{NMe}_2)^+$], 135 (100) [$(\text{PhN}_2\text{H}_2\text{CO})^+$].

3-Dimethylamino-N-[2-(3-(dimethylamino)propionylamino)-4-methylphenyl]-propanamid (7)



6.06 g (20 mmol) **3** werden zwei Stunden in einer 40%igen Dimethylaminlösung in Wasser gerührt. Das überschüssige Dimethylamin und Wasser wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit zwei Äquivalenten HCl als braunen, hygroskopischen Feststoff. Ausbeute: 95 % d. Th.

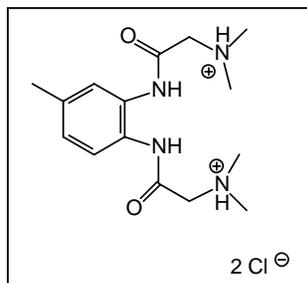
$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 10.27$ (s, 2H, NH), 7.87 (m, 2H, ArH), 7.42 (m, 2H, ArH), 3.81 (d, 4H, COCH_2), 2.93 (s, 4H, NCH_2), 2.88 (s, 6H, NCH_3), 2.87 (s, 6H, NCH_3), 2.71 (s, 3H, ArCH_3).

CHN-Analyse: C₁₇H₂₈N₄O₂ M: 320.4338

	%C	%H	%N
berechnet:	51.91	7.69	14.24 (mit 2 eq. HCl)
gemessen:	51.28	7.95	14.76

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 320 (10.95) [(M⁺)], 275 (8.41) [(M – HNMe₂)⁺], 230 (8.07) [(M – 2HNMe₂)⁺], 176 (12.74) [(m/z = 230 – C(O)(CH₂)₂)⁺], 58 (100) [(H₂CNMe₂)⁺].

2-Dimethylamino-N-[2-(2-(dimethylamino)acetyl)amino]phenylethanamid (8)



5.50 g (20 mmol) **4** werden zwei Stunden in einer 40%igen Dimethylaminlösung in Wasser gerührt. Das überschüssige Dimethylamin und Wasser wird im Hochvakuum entfernt. Man erhält das Produkt mit zwei Äquivalenten HCl als braunen, hygroskopischen Feststoff.

Ausbeute: 81 % d. Th.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9.96 (s, 2H, NH), 9.2 (b, 2H, NH₂⁺), 7.56 (m, 2H, ArH₃ und ArH₆), 7.11 (m, 1H, ArH₅), 3.49 (s, 2H, CH₂), 3.47 (s, 2H, CH₂), 2.62 (s, 6H, NCH₃), 2.56 (s, 3H, NCH₃), 2.55 (s, 3H, NCH₃), 2.40 (s, 3H, ArCH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 167.62 (CO), 167.57 (CO), 134.6 (ArC₄), 130.2 (ArC₁ oder ArC₂), 127.5 (ArC₁ oder ArC₂), 125.7 (ArC₅), 124.7 (ArC₃), 124.6 (ArC₆), 61.8 (CH₂), 61.6 (CH₂), 44.9 (NCH₃), 34.0 (NCH₃), 20.6 (ArCH₃).

H,H-COSY (DMSO-d₆, 100.63 MHz, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7.56 (ArH₃ und ArH₆) / 7.11 (ArH₅), 7.56 (ArH₃ und ArH₆) / 2.40 (ArCH₃), 7.11 (ArH₅) / 2.40 (ArCH₃), 3.49 (CH₂) / 2.62 (NCH₃), 3.49 (CH₂) / 2.56 (NCH₃), 3.49 (CH₂) / 2.55 (NCH₃), 3.47 (CH₂) / 2.62 (NCH₃), 3.47 (CH₂) / 2.56 (NCH₃), 3.47 (CH₂) / 2.55 (NCH₃).

HMQC (DMSO-d₆, 400.14 MHz, 100.63 MHz, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7.56 (ArH3) / 124.7 (ArC3), 7.56 (ArH6) / 124.6 (ArC6), 7.11 (ArH5) / 125.7 (ArC5), 3.49 (CH₂) und 3.47 (CH₂) / 61.8 (CH₂) und 61.6 (CH₂), 2.62 (NCH₃) / 34.0 (NCH₃), 2.56 (NCH₃) / 44.9 (NCH₃), 2.55 (NCH₃) / 44.9 (NCH₃), 2.40 (ArCH₃) / 20.6 (ArCH₃).

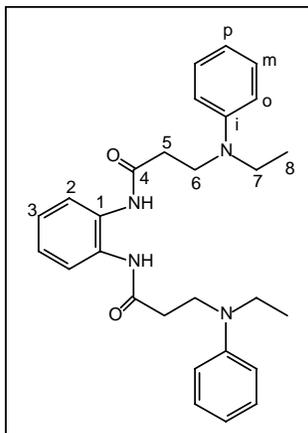
HMBC (DMSO-d₆, 400.14 MHz, 100.63 MHz, 298 K): δ (¹H) / δ (¹³C) = 7.56 (ArH3 und ArH6) / 134.6 (ArC4), 7.56 (ArH3 und ArH6) / 130.2 (ArC1 oder ArC2), 7.56 (ArH3 und ArH6) / 127.5 (ArC1 oder ArC2), 7.56 (ArH3 und ArH6) / 125.7 (ArC5), 7.56 (ArH3 und ArH6) / 20.6 (PhCH₃), 7.11 (ArH5) / 127.5 (ArC1 oder ArC2), 7.11 (ArH5) / 124.7 (ArC3), 7.11 (ArH5) / 124.6 (ArC6), 3.49 (CH₂) / 167.62 (CO), 3.49 (CH₂) / 167.57 (CO), 3.49 (CH₂) / 44.9 (NCH₃), 3.47 (CH₂) / 167.62 (CO), 3.47 (CH₂) / 167.57 (CO), 3.47 (CH₂) / 44.9 (NCH₃), 2.62 (NCH₃) / 34.0 (NCH₃), 2.56 (NCH₃) / 61.8 (CH₂), 2.56 (NCH₃) / 61.6 (CH₂), 2.56 (NCH₃) / 44.9 (NCH₃), 2.55 (NCH₃) / 61.8 (CH₂), 2.55 (NCH₃) / 61.6 (CH₂), 2.55 (NCH₃) / 44.9 (NCH₃), 2.40 (ArCH₃) / 134.6 (ArC4), 2.40 (ArCH₃) / 125.7 (ArC5).

CHN-Analyse: C₁₅H₂₄N₄O₂ M: 292.3802

	%C	%H	%N
berechnet:	49.32	7.17	15.34 (mit 2 eq. HCl)
gemessen:	48.97	8.83	17.24

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 292 (20.88) [(M⁺)], 234 (27.95) [(M⁺ - H₂CNMe₂)], 58 (100) [(H₂CNMe₂)⁺].

3-Ethylphenylamino-N-[2-(3-(ethylphenylamino)propionylamino)phenyl]-



propanamid (9)

8.7 g (30.1 mmol) **1** werden mit 20 ml (19.3 g, 159 mmol) N-Ethylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam dazutropft, auf pH

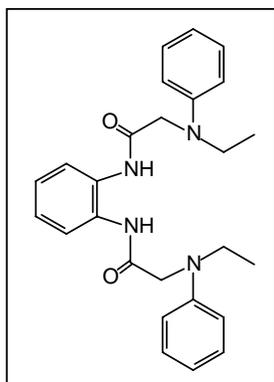
11. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 75 % d. Th.

¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 9.49 (s, 2H, NH), 7.56 (m, 2H, ArH₂), 7.13 (m, 6H, *m*-ArH, ArH₃), 6.72 (m, 2H, *p*-ArH), 6.60 (m, 4H, *o*-ArH), 3.62 (t, 4H, COCH₂), 3.38 (t, 4H, NCH₂CH₂), 2.62 (q, 4H, CH₃CH₂N), 1.07 (m, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 170.0 (CO), 147.1 (*i*-ArC), 130.4 (ArCI), 129.1 (ArC), 124.9 (ArC₃), 124.7 (ArC₂), 115.4 (ArC), 111.8 (ArC), 46.1 (NCH₂), 44.2 (NCH₂), 34.4 (OCH₂), 12.0 (CH₃).

C₂₈H₃₄N₄O₂ M: 458.6022

2-Ethylphenylamino-N-[2-(2-(ethylphenylamino)acetyl)amino]phenyl]-**ethanamid (10)**

8.0 g (30.1 mmol) **2** werden mit 20 ml (19.3 g, 159 mmol) N-Ethylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in

30 ml Ether langsam dazutropft. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 89 % d. Th.

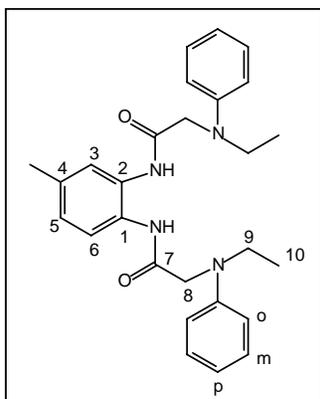
¹H-NMR (DMSO-d₆): δ = 8.85 (s, 2H, NH), 7.23 (m, 5H, ArH), 6.82 (t, 2H, ArH), 6.68 (d, 2H, ArH), 3.55 (s, 4H, CH₂CO), 3.41 (q, 4H, CH₂CH₃), 1.17 (t, 6H, CH₃).

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 169.7 (CO), 147.2 (*i*-ArC), 129.7 (ArCl), 129.4 (ArC), 126.2 (ArC3), 124.8 (ArC2), 117.9 (ArC), 112.9 (ArC), 55.3 (NCH₂), 45.8 (CH₂CO), 11.4 (CH₃).

CHN-Analyse: C₂₆H₃₀N₄O₂ M: 430.5486

	%C	%H	%N
berechnet:	72.53	7.02	13.01
berechnet:	67.80	6.68	13.97 (mit 0.8 eq. HCl, 0.3 eq. Ethylanilin)
gemessen:	67.79	6.77	13.60

2-Ethylphenylamino-N-[2-(2-(ethylphenylamino)acetyl)-4-



methylphenyl]ethanamid (11)

8.4 g (30.1 mmol) **4** werden mit 20 ml (19.3 g, 159 mmol) N-Ethylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam dazutropft. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 86 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.84 (s, 1H, NH), 8.74 (s, 1H, NH), 7.27 (m, 4H, *m*-ArH), 7.13 (m, 2H, ArH₃, ArH₆), 6.94 (dd, 1H, ArH₅), 6.81 (dt, 2H, *p*-ArH), 6.68 (m, 4H, *o*-ArH), 3.56 (s, 2H, COCH₂), 3.53 (s, 2H, COCH₂), 3.41 (dq, 4H, CH₂Me), 2.28 (s, 3H, ArCH₃), 1.17 (dt, 6H, CH₂CH₃).

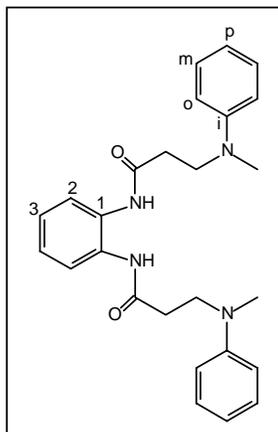
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 169.7 (CO), 169.6 (CO), 147.3 (ArC), 147.2 (ArC), 136.3 (ArC), 129.6 (ArC), 129.4 (ArC), 126.92 (ArC), 126.90 (ArC), 125.0 (ArC), 124.7 (ArC), 117.8 (ArC), 112.8 (ArC), 55.4 (COCH₂), 55.3 (COCH₂), 45.8 (NCH₂), 45.7 (NCH₂), 20.8 (CH₂CH₃), 11.4 (ArCH₃).

CHN-Analyse: C₂₇H₃₂N₄O₂ M: 444.5754

	%C	%H	%N
berechnet:	72.94	7.25	12.60
gemessen:	74.02	7.34	12.01

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 (23.01) $[M^+]$, 310 (16.42) $[(M - CH_2NPhEt)^+]$, 134 (100) $[(H_2CNPhEt)^+]$.

3-Methylphenylamino-N-[2-(3-(methylphenylamino)propionylamino)phenyl]-propanamid (12)



7.4 g (26 mmol) **1** werden mit 15 ml (14.8 g, 138.4 mmol) N-Methylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam dazutropft. Das Produkt

fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 70 % d. Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 8.46 (s, 2H, NH), 7.25 (m, 6H, *m*-ArH, ArH₂), 7.06 (m, 2H, ArH₃), 6.76 (m, 6H, *p*-ArH, *o*-ArH), 3.61 (t, 4H, COCH₂), 2.91 (s, 6H, CH₃), 2.47 (t, 4H, NCH₂).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 171.0 (CO), 148.8 (*i*-ArC), 130.1 (ArC₁), 129.4 (ArC), 126.1(ArC₃), 125.2 (ArC₂), 117.5 (ArC), 113.2 (ArC), 49.4 (NCH₂), 38.7 (NCH₃), 34.2 (COCH₂).

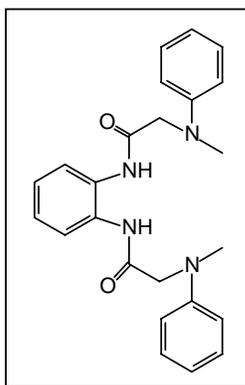
CHN-Analyse: C₂₆H₃₀N₄O₂ M: 430.5486

	%C	%H	%N
berechnet:	72.53	7.02	13.01
gemessen:	71.64	7.21	12.27

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 430 (2.88) [M⁺], 323 (9.42) [(M – NPhMe)⁺], 120 (100) [(CH₂NPhMe)⁺].

MS (MALDI): m/z = 453.03 [(M + Na)⁺], 432.08 [(M + H)⁺].

2-Methylphenylamino-N-[2-(2-(methylphenylamino)acetylamino)phenyl]-



ethanamid (13)

9.3 g (35.5 mmol) **2** werden mit 20 ml (19.8 g, 184.6 mmol) N-Methylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam

dazutropft. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

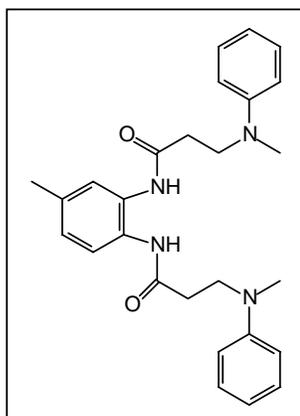
Ausbeute: 82 % d. Th.

¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 169.7 (CO), 148.8 (*i*-ArC), 129.6 (ArC), 129.4 (ArC), 126.3 (ArC), 124.8 (ArC), 118.4 (ArC), 112.8 (ArC), 58.5 (NCH₂), 39.7 (CH₃).

CHN-Analyse: C₂₄H₂₆N₄O₂ M: 402.495

	%C	%H	%N
berechnet:	71.62	6.51	13.92
gemessen:	69.84	6.10	13.68

3-Methylphenylamino-N-[2-(3-(methylphenylamino)propionylamino)-4-methylphenyl]propanamid (14)



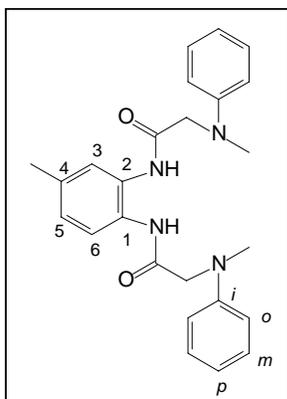
10.8 g (35.5 mmol) **3** werden mit 20 ml (19.8 g, 184.6 mmol) N-Methylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam dazutropft. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 79 % d. Th.

C₂₇H₃₂N₄O₂ M: 444.5754

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 444 (8.92) [M⁺], 337 (24.46) [(M – NPhMe)⁺], 120 (100) [(CH₂NPhMe)⁺].

2-Methylphenylamino-N-[2-(2-(methylphenylamino)acetylamino)-4-



methylphenyl]ethanamid (15)

9.8 g (35.5 mmol) **4** werden mit 20 ml (19.8 g, 184.6 mmol) N-Methylanilin in 90 ml absolutem Toluol 15 Stunden unter Rückfluss auf 110 °C erhitzt. Das kalte Reaktionsgemisch wird erst mit 75 ml 4 N HCl, dann mit 25 ml ausgeschüttelt. Die vereinigten wässrigen Phasen werden mit 50 ml Diethylether gewaschen. Anschließend erhöht man den pH-Wert der eisgekühlten Lösung auf pH 11, indem man 30 ml konzentrierte

Ammoniaklösung in 30 ml Ether langsam dazutropft. Das Produkt fällt verunreinigt als schmutzig weißer Feststoff aus, der abfiltriert wird. Der Feststoff wird in heißem Aceton gelöst. Bei Zugabe von Wasser fällt das Produkt als weißer Feststoff aus, der abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 86 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 8.90 (s, 1H, NH), 8.81 (s, 1H, NH), 7.33 (m, 6H, *m*-ArH, ArH3/6), 6.98 (dd, 1H, ArH5), 6.86 (m, 2H, *p*-ArH), 6.70 (m, 4H, *o*-ArH), 3.60 (s, 6H, NCH₃), 3.00 (d, 2H, CH₂), 2.29 (s, 3H, ArCH₃).

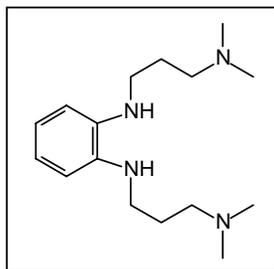
¹³C-NMR (DMSO-d₆): δ = 169.6 (CO), 169.5 (CO), 148.8 (*i*-ArC), 136.4 (ArC2), 134.6 (ArC1), 129.5 (ArC4 oder *m*-ArC), 129.3 (ArC4 oder *m*-ArC), 126.9 (ArC5), 125.0 (ArC3 oder ArC6), 124.6 (ArC3 oder ArC6), 118.3 (*p*-ArC), 112.7 (*o*-ArC), 58.6 (CH₂), 58.4 (CH₂), 39.7 (CH₃), 20.8 (ArCH₃).

CHN-Analyse: C₂₅H₂₈N₄O₂ M: 416.5218

	%C	%H	%N
berechnet:	72.09	6.78	13.45
gemessen:	69.85	6.50	13.29

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 416 (40.66) [M^+], 296 (20.89) [$(M - CH_2NPhMe)^+$], 120 (100) [$(CH_2NPhMe)^+$].

N,N'-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-o-phenylendiamin (16)



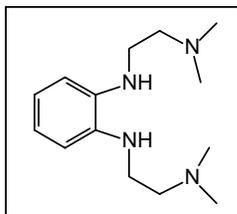
7.1 g (23.1 mmol) **5** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, gelbbraunes Öl.

Ausbeute: 75 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 6.72 (m, 2H, ArH), 6.59 (m, 2H, ArH), 3.86 (b, 2H, NH), 3.09 (t, 4H, ArNCH₂), 2.37 (t, 4H, CH₂N(CH₃)₂), 2.22 (s, 12H, CH₃), 1.76 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 136.3 (*i*-ArC), 117.3 (*m*-ArC), 109.4 (*o*-ArC), 57.3 (ArNCH₂), 44.4 (CH₂NMe₂), 42.2 (CH₃), 26.0 (CH₂CH₂CH₂).

$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4$ M: 278.4398

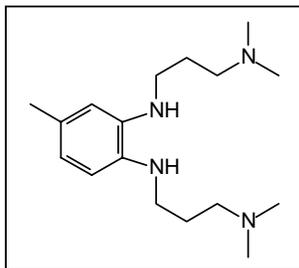
N,N'-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)-o-phenyldiamin (17)

6.4 g (23.1 mmol) **6** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei -15 °C wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei 0 °C vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, rotbraunes Öl. Ausbeute: 78 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.83 (m, 2H, ArH), 6.75 (m, 2H, ArH), 4.02 (s, 2H, NH), 3.18 (t, 4H, ArNCH₂), 2.62 (t, 4H, CH₂NMe₂), 2.30 (s, 12H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.1 (ArC1), 118.3 (ArC3), 110.8 (ArC2), 57.9 (ArNCH₂), 45.0 (CH₂NMe₂), 41.4 (CH₃).

C₁₄H₂₆N₄ M: 252.4020

N,N'-Bis(3-(dimethylamino)propyl)-4-methylbenzol-1,2-diamin (18)

7.4 g (23.1 mmol) **7** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei -15 °C wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das

überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei 0 °C vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

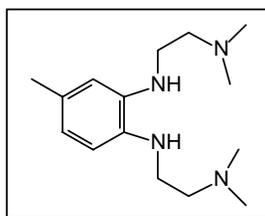
Ausbeute: 72 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.50 (s, 2H, ArH5/6), 6.43 (s, 1H, ArH3), 3.96 (b, 1H, NH), 3.70 (b, 1H, NH), 3.10 (t, 2H, ArNCH₂), 3.08 (t, 2H, ArNCH₂), 2.372 (t, 2H, Me₂NCH₂), 2.366 (t, 2H, Me₂NCH₂), 2.24 (s, 3H, ArCH₃), 2.22 (s, 12H, NCH₃), 1.77 (dquin, 4H, CH₂CH₂CH₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 137.3 (ArC2), 134.2 (ArC1), 127.5 (ArC4), 117.9 (ArC5), 111.1 (ArC3), 110.8 (ArC6), 57.9 (ArNCH₂), 45.1 (CH₂), 43.2 (CH₂), 42.7 (CH₂), 26.9 (CH₂ oder CH₃), 26.8 (CH₂ oder CH₃), 20.7 (ArCH₃).

C₁₇H₃₂N₄ M: 292.4666

N,N'-Bis(2-(dimethylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamin (19)



6.7 g (23.1 mmol) **8** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei -15 °C wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird 14 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei 0 °C vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die

vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

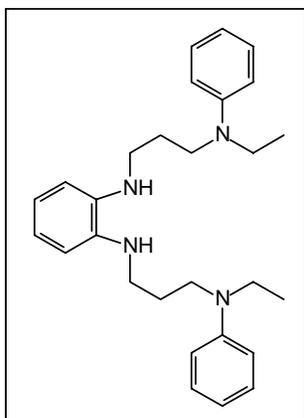
Ausbeute: 71 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.544$ (s, 1H, ArH5), 6.541 (s, 1H, ArH6), 5.44 (s, 1H, ArH3), 3.99 (b, 1H, NH), 3.69 (b, 1H, NH), 3.14 (t, 2H, ArNCH₂), 3.08 (t, 2H, ArNCH₂), 2.58 (dt, 2H, Me₂NCH₂), 2.53 (dt, 2H, Me₂NCH₂), 2.26 (s, 3H, ArCH₃), 2.24 (s, 6H, NCH₃), 2.23 (s, 6H, NCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137.6$ (ArC2), 134.5 (ArC1), 128.0 (ArC4), 118.7 (ArC5), 111.8 (ArC3), 111.6 (ArC6), 67.6 (ArNCH₂), 58.1 (ArNCH₂), 45.0 (Me₂NCH₂), 42.0 (CH₃), 41.5 (CH₃), 20.8 (CH₃).

$\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_4$ M: 264.4130

N,N'-Bis(3-(ethylphenylamino)propyl)-o-phenyldiamin (20)



10.6 g (23.1 mmol) **9** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel

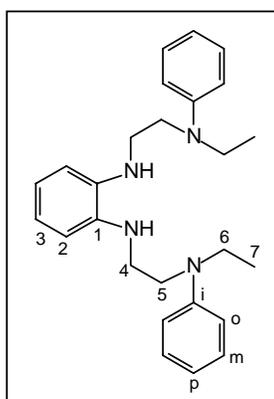
Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum

entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl. Die Verbindung **20** wurde ohne weitere Analytik zum Zirconiumkomplex **51** umgesetzt.

Ausbeute: 73 % d. Th.

$C_{28}H_{38}N_4$ M: 430.6350

N,N'-Bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-o-phenyldiamin (**21**)



9.9 g (23.1 mmol) **10** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und dann so viel

Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

Ausbeute: 78 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 7.24$ (m, 4H, *m*-ArH), 7.00 (m, 2H, ArH3), 6.80 (m, 2H, *p*-ArH), 6.69 (m, 6H, ArH2, *o*-ArH), 3.23 (t, 2H, NH), 3.12 (t, 4H, EtNCH₂), 3.02 (m, 8H, ArNCH₂, MeCH₂), 0.89 (t, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 148.6$ (*i*-ArC), 137.7 (ArCl), 129.7 (*m*-ArC), 119.8 (ArC3), 116.9 (*p*-ArC), 113.0 (*o*-ArC), 112.2 (ArC2), 49.7 (C5), 45.1 (C6), 42.4 (C4), 12.0 (C7).

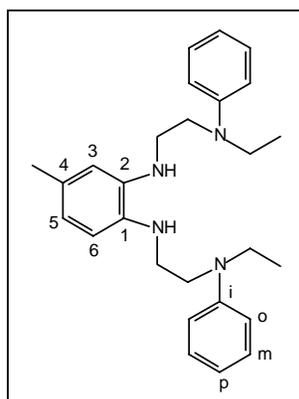
H,H-COSY (Benzol-d₆, 599.04 MHz, 298 K): $\delta (^1\text{H}) / \delta (^1\text{H}) = 7.24$ (*m*-ArH) / 6.80 (*p*-ArH), 7.24 (*m*-ArH) / 6.69 (*o*-ArH), 7.00 (ArH3) / 6.69 (ArH2), 3.23 (NH) / 3.02 (ArNCH₂), 3.12 (EtNCH₂) / 3.02 (ArNCH₂), 3.02 (MeCH₂) / 0.89 (CH₃).

HMQC (Benzol-d₆, 599.04 MHz, 150.65 MHz, 298 K): $\delta (^1\text{H}) / \delta (^{13}\text{C}) = 7.24$ (*m*-ArH) / 129.7 (*m*-ArC), 7.00 (ArH3) / 119.8 (ArC3), 6.80 (*p*-ArH) / 116.9 (*p*-ArC), 6.69 (*o*-ArH) / 113.0 (*o*-ArC), 6.69 (ArH2) / 112.2 (ArC2), 3.12 (EtNCH₂) / 49.7 (C5), 3.02 (MeCH₂) / 45.1 (C6), 3.02 (ArNCH₂) / 42.4 (C4), 0.89 (CH₃) / 12.0 (C7).

HMBC (Benzol-d₆, 599.04 MHz, 150.65 MHz, 298 K): $\delta (^1\text{H}) / \delta (^{13}\text{C}) = 7.24$ (*m*-ArH) / 148.6 (*i*-ArC), 7.24 (*m*-ArH) / 129.7 (*m*-ArC), 7.24 (*m*-ArH) / 113.0 (*o*-ArC), 7.00 (ArH3) / 137.7 (ArC1), 7.00 (ArH3) / 112.2 (ArC2), 6.80 (*p*-ArH) / 129.7 (*m*-ArC), 6.80 (*p*-ArH) / 113.0 (*o*-ArC), 6.69 (ArH2) / 137.7 (ArC1), 6.69 (ArH2) / 119.8 (ArC3), 6.69 (*o*-ArH) / 116.9 (*p*-ArC), 6.69 (*o*-ArH) / 113.0 (*o*-ArC), 3.23 (NH) / 137.7 (ArC1), 3.23 (NH) / 112.2 (ArC2), 3.12 (EtNCH₂) / 148.6 (*i*-ArC), 3.12 (EtNCH₂) / 45.1 (C6), 3.12 (EtNCH₂) / 42.4 (C4), 3.02 (ArNCH₂, MeCH₂) / 148.6 (*i*-ArC), 3.02 (ArNCH₂, MeCH₂) / 137.7 (ArC1), 3.02 (ArNCH₂, MeCH₂) / 49.7 (C5), 3.02 (ArNCH₂, MeCH₂) / 12.0 (C7), 0.89 (CH₃) / 45.1 (C6).

C₂₆H₃₄N₄ M: 402.5814

N,N'-Bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamin (22)



10.3 g (23.1 mmol) **11** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei -15 °C wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei 0 °C vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten

Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, gelbbraunes Öl.

Ausbeute: 68 % d. Th.

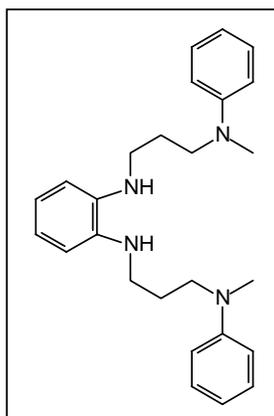
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.22$ (m, 4H, ArH), 6.70 (m, 9H, ArH), 3.92 (s, 1H, NH), 3.90 (s, 1H, NH), 3.34 (m, 12H, CH_2), 2.26 (s, 3H, Ar CH_3), 1.14 (t, 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 150.0$ (*i*-ArC), 137.5 (ArC2), 134.3 (ArC1), 129.6 (ArC4 oder *m*-ArC), 129.2 (ArC4 oder *m*-ArC), 118.7 (ArC5), 116.1 (*p*-ArC), 113.3 (ArC3), 112.1 (ArC6 oder *p*-ArC), 112.1 (ArC6 oder *p*-ArC), 49.7 (ArN CH_2), 49.6 (ArN CH_2), 45.0 (CH_2 oder CH_3), 42.4 (CH_2 oder CH_3), 11.7 (Ar CH_3).

CHN-Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4$ M: 416.6082

	%C	%H	%N
berechnet:	77.84	8.71	13.45
gemessen:	76.01	7.99	12.98

N,N'-Bis(3-(methylphenylamino)propyl)-*o*-phenylendiamin (23)



9.9 g (23.1 mmol) **12** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$

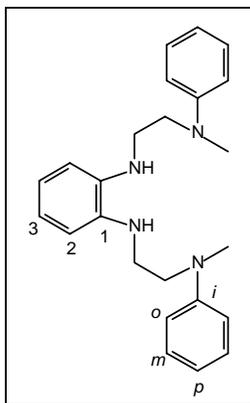
vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braungelbes Öl. Ausbeute: 76 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (m, 4H, ArH), 6.66 (m, 10H, ArH), 3.29 (t, 4H, ArNCH₂), 3.13 (b, 2H, NH), 2.97 (t, 4H, NMeCH₂), 2.78 (s, 6H, CH₃), 1.79 (quin, 4H, CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.0$ (*i*-ArC), 137.0 (ArCl), 128.9 (ArC), 118.8 (ArC), 116.0 (ArC), 112.1 (ArC), 111.2 (ArC), 50.4 (ArNCH₂), 42.0 (MeNCH₂), 38.1 (CH₃), 26.6 (CH₂).

$\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{N}_4$ M: 402.5814

N,N'-Bis(2-(methylphenylamino)ethyl)-*o*-phenyldiamin (24)



9.3 g (23.1 mmol) **13** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel

Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

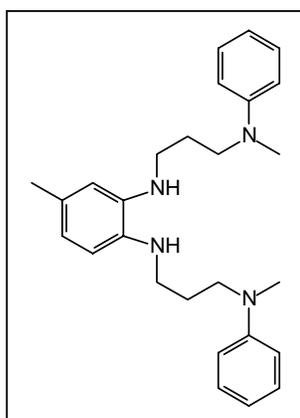
Ausbeute: 72 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.51$ (m, 4H, ArH), 7.02 (m, 10H, ArH), 3.75 (t, 4H, ArNCH₂), 3.5 (b, 2H, NH), 3.49 (t, 4H, NMeCH₂), 3.13 (s, 6H, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.4$ (*i*-ArC), 136.8 (ArC1), 129.0 (*m*-ArC), 119.0 (ArC3), 116.5 (*p*-ArC), 112.3 (*o*-ArC), 111.3 (ArC2), 51.7 (ArNCH₂), 41.4 (MeNCH₂), 38.0 (CH₃).

$\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{N}_4$ M: 374.5278

N,N'-Bis(3-(methylphenylamino)propyl)-4-methylbenzol-1,2-diamin (25)



10.3 g (23.1 mmol) **14** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel

Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

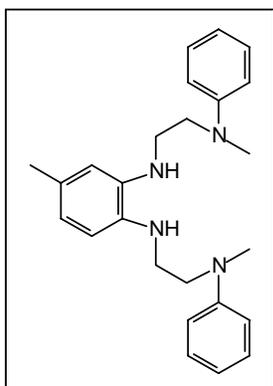
Ausbeute: 75 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.16$ (m, 4H, *m*-ArH), 6.68 (m, 1H, ArH5), 6.61 (m, 4H, ArH3/6 und *p*-ArH), 6.47 (m, 4H, *o*-ArH), 3.32 (m, 4H, HNCH₂), 3.00 (m, 6H, MeNCH₂ und NH), 2.814 (s, 3H, NCH₃), 2.807 (s, 3H, NCH₃), 2.24 (s, 3H, ArCH₃), 1.79 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.0$ (*i*-ArC), 137.6 (ArC2), 134.3 (ArC1), 128.9 (ArC4 oder *m*-ArC), 128.6 (ArC4 oder *m*-ArC), 118.7 (ArC5), 116.1 (*p*-ArC oder *o*-ArC), 116.0 (*p*-ArC oder *o*-ArC), 112.14 (ArC3), 112.06 (ArC6), 50.5 (ArNCH₂), 42.4 (CH₂), 41.9 (CH₂), 38.2 (CH₂), 38.1 (CH₂), 26.8 (CH₂CH₂CH₂ oder CH₃), 26.7 (CH₂CH₂CH₂ oder NCH₃), 20.9 (ArCH₃).

$\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{N}_4$ M: 416.6082

N,N'-Bis(2-(methylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamin (26)



9.6 g (23.1 mmol) **15** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

Ausbeute: 73 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.21$ (m, 4H, *m*-ArH), 6.73 (m, 6H, *p*-ArH, *o*-ArH), 6.56 (s, 2H, ArH2, ArH2'), 6.47 (s, 1H, ArH3), 3.50 (m, 2H, NH), 3.25 (m, 6H, ArNCH₂), 2.97 (m, 2H, Me₂NCH₂), 2.89 (s, 6H, NCH₃), 2.25 (s, 3H, ArCH₃).

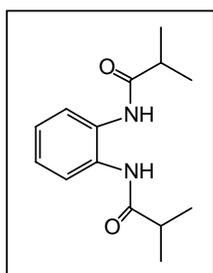
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.7$ (ArC), 137.5 (ArC2), 134.2 (ArC1), 129.1 (ArC4 oder *m*-ArC), 129.0 (ArC4 oder *m*-ArC), 119.0 (ArC5), 116.7 (*p*-ArC), 112.5 (ArC3, ArC6 oder *o*-ArC), 112.3 (ArC3, ArC6 oder *o*-ArC), 112.2 (ArC3, ArC6 oder *o*-ArC), 52.1 (ArNCH₂), 41.9 (NCH₂), 41.4 (NCH₂), 38.1 (NCH₃), 21.0 (ArCH₃).

CHN-Analyse: C₂₅H₃₂N₄ M: 388.5546

	%C	%H	%N
berechnet:	77.28	8.30	14.42
gemessen:	75.36	8.04	14.10

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 388 (27.46) [M^+], 282 (14.75) [$(\text{M} - \text{NPhMe})^+$], 268 (11.57) [$(\text{M} - m/z = 120)^+$], 161 (29.94) [$(\text{MePh}(\text{NHCH})\text{NH}(\text{CH}_2)_2)^+$], 120 (100) [$(\text{H}_2\text{CNPhMe})^+$], 77 (13.41) [Ph^+].

N-(2-Isobutyrylamino-phenyl)isobutanamid (27)



8.20 g (75.8 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ werden 20 ml (20.2 g, 189.6 mmol) *iso*-Butyrylchlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt vier Tage lang bis zur vollständigen Reaktion. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 97 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $\delta = 9.21$ (s, 2H, NH), 7.37 (m, 2H, ArH), 7.05 (m, 2H, ArH), 2.50 (sept, 2H, CH), 1.02 (d, 12H, CH₃).

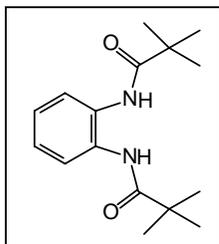
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 175.5$ (CO), 130.9 (ArC), 125.2 (ArC), 125.1 (ArC), 35.1 (CH), 19.7 (CH_3).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 248 (15.62) [M^+], 178 (16.06) [$(\text{M} - \text{C}_4\text{H}_7\text{O})^+$], 135 (54.23) [$(\text{M} - \text{C}_7\text{H}_{14}\text{O})^+$].

CHN-Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ M: 283.7772

	%C	%H	%N
berechnet:	59.26	7.10	9.87
gemessen:	58.50	7.20	12.48

N-(2-Neopentylamidophenyl)neopentanamid (28)



7.03 g (65.0 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ werden 20 ml (19.6 g, 162.5 mmol) Pivalinsäurechlorid langsam dazugetropft. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt vier Tage lang bis zur vollständigen Reaktion. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

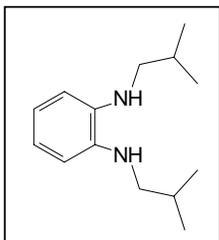
Ausbeute: 95 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 8.58$ (s, 2H, NH), 6.95 (m, 2H, ArH), 6.70 (m, 2H, ArH), 0.74 (d, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 176.7$ (CO), 131.1 (ArC), 125.4 (ArC), 125.0 (ArC), 38.8 (CH), 27.2 (CH_3).

$C_{16}H_{24}N_2O_2$ M: 311.8308

N,N'-Diisobutyl-*o*-phenyldiamin (29)

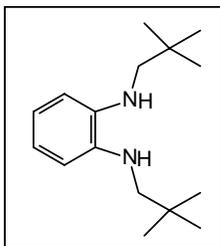


5.7 g (23.1 mmol) **27** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.
Ausbeute: 79 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.69$ (m, 2H, ArH3), 6.59 (m, 2H, ArH2), 3.24 (b, 2H, NH), 2.84 (d, 4H, CH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz), 1.86 (sept, 2H, CH, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 0.82 (d, 12H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 137.6$ (ArC), 120.1 (ArC), 110.9 (ArC), 52.1 (CH_2), 28.1 (CH), 20.6 (CH_3).

$C_{14}H_{24}N_2$ M: 220.3570

N,N'-Dineopentyl-*o*-phenyldiamin (30)

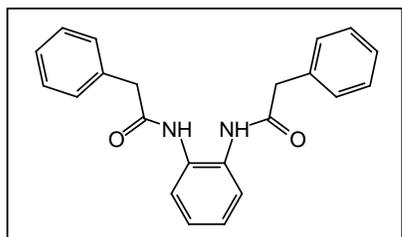
6.4 g (23.1 mmol) **28** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

Ausbeute: 80 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.00$ (m, 2H, ArH3), 6.73 (m, 2H, ArH2), 3.26 (b, 2H, NH), 2.67 (s, 4H, CH_2), 0.89 (s, 18H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 138.2$ (ArCI), 119.1 (ArC), 112.1 (ArC), 56.2 (CH_2), 31.2 (CH), 27.7 (CH_3).

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{N}_2$ M: 272.4326

2-Phenyl-N-[2-(2-phenylacetylamino)phenyl]ethanamid (31)

6.5 g (60.0 mmol) *o*-Phenyldiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden 20 ml (23.2 g, 150.1 mmol) Phenylacetylchlorid langsam dazugetropt. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt vier Tage lang bis zur vollständigen

Reaktion. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 92 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 9.56$ (s, 2H, NH), 7.55 (m, 2H, ArH), 7.36 (m, 10H, ArH), 7.17 (m, 2H, ArH), 3.67 (s, 4H, CH_2).

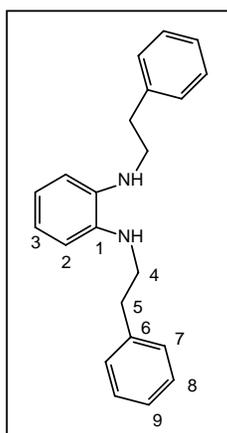
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 169.5$ (CO), 135.7 (*i*-ArC), 130.6 (ArC), 129.2 (b, ArC), 128.6 (b, ArC), 126.6 (b, ArC), 125.0 (b, ArC), 43.0 (CH_2).

CHN-Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ M: 379.8652

	%C	%H	%N
berechnet:	69.56	5.31	7.37
gemessen:	70.03	5.04	7.43

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 344 (28.85) [M^+], 253 (48.74) [$(\text{M} - \text{PhCH}_2)^+$], 135 (100) [$(\text{PhN}_2\text{H}_2\text{CO})^+$].

N,N'-Bis(2-phenylethyl)-*o*-phenyldiamin (32)



10.9 g (23.1 mmol) **31** werden in 80 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 40 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die

Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als kristallinen, hellgelben Feststoff.

Ausbeute: 89 % d. Th.

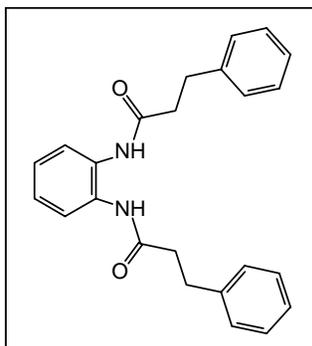
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.49$ (m, 10H, ArH), 7.03 (m, 2H, ArH), 6.90 (m, 2H, ArH), 3.50 (t, 4H, NCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 3.41 (sh, 2H, NH), 3.09 (m, 4H, PhCH_2 , $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 139.4$ (ArC6), 137.0 (ArC1), 128.6 (ArC8), 128.4 (ArC7), 126.2 (ArC9), 119.1 (ArC3), 111.7 (ArC2), 45.3 (NCH_2), 35.6 (PhCH_2).

CHN-Analyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2$ M: 316.445

	%C	%H	%N
berechnet:	83.50	7.64	8.85
gemessen:	82.76	7.33	8.79

3-Phenyl-N-[2-(3-phenylpropionylamino)phenyl]propanamid (33)



5.82 g (53.8 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Bei -15 °C werden 20 ml (22.7 g, 134.6 mmol) 3-Phenylpropionsäurechlorid langsam dazugegossen. Ein rosa Feststoff fällt aus. Man lässt auftauen und rührt vier Tage lang bis zur vollständigen Reaktion. Das THF wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird in 250 ml Wasser und 50 ml Aceton aufgeschlämmt und eine Stunde lang gerührt. Es wird über einen Büchnertrichter filtriert, anschließend erneut eine Stunde mit 300 ml Wasser/Aceton (5/1) gerührt und filtriert. Das weiße Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 9.39$ (s, 2H, NH), 7.57 (m, 2H, ArH), 7.23 (m, 12H, ArH), 2.97 (t, 4H, CH_2Ph), 2.67 (t, 4H, CH_2CO).

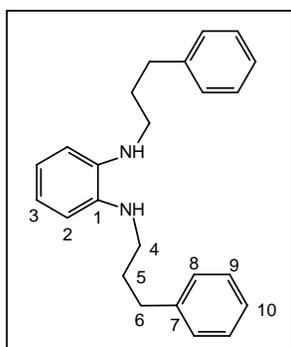
$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): $\delta = 170.6$ (CO), 141.0 (*i*-ArC), 130.4 (ArCI), 128.2 (b, ArC), 125.9 (b, ArC), 124.7 (b, ArC), 37.6 (CH_2CO), 30.8 (PhCH_2).

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 372 (67.07) [M^+], 240 (50.06) [(M - $\text{PhC}_3\text{H}_4\text{O}$) $^+$], 108 (100) [($\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}$) $^+$].

CHN-Analyse: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ M: 372.4658

	%C	%H	%N
berechnet:	77.39	6.49	7.52
mit 0.8 eq. Aceton:	76.00	6.85	6.84
gemessen:	76.08	6.56	6.78

N,N'-Bis(3-phenylpropyl)-*o*-phenylendiamin (34)



11.5 g (23.1 mmol) **33** werden in 60 ml absolutem THF suspendiert. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ wird eine Suspension von 7 g (184 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 60 ml absolutem THF über eine Glasbrücke langsam bei starkem Rühren dazugegeben. Nach 15 min lässt man auftauen. Die Reaktionslösung wird vier Wochen bei Raumtemperatur gerührt. Das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid wird mit 20 ml argongesättigtem Wasser bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ vernichtet. Man gibt 20 ml argongesättigten Diethylether und anschließend so viel Wasser dazu, dass sich die Lithiumsalze absetzen. Die etherische Phase wird über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die Lithiumsalze werden mit Diethylether nachgewaschen und ebenfalls über eine Umkehrfritte abgetrennt. Die vereinigten etherischen Phasen werden über sauerstofffreiem Magnesiumsulfat getrocknet.

Der Ether wird im Hochvakuum entfernt. Das Amin erhält man als zähflüssiges, oxidationsempfindliches, braunes Öl.

Ausbeute: 77 % d. Th.

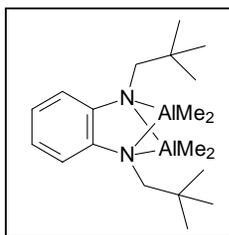
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.48$ (m, 10H, *ArH8-10*), 7.08 (m, 2H, *ArH3*), 6.92 (m, 2H, *ArH2*), 3.34 (t, 6H, PhCH_2 , *NH*), 2.99 (t, 4H, NCH_2), 2.22 (quin, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 141.6$ (*ArC7*), 137.1 (*ArC1*), 128.2 (*ArC7-8*), 125.7 (*ArC10*), 118.9 (*ArC3*), 111.4 (*ArC2*), 43.7 (NCH_2), 33.4 (PhCH_2), 31.0 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2$ M: 344.4986

7.3. Darstellung der Aluminiumverbindungen

(μ -*N,N'*-Dineopentyl-*o*-phenyldiamido-*N,N'*:*N,N'*)bis(dimethylaluminium)



(35)

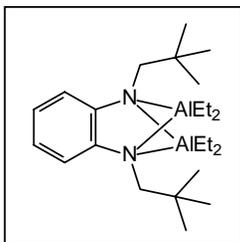
1.73 g (6.36 mmol) **30** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 14 ml (14 mmol) Dimethylaluminiumchlorid-Hexan-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylaluminiumchlorid werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 83 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.54$ (m, 4H, *ArH*), 3.23 (b, 4H, CH_2), 1.20 (s, 18H, CCH_3), -0.49 (b, 6H, AlCH_3), -0.85 (s, 6H, AlCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 137.0$ (*i-ArC*), 130.4 (*m-ArC*), 124.2 (*o-ArC*), 56.8 (CH_2), 32.2 (CC_4), 29.6 (CCH_3), -5.7 (AlCH_3), -11.1 (AlCH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Al}_2\text{N}_2$ M: 360.48

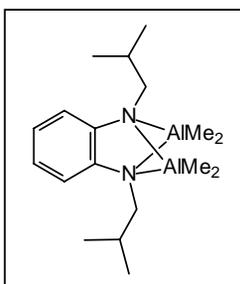
(μ -N,N'-Dineopentyl-*o*-phenylendiamido-N,N':N,N')bis(diethylaluminium) (36)

1.59 g (5.83 mmol) **30** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 15.6 ml (12 mmol) Triethylaluminium-Hexan-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 84 % d. Th.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 132.5$ (*i*-ArC), 129.3 (*m*-ArC), 123.7 (*o*-ArC), 58.1 (CH_2), 31.9 (CC_4), 28.2 (CCCH_3), 9.9 (AlCH_2CH_3), 9.7 (AlCH_2CH_3), 0.62 (b, AlCH_2), -0.68 (b, AlCH_2).

$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{Al}_2\text{N}_2$ M: 388.55028

(μ -N,N'-Diisobutyl-*o*-phenylendiamido-N,N':N,N')bis(dimethylaluminium) (37)

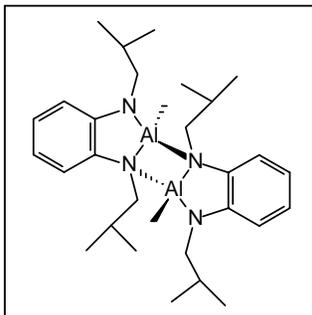
1.40 g (6.36 mmol) **29** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 28 ml (14 mmol) Trimethylaluminium-Toluol-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 65 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 6.92$ (m, 2H, ArH), 6.72 (m, 2H, ArH), 2.92 (d, 4H, CH_2), 2.02 (sept, 2H, CH), 1.02 (d, 2H, CCH_3), -0.44 (s, 6H, AlCH_3), -1.39 (s, 6H, AlCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 142.5$ (*i*-ArC), 122.1 (*m*-ArC), 113.1 (*o*-ArC), 53.4 (CH_2), 27.5 (CH), 22.3 (CCH_3), -6.6 (AlCH_3), -13.1 (AlCH_3).

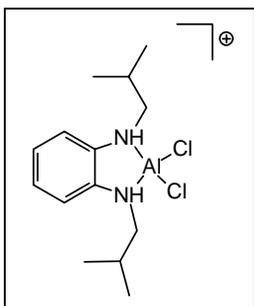
$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{Al}_2\text{N}_2$ M: 332.43

Bis-(μ -N,N'-diisobutyl-*o*-phenylendiamido-N,N':N)bis(methylaluminium) (38)

1.29 g (5.83 mmol) **29** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 7 ml (3.5 mmol) Trimethylaluminium-Toluol-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 86 % d. Th.

$C_{30}H_{50}Al_2N_4$ M: 520.70

Dichloro(μ -N,N'-diisobutyl-*o*-phenylendiamin-N,N')aluminium (39)

1.29 g (5.83 mmol) **29** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 933 mg (7 mmol) in 5 ml Dichlormethan suspendierten Aluminiumchlorid dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die braune Suspension wird filtriert, das Lösungsmittel wird entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

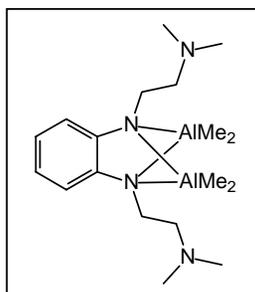
Ausbeute: 76 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.40$ (s, 4H, ArH), 6.45 (b, 2H, NH), 3.17 (d, 4H, CH_2), 2.07 (t, 2H, CH), 1.08 (d, 12H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 134.5$ (*i*-ArC), 128.5 (*m*-ArC), 122.8 (*o*-ArC), 57.9 (CH_2), 27.3 (CH), 20.2 (CH_3).

$C_{14}H_{24}N_2AlCl_2$ M: 318.24454

(μ -N,N'-bis(2-(dimethylamino)ethyl)-*o*-phenyldiamido-N,N':N,N')-



dimethylaluminium (40)

1.47 g (5.83 mmol) **17** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 15.6 ml (12 mmol) Trimethylaluminium-Toluollösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als

braunes Öl.

Ausbeute: 81 % d. Th.

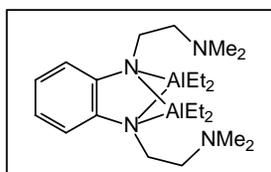
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 6.67 (m, 2H, ArH), 6.55 (m, 2H, ArH), 3.16 (t, 4H, ArNCH₂), 2.70 (t, 4H, Me₂NCH₂), 2.22 (s, 12H, NCH₃), -0.69 (s, 6H, AlCH₃), -1.72 (s, 6H, AlCH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): δ = 143.7 (*i*-ArC), 117.8 (*m*-ArC), 107.9 (*o*-ArC), 59.3 (ArNCH₂), 45.9 (Me₂NCH₂), 38.4 (NCH₃), -0.3 (AlCH₃).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Al}_2\text{N}_4$ M: 362.47228

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 362 (8.24) [M^+], 347 (67.02) [($\text{M} - \text{CH}_3$)⁺], 275 (25.86) [(347 - (CH₂)₂NMe₂)⁺], 232 (100) [(275 - NMe₂)⁺], 58 (42.16) [(NMe₂)⁺].

(μ -N,N'-bis(2-(dimethylamino)ethyl)-*o*-phenyldiamido-N,N':N,N')-



diethylaluminium (41)

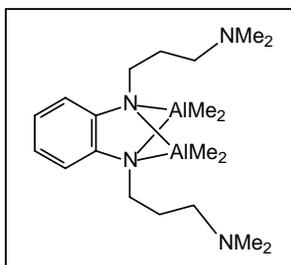
1.47 g (5.83 mmol) **17** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 7 ml (7.7 mmol) Triethylaluminium-Hexanlösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur

gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 36 %

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 145.0$ (*i*-ArC), 113.1 (*m*-ArC), 102.7 (*o*-ArC), 61.0 (CH_2), 47.0 (CH_2), 43.7 (AlCH_3), 10.8 (CH_3), 10.0 (CH_3), -0.5 (AlCH_2), -0.8 (AlCH_2).

(μ -N,N'-bis(3-(dimethylamino)propyl)-*o*-phenyldiamido-N,N':N,N')-



dimethylaluminium (42)

1.62 g (5.83 mmol) **16** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 7 ml (3.5 mmol) Trimethylaluminium-Toluol-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylaluminium werden entfernt. Man erhält

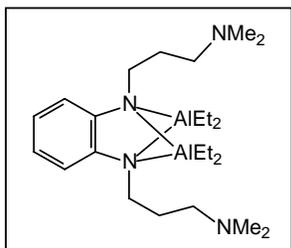
das Produkt als braunes Öl.

Ausbeute: 38 %

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol-d_6): $\delta = 6.89$ (m, 2H, ArH), 6.68 (m, 2H, ArH), 3.32 (t, 4H, PhNCH_2), 2.13 (t, 4H, CCH_2NMe_2), 1.87 (s, 4H, NCH_2), 1.58 (quin, 4H, CCH_2C), -0.42 (s, 3H, AlCH_3), -0.48 (s, 3H, AlCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol-d_6): $\delta = 145.5$ (*i*-ArC), 115.3 (*m*-ArC), 106.1 (*o*-ArC), 59.9 (CH_2), 45.5 (CH_2), 44.3 (NCH_3), 28.1 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), -8.5 (AlCH_3), -12.9 (AlCH_3).

(μ -N,N'-bis(3-(dimethylamino)propyl)-*o*-phenyldiamido-N,N':N,N')-



diethylaluminium (43)

1.62 g (5.83 mmol) **16** werden in 10 ml absolutem Dichlormethan gelöst. Es werden 7 ml (7.7 mmol) Triethylaluminium-Toluol-Lösung dazugegeben. Es wird vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Triethylaluminium werden entfernt. Man erhält das Produkt als braunes Öl.

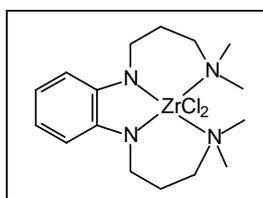
Ausbeute: 54 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.43$ (m, 2H, ArH), 6.42 (m, 2H, ArH), 3.33 (t, 4H, CH_2), 2.56 (b, 4H, CH_2), 2.29 (s, 12H, NCH_3), 1.81 (t, 4H, CH_2), 1.13 (t, 3H, AlCH_2CH_3), 1.04 (t, 3H, AlCH_2CH_3), 0.18 (q, 2H, AlCH_2), -0.19 (q, 2H, AlCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 144.9$ (*i*-ArC), 114.3 (*m*-ArC), 105.3 (*o*-ArC), 60.4 (PhNCH_2), 46.0 (NCH_3), 44.1 (Me_2NCH_2), 28.0 (CCH_2C), 10.1 (AlCH_2CH_3), 9.0 (AlCH_2CH_3), -0.4 (AlCH_2), -2.4 (AlCH_2).

7.4. Darstellung der Zirconiumkomplexe

Dichloro-(*N,N'*-bis(3-(dimethylamino)propyl)-1,2-benzoldiamido-



N,N',N'',N''')zirconium (44)

1.4 g (5 mmol) **16** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl_4 in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rötliches Pulver.

Ausbeute: 77 % d. Th.

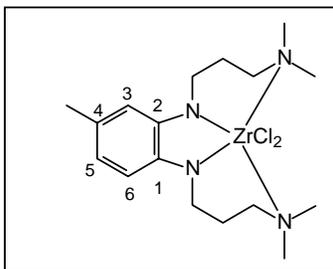
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.66$ (m, 2H, ArH), 6.24 (m, 2H, ArH), 3.74 (t, 4H, CH_2), 3.44 (t, 4H, CH_2), 2.67 (m, 16H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ und CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 149.1$ (b, *i*-ArC), 118.3 (ArC), 105.9 (ArC), 60.1 (CH_2), 48.4 (alC), 48.1 (alC), 21.2 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$).

CHN-Analyse: C₁₆H₂₈Cl₂N₄Zr M: 438.5500

	%C	%H	%N
berechnet:	43.82	6.44	12.76
gemessen:	42.19	6.30	11.74

Dichloro-(N,N'-bis(3-(dimethylamino)propyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-N,N',N'',N''')zirconium (45)



1.5 g (5 mmol) **18** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol

stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als orangerotes Pulver.

Ausbeute: 73 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.64 – 6.17 (m, 3H, ArH), 4.42 (b, 2H, CH₂), 3.99 (b, 2H, CH₂), 3.61 (b, 2H, CH₂), 2.83 (b, 3H, NCH₃), 2.81 (b, 3H, NCH₃), 2.68 (b, 2H, CH₂), 2.34 (s, 3H, PhCH₃), 2.26 (s, 6H, NCH₃), 1.86 (b, 4H, CH₂CH₂CH₂).

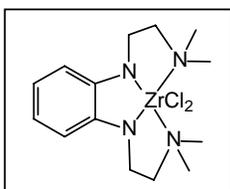
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 147.4 (*i*-ArC), 145.1 (*i*-ArC), 126.8 (ArC₄), 118.1 (ArC₅), 107.3 (ArC), 105.8 (ArC), 65.4 (PhNCH₂), 53.2 (CH₂), 48.6 (CH₂ oder CH₃), 48.3 (CH₂ oder CH₃), 43.1 (CH₂ oder CH₃), 25.6, 25.5 (ArCH₃).

MS (EI, 70 eV): *m/z* (%) = 454 (65.16) [M⁺], 452 (95.20) [M⁺], 450 (91.46) [M⁺], 394 (15.27) [(M – CH₂NMe₂)⁺], 378 (12.45) [(M – C₂H₄NMe₂)⁺], 365 (12.46) [(M – C₃H₅NMe₂)⁺], 58 (100) [(CH₂NMe₂)⁺].

CHN-Analyse: C₁₇H₃₀N₄Cl₂Zr M: 452.5768

	%C	%H	%N
berechnet:	45.12	6.68	12.38
gemessen:	45.21	6.47	11.07

Dichloro-(N,N'-bis(2-(dimethylamino)ethyl)-1,2-benzoldiamido-N,N',N'',N''')-zirconium (46)



1.3 g (5 mmol) **17** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die

Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

Ausbeute: 63 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.61 (m, 2H, ArH), 6.12 (m, 2H, ArH), 3.74 (t, 4H, CH₂), 3.45 (t, 4H, CH₂), 2.67 (s, 12H, CH₃).

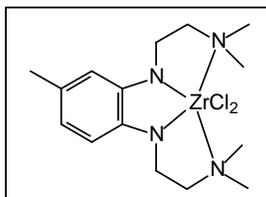
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 149.2 (*i*-ArC), 118.2 (ArC), 105.8 (ArC), 59.9 (CH₂), 48.6 (CH₂), 48.0 (CH₃).

CHN-Analyse: C₁₄H₂₄Cl₂N₄Zr M: 410.4964

	%C	%H	%N
berechnet:	40.96	5.89	13.65
gemessen:	42.46	6.50	11.24

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 410 (6.45) [M^+], 352 (100) [$(M - m/z\ 58)^+$], 58 (77.05) [$(CH_2NMe_2)^+$].

Dichloro-(N,N'-bis(2-(dimethylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-



N,N',N'',N''')zirconium (47)

1.3 g (5 mmol) **19** werden in 20ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) $ZrCl_4$ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

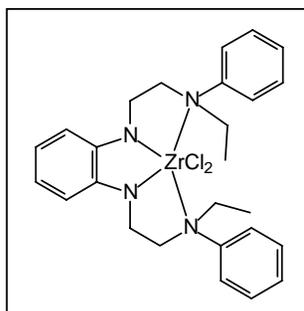
Ausbeute: 73 % d. Th.

1H -NMR ($CDCl_3$): δ = 7.18 (m, 2H, ArH), 6.83 (m, 1H, ArH), 3.82 (b, 2H, CH_2), 3.55 (t, 2H, CH_2), 3.48 (t, 2H, CH_2), 2.88 (s, 5H, CH_2 , CH_3), 2.77 (s, 6H, CH_3), 2.41 (s, 3H, CH_3), 2.30 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ = 142.1 (ArC2), 136.6 (ArC), 133.4 (ArC), 128.5 (ArC), 127.8 (ArC), 124.9 (ArC), 61.2 (CH_2), 52.4 (CH_2), 49.0 (CH_2), 48.8 (CH_2), 47.6 (CH_2), 21.4 (CH_3), 21.1 (CH_3).

$C_{15}H_{26}N_4Cl_2Zr$ M: 424.5232

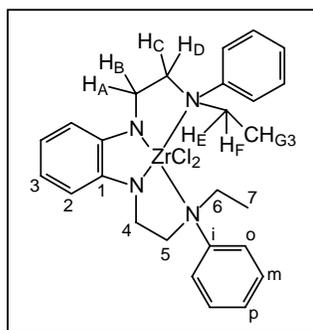
MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 424 (87.62) [M^+], 366 (100) [$(M - m/z\ 58)^+$], 58 (50.15) [(CH_2NMe_2)].

Dichloro-(N,N'-bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-1,2-benzoldiamido-

N,N',N'',N''')zirconium (48)

2.0 g (5 mmol) **21** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14

Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

Ausbeute: 62 % d. Th.



¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.32 (m, 4H, *o*-ArH), 7.28 (m, 4H, *m*-ArH), 7.26 (m, 4H, *p*-ArH), 6.65 (m, 2H, ArH₃), 6.19 (m, 2H, ArH₂), 4.49 (dt, 2H, EtNCHH_C, ²J_{HH} = 12 Hz, ³J_{HH} = 7 Hz), 3.90 (dt, 2H, Zr(Ph)NCHH_B, ²J_{HH} = 12 Hz, ³J_{HH} = 4 Hz), 3.84 (m, 2H, Zr(Ph)NCHH_A), 3.68 (dq, 2H, NCHH_ECH₃, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 3.54 (dd, 2H, EtNCHH_D, ²J_{HH} = 12 Hz, ³J_{HH} = 4 Hz), 3.48 (dq, 2H, NCHH_FCH₃, ²J_{HH} = 14.4 Hz, ³J_{HH} = 7.2 Hz), 0.76 (t, 6H, CH_{G3}, ³J_{HH} = 7.2 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 148.6 (*i*-ArC), 148.3 (ArC₁), 129.6 (*o*-ArC), 125.4 (*p*-ArC), 122.0 (*m*-ArC), 118.9 (ArC₃), 106.0 (ArC₂), 52.7 (C₆), 48.5 (C₄), 47.3 (C₅), 7.0 (C₇).

H,H-COSY (Toluol-d₈, 599.04 MHz, 298 K): δ (¹H) / δ (¹H) = 7.32 (*o*-ArH) / 7.28 (*m*-ArH), 7.26 (*p*-ArH) / 6.65 (ArH₃), 6.65 (ArH₃) / 6.19 (ArH₂), 4.49 (EtNCHH_C) / 3.90 (Zr(Ph)NCHH_B), 4.49 (EtNCHH_C) / 3.84 (Zr(Ph)NCHH_A), 4.49 (EtNCHH_C) / 3.54 (EtNCHH_D), 3.90 (Zr(Ph)NCHH_B) / 3.84 (Zr(Ph)NCHH_A), 3.90 (Zr(Ph)NCHH_B) / 3.54 (EtNCHH_D), 3.68 (NCHH_ECH₃) / 3.54 (EtNCHH_D), 3.68 (NCHH_ECH₃) / 0.76 (CH_{G3}), 3.54 (EtNCHH_D) / 0.76 (CH_{G3}), 3.48 (NCHH_FCH₃) / 0.76 (CH_{G3}).

HMQC (Toluol- d_8 , 599.04 MHz, 150.65 MHz, 298 K): δ (^1H) / δ (^{13}C) = 7.32 (*o*-ArH) / 129.6 (*o*-ArC), 7.28 (*m*-ArH) / 122.0 (*m*-ArC), 7.26 (*p*-ArH) / 125.4 (*p*-ArC), 6.65 (ArH3) / 106.0 (ArC3), 6.19 (ArH2) / 118.9 (ArC2), 4.49 (EtNCHH_C) / 47.3 (C5), 3.90 (Zr(Ph)NCHH_B) / 48.5 (C4), 3.84 (Zr(Ph)NCHH_A) / 48.5 (C4), 3.68 (NCHH_ECH₃) / 52.7 (C6), 3.54 (EtNCHH_D) / 47.3 (C5), 3.48 (NCHH_FCH₃) / 52.7 (C6), 0.76 (CH_{G3}) / 7.0 (C7).

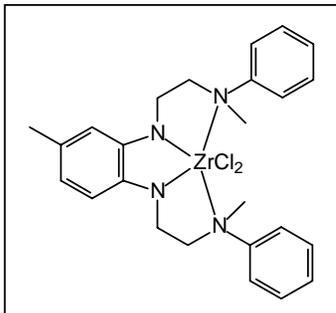
HMBC (Toluol- d_8 , 599.04 MHz, 150.65 MHz, 298 K): δ (^1H) / δ (^{13}C) = 7.32 (*o*-ArH) / 148.6 (*i*-ArC), 7.32 (*o*-ArH) / 122.0 (*m*-ArC), 7.28 (*m*-ArH) / 125.4 (*p*-ArC), 7.26 (*p*-ArH) / 122.0 (*m*-ArC), 6.65 (ArH3) / 148.3 (ArC1), 6.65 (ArH3) / 106.0 (ArC2), 6.19 (ArH2) / 148.3 (ArC1), 6.19 (ArH2) / 118.9 (ArC3), 4.49 (EtNCHH_C) / 148.6 (*i*-ArC), 4.49 (EtNCHH_C) / 52.7 (C6), 4.49 (EtNCHH_C) / 48.5 (C4), 3.90 (Zr(Ph)NCHH_B) / 48.5 (C4), 3.84 (Zr(Ph)NCHH_A) / 148.3 (ArC1), 3.68 (NCHH_ECH₃) / 47.3 (C5), 3.68 (NCHH_ECH₃) / 7.0 (C7), 3.54 (EtNCHH_D) / 52.7 (C6), 3.48 (NCHH_FCH₃) / 148.6 (*i*-ArC), 3.48 (NCHH_FCH₃) / 7.0 (C7), 0.76 (CH_{G3}) / 52.7 (C6).

CHN-Analyse: C₂₆H₃₂Cl₂N₄Zr M: 562.6916

	%C	%H	%N
berechnet:	55.50	5.73	9.96
gemessen:	56.91	5.93	8.38

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 562 (6.45) [M^+], 134 (40.87) [$(\text{H}_2\text{CNPhEt})^+$], 106 (100) [$(o\text{-Phenylendiamin} - 2\text{H})^+$].

Dichloro-(N,N'-bis(2-(methylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-N,N',N'',N''')zirconium (49)



1.9 g (5 mmol) **26** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht

übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

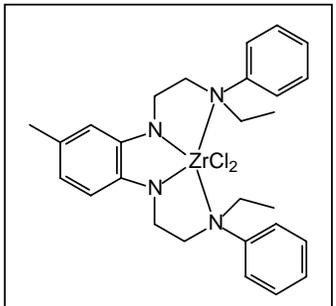
Ausbeute: 61 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.39 (m, 11H, ArH), 6.00 (m, 2H, ArH), 4.69 (m, 1H, CH₂), 3.97 (m, 4H, CH₂), 3.23 (m, 1H, CH₂), 3.04 (m, 4H, ArCH₃ und CH₂), 2.40 (m, 1H, CH₂), 2.28 (m, 3H, CH₃), 1.31 (m, 1H, CH₃), 0.94 (m, 2H, CH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 151.8 (ArC), 146.1 (ArC), 129.6 (ArC), 129.0 (ArC), 128.2 (ArC), 125.8 (ArC), 121.1 (ArC), 108.1 (ArC), 107.5 (ArC), 54.8 (CH₂), 51.2, 48.8, 19.4 (ArCH₃).

C₂₅H₃₀Cl₂N₄Zr M: 548.6648

Dichloro-(N,N'-bis(2-(ethylphenylamino)ethyl)-4-methylbenzol-1,2-diamido-N,N',N'',N''')zirconium (50)



2.1 g (5 mmol) **22** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol

stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

Ausbeute: 59 % d. Th.

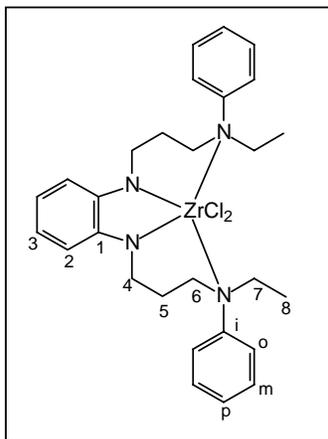
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.27$ (m, 11H, ArH), 6.50 (m, 1H, ArH), 6.14 (m, 1H, ArH), 4.54 (m, 2H, CH_2) 3.84 (m, 3H, CH_2), 3.57 (m, 4H, CH_2), 2.43 (s, 3H, CH_3 oder CH_2), 2.36 (s, 3H, CH_3 oder CH_2), 0.83 (t, 6H, CH_3 , $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 148.6$ (*i*-ArC), 148.3 (*i*-ArC), 146.1 (*i*-ArC), 137.8 (ArC), 129.5 (ArC), 125.4 (ArC), 122.0 (ArC), 118.8 (ArC), 107.2 (ArC), 105.4 (ArC), 52.5 (CH_2), 48.6 (CH_2), 48.4 (CH_2), 47.2 (CH_2), 21.1 (Ar CH_3), 6.9 (CH_2CH_3).

CHN-Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{34}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zr}$ M: 576.7184

	%C	%H	%N
berechnet:	56.23	5.94	9.71
gemessen:	54.50	5.89	8.52

Dichloro-(N,N'-bis(3-(ethylphenylamino)propyl)-1,2-benzoldiamido-N,N',N'',N''')zirconium (51)



2.2 g (5 mmol) **20** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl_4 in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die

Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rötliches Pulver.

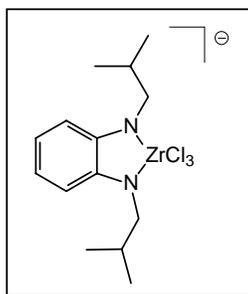
Ausbeute: 75 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.34 - 6.78$ (m, 14H, *ArH*), 3.40 (m, 12H, *NCH*₂), 2.05 (m, 4H, *CH*₂*CH*₂*CH*₂), 1.21 (m, 6H, *CH*₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 147.6$ (*i-ArC*), 147.2 (*ArCl*), 128.5 (*o-ArC*), 120.0 (*p-ArC*), 115.7 (*m-ArC*), 112.4 (*ArC*₂), 112.0 (*ArC*₃), 47.3 (*C*₇), 45.6 (*C*₆), 44.7 (*C*₄), 26.7 (*C*₅), 11.9 (*C*₈).

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Zr}$ M: 590.7452

Trichloro-(*N,N'*-diisobutyl-1,2-benzoldiamido-*N,N'*)zirconium (52)



1.1 g (5 mmol) **29** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl_4 in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden unter

Rückfluss erhitzt. Man erhält eine orangerote Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex mit Lithium als Gegenion als rotes Pulver.

Ausbeute: 82 % d. Th.

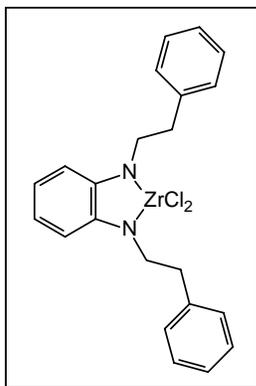
CHN-Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{Zr}$ M: 415.9202

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{ZrLi}$ M: 422.8612

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{Cl}_3\text{ZrLi}$	%C	%H	%N
berechnet:	39.77	5.24	6.62
gemessen:	40.43	5.33	6.74

MS (EI, 70 eV): m/z (%) = 415 (1.74) [M^+], 372 (14.78) [$(M - C_3H_7)^+$], 220 (100) [$(17)^+$], 177 (98.58) [$(17 - C_3H_7)^+$].

Dichloro-(N,N'-bis(2-phenylethyl)-1,2-benzoldiamido-N,N')zirconium (53)



1.76 g (5 mmol) **32** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei $-15\text{ }^\circ\text{C}$ werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) $ZrCl_4$ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur $10\text{ }^\circ\text{C}$ nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Man erhält eine orangefarbene Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird im

Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

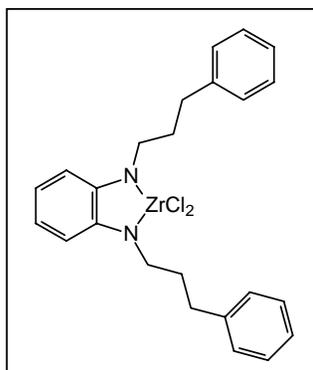
Ausbeute: 65 % d. Th.

$^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): δ = 7.49 (m, 10H, ArH8/9/10), 6.76 (m, 2H, ArH3), 6.52 (m, 2H, ArH2), 4.19 (t, 4H, CH_2), 2.98 (m, 4H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ ($CDCl_3$): δ = 146.1 (arC1), 140.0 (arC6), 128.7 (arC8), 128.4 (arC7), 126.0 (arC9), 118.9 (arC3), 107.8 (arC2), 53.8 ($PhCH_2$), 37.0 (NCH_2).

CHN-Analyse: $C_{22}H_{22}Cl_2N_2Zr$ M: 476.5552

	%C	%H	%N
berechnet:	55.45	4.65	5.88
gemessen:	57.25	5.79	5.85

Dichloro-(N,N'-bis(3-phenylpropyl)-1,2-benzoldiamido-N,N')zirconium (54)

1.76 g (5 mmol) **34** werden in 20 ml absolutem Toluol gelöst. Bei -15 °C werden langsam 4.04 ml (10.1 mmol) 2.5 molare Butyllithiumlösung in Hexan dazugegeben und 30 min gerührt. Die Lithiumamid-Toluol-Suspension wird bei langsamer Zugabe von 1.2 g (5 mmol) ZrCl₄ in 10 ml Toluol stark gerührt und gekühlt, dass die Temperatur 10 °C nicht übersteigt. Es wird 14 Stunden bei 50 °C gerührt. Man erhält eine orangefarbene Lösung über festen Lithiumsalzen. Die Suspension wird

filtriert. Das Filtrat wird im Hochvakuum vom Lösungsmittel befreit. Man erhält den Komplex als rotes Pulver.

Ausbeute: 64 % d. Th.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.27 (m, 10H, ArH8-10), 6.53 (m, 2H, ArH3), 6.07 (m, 2H, ArH2), 4.00 (t, 4H, CH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 2.72 (t, 4H, CH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 1.95 (quin, 4H, CH₂CH₂CH₂, ³J_{HH} = 8.0 Hz).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 145.7 (ArC1), 141.8 (ArC7), 127.8 (ArC9), 127.7 (ArC8), 125.3 (ArC10), 118.3 (ArC3), 107.4 (ArC2), 50.8 (NCH₂), 33.5 (CH₂), 31.6 (CH₂).

7.5. Polymerisationsversuche

Der evakuierte und mit Argon geflutete Autoklav wird mit 300 ml absolutem Toluol und 20 ml 18%igem MAO beschickt. Es wird 30 Minuten lang unter den gleichen Bedingungen gerührt, wie sie bei der Polymerisation herrschen werden. Bei vermindertem Druck wird der Katalysator in 3 ml 18%iger MAO-Toluol-Lösung dazugespritzt. Nach Einstellung des Olefindrucks je nach Reaktionsbedingungen auf 2 bzw. 40 bar wird eine Stunde gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 10 ml eines Methanol-Salzsäure-Gemischs beendet. Nach Zugabe von 50 ml Methanol wird das Lösungsmittel über eine D3-Fritte entfernt. Das zurückbleibende Polymer wird nacheinander mit je 30 ml

halbkonzentrierter Salzsäure, Methanol, Wasser sowie Aceton gewaschen. Man lässt das Polymer zweieinhalb Tage bei Raumtemperatur trocknen.

Die Schmelzpunkte der Polymere wurden mit Hilfe eines DSC-Gerätes (Modell 2910) der Firma DuPont anhand einer Auftragung des Wärmeflusses gegen die Temperatur ermittelt. Sie werden durch einen negativen Wärmefluss (endotherme Phasenumwandlung) angezeigt. Es wurden ^1H - und ^{13}C -Hochtemperatur-NMR-Spektren zur Feststellung der Polymerbeschaffenheit und -kettenlänge aufgenommen.

Die Aktivität des Katalysators wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Aktivität} = \frac{m \text{ (Polymer)}[\text{g}]}{n \text{ (Katalysator)}[\text{mmol}] \cdot p \text{ (Ethen)}[\text{bar}] \cdot t[\text{h}]}$$

Katalysator: 44

Polymerisationsbedingungen:

60 °C, 2 bar, 12 mg (0.03 mmol) Katalysator **44**

Ausbeute an Polyethylen: 1.697 g

$$\text{Aktivität} = 31.0 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 124.26 °C

^1H -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 1.28$.

^{13}C -NMR (Benzol- d_6): $\delta = 30.3$.

Polymerisationsbedingungen:

90 °C, 2 bar, 34 mg (0.08 mmol) Katalysator **44**

Ausbeute an Polyethylen: 2.544 g

$$\text{Aktivität} = 16.4 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 127.70 °C

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.27$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 30.3$.

Polymerisationsbedingungen:

32 °C, 40 bar, 16 mg (0.04 mmol) Katalysator **44**

Ausbeute an Polyethylen: 9.748 g

$$\text{Aktivität} = 6.7 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 127.61 °C

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 7.01, 6.92, 2.72, 2.04, 1.29, 0.42$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 30.3$.

Polymerisationsbedingungen:

25 °C, 2 bar, 20 mg (0.05 mmol) Katalysator **44**

Ausbeute an Polyethylen: 0.420 g

$$\text{Aktivität} = 4.6 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 127.7 °C

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.28$

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 30.1$

Polymerisationsbedingungen:

80 °C, 2 bar, 21 mg (0.05 mmol) Katalysator **44**

Ausbeute an Polyethylen: 1.977 g

$$\text{Aktivität} = 20.6 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 122.2 °C

$^1\text{H-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 1.27$

$^{13}\text{C-NMR}$ (Benzol- d_6): $\delta = 30.2$

Katalysator: 45

Polymerisationsbedingungen:

25 °C, 2 bar, 17 mg (0.04 mmol) Katalysator **45**

Ausbeute an Polyethylen: 0.402 g

$$\text{Aktivität} = 5.4 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 126.2 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.98, 1.97, 1.31.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.3, 30.1.

Polymerisationsbedingungen:

80 °C, 2 bar, 15 mg (0.03 mmol) Katalysator **45**

Ausbeute an Polyethylen: 0.940 g

$$\text{Aktivität} = 14.2 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 122.5 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 12.98, 1.29.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.1.

Katalysator: 47

Polymerisationsbedingungen:

25 °C, 2 bar, 14 mg (0.03 mmol) Katalysator **47**

Ausbeute an Polyethylen: 0.444 g

$$\text{Aktivität} = 6.7 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 124.8 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 2.17, 2.03, 1.35, 1.26.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.1.

Polymerisationsbedingungen:

80 °C, 2 bar, 15 mg (0.04 mmol) Katalysator **47**

Ausbeute an Polyethylen: 0.700 g

$$\text{Aktivität} = 9.9 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 124.1 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.18

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.2

Katalysator: 48

Polymerisationsbedingungen:

25 °C, 2 bar, 16 mg (0.03 mmol) Katalysator **48**

Ausbeute an Polyethylen: 0.420 g

$$\text{Aktivität} = 7.4 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 125.8 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.98

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.3, 30.1.

Polymerisationsbedingungen:

80 °C, 2 bar, 14 mg (0.03 mmol) Katalysator **48**

Ausbeute an Polyethylen: 0.430 g

$$\text{Aktivität} = 8.6 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 124.6 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.98, 1.30.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.1.

Katalysator: 52

Polymerisationsbedingungen:

25 °C, 2 bar, 16 mg (0.04 mmol) Katalysator **52**

Ausbeute an Polyethylen: 1.640 g

$$\text{Aktivität} = 21.3 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 124.7 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.36.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.1.

Polymerisationsbedingungen:

80 °C, 2 bar, 17 mg (0.04 mmol) Katalysator **52**

Ausbeute an Polyethylen: 6.625 g

$$\text{Aktivität} = 81.0 \frac{\text{kg}}{\text{mol} \cdot \text{bar} \cdot \text{h}}$$

Schmelzpunkt: 120.6 °C

¹H-NMR (Benzol-d₆): δ = 1.35.

¹³C-NMR (Benzol-d₆): δ = 30.1.

8. Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	NMR	Kernresonanzspektroskopie
abs.	absolut	Ph	Phenylgruppe
Ar	aromatisch	quin	Quintett
b	breit	s	Singulett
ber.	berechnet	sept	Septett
d	Dublett	sh	Schulter
DSC	Differential Scanning Calorimetry	t	Triplett
EI	Electron Impact Ionization	THF	Tetrahydrofuran
Et	Ethylgruppe		
et al.	et alii, und andere		
gef.	gefunden		
HDPE	high-density-polyethylene Polyethylen hoher Dichte		
Hrsg.	Herausgeber		
LDPE	low-density polyethylene Polyethylen hoher Dichte		
m	Multiplett		
M	Masse		
MALDI	Matrix assisted laser desorption/ionization		
MAO	Methylaluminoxan		
Me	Methylgruppe		
MS	Massenspektroskopie		

9. Publikationen

1. F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 617–618, 629–634.

10. Literatur

- [1] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448-468; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428-447.
- [2] a) B. J. O'Keefe, S. M. Monnier, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 339-340. b) J. Louie, R. H. Grubbs, *Chem. Commun.* **2000**, 1479-1480. c) Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 3543-3549.
- [3] G. Talarico, V. Busico, P. H. M. Budzelaar, *Organometallics* **2001**, *20*, 4721-4726.
- [4] a) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1952**, *64*, 232-350.
- [5] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541-547. b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964** *76*, 545-553.
- [6] a) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393-403. b) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553-566.
- [7] J. Boor, *Ziegler-Natta Catalyst and Polymerizations*, Academic Press, New York, **1979**.
- [8] a) W. Keim, A. Behr, G. Schmitt, *Grundlagen der industriellen Chemie*, 1. Aufl., Verlag Salle und Sauerländer, Frankfurt, **1986**. b) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart, **1990**.
- [9] a) W. Kaminsky, S. Niedoba, *Chem. f. Lab. und Betr.* **1989**, *38*, 399-402. b) D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81-86. c) J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355-6364. d) W. A. Herrmann, J. Rohrmann, E. Herdtweck, W. Spaleck, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1536-1537; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1511. e) W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507-508; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 507.
- [10] a) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072-5073. b) D. S. Breslow, US Pat. Appl. 537039, 1955.
- [11] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, E. Mantica, *J. Polym. Sci.* **1957**, *26*, 120-123. b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975-2976.

- [12] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255-1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [13] A. Anderson, H. G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merk, R. Motweiler, J. H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689-690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630.
- [14] G. W. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4281-4284.
- [15] H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 396-402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 390-392. b) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413-1418.
- [16] A. L. McKnight, R. M. Waymouth, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587-2598.
- [17] J. Huang, G. L. Rempel, *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20* 459-526.
- [18] a) M. Ystenes, J. L. Eilertsen, J. Liu, M. Ott, E. Rytter, J. A. Støvneng, *J. Polym. Sci. A* **2000**, *38*, 3106-3127. b) E. Zurek, T. K. Woo, T. K. Firman, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 361-370. c) E. Rytter, J. A. Støvneng, J. L. Eilertsen, M. Ystenes, *Organometallics* **2001**, *20*, 4466-4468.
- [19] a) A. K. Zefirova, A. E. Shilov, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, **1961**, *136*, 599. b) F. S. Dyachkovskii, A. K. Shilova, A. E. Shilov, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Sym.* **1967**, *16*, 2333.
- [20] W. P. Long, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1953-1957.
- [21] D. Cam, U. Giannini, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049-1055.
- [22] R. F. Jordan, *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, *32*, 325-387.
- [23] J. J. Eisch, A. M. Piotrowski, S. K. Brownstein, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7219-7221.
- [24] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2728-2729.
- [25] P. G. Gassman, M. R. Callstrom, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7875-7876.
- [26] M. Bochmann, A. J. Jagger, J. C. Nicholls, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 830-832; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *102*, 780.
- [27] K. J. Irvin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, J. R. Mahtab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 604-606.
- [28] W. E. Piers, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406-9407.

- [29] H. Krauledat, H. H. Brintzinger, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1459-1460; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1417.
- [30] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1-124.
- [31] W. Kaminsky, R. Steiger, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2375.
- [32] Giannetti, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2117-2134.
- [33] a) P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 80-88. b) P. Cossee, *Tetrahedron Lett.* **1960**, *17*, 12-16. c) E. J. Arlmann, *J. Catal.* **1966**, *5*, 178. d) E. J. Arlmann, P. Cossee, *J. Catal.* **1964**, *3*, 99.
- [34] G. Luft, *Chemie in unserer Zeit* **2000**, *34*, 190-199.
- [35] A. Malicke, *Nachrichten aus der Chemie* **2000**, *48*, 1333.
- [36] Thermische Verschließbarkeit zur Beschichtung mit Polyethylen, z. B. für Schrumpfbeutel; englisch: sealability.
- [37] J. A. Ewen, L. Haspelslagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6244-6245.
- [38] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414-6415. b) L. M. Johnson, S. Mecking, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267-268.
- [39] a) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143-7144. b) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049-4050. c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberly, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850.
- [40] T. R. Younkin, E. F. Connor, J. I. Henderson, S. K. Friedrich, R. H. Grubbs, D. A. Bansleben, *Science (Washington D. C.)* **2000**, *287*, 460-462.
- [41] L. Wang, R. S. Lu, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6999-7000.
- [42] F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1137-1138.
- [43] S. Yamasaki, M. Kanai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4067-4072.
- [44] W. Kaminsky, *Catalysis Today* **1994**, *20*, 325.
- [45] D. J. Berrisford, B. Bolm, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1159-1171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1059.
- [46] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11703-11714.
- [47] S. A. A. Shah, H. Dorn, A. Voigt, H. W. Roesky, E. Parisini, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Organometallics* **1996**, *15*, 562-569.

- [48] a) T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1998**, *17*, 308-321. b) N. A. H. Male, M. Thornton-Pett, M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2487-2494.
- [49] a) T. K. Hollis, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4309-4312. b) Y. Houg, B. Kuntz, S. Collins, *Organometallics* **1993**, *12*, 964-969.
- [50] B.-J. Deelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W.-P. Leung, H.-K. Lee, T. C. W. Mak, *Organometallics* **1999**, *18*, 1444-1452.
- [51] M. Polamo, M. Leskelä, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4345-4349.
- [52] a) E. B. Tjaden, D. C. Swenson, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 371-386. b) R. Corazza, E. Solaris, C. Floriani, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1335-1340. c) P. B. Cozzi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2921.
- [53] a) J. C. Flores, J. G. W. Chien, M. D. Rausch, *Organometallics* **1995**, *14*, 1827-1833. b) R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 153-158. c) H. W. Roesky, B. Meller, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, U. Scholz, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1403.
- [54] a) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. B. Love, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 25-30. b) R. R. Schrock, M. Kol, R. Kempe, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 4382-4390.
- [55] a) L. Giannini, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2276-2281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2204. b) R. F. Jordan, R. Uhrhammer, D. G. Black, T. G. Gardner, J. D. Olsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8493-8494.
- [56] a) E. Solari, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2015. b) J. Arnold, H. Brand, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 119-121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 95.
- [57] A. van Linden, C. J. Schaverien, N. Meijboom, C. Ganter, A. G. Orpen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008-3021.
- [58] a) D. W. Stephan, J. C. Stewart, F. Guérin, S. Courtenay, J. Kickham, E. Hollink, C. Beddie, A. Hoskin, T. Graham, P. Wei, R. E. v. H. Spence, W. Xu, L. Koch, X. Gao, D. G. Harrison, *Organometallics* **2003**, *22*, 1937-1947. b) D. G. Harrison, D.

- W. Stephan, X. Gao, I. McKay, Q. Wang, L. Koch, W. Xu, J. S. Brown, R. E. v. H. Spence, US Pat. Appl. 0753387, 2001.
- [59] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *531*, 281-285.
- [60] R. Kempe, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 478-504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 468-493.
- [61] unveröffentlicht, M. Kühn, F. E. Hahn, 2002.
- [62] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, M. Kühn, T. Lügger, R. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 629-634.
- [63] Lutz H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**, S. 360-361.
- [64] M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8125-8126.
- [65] E. Ihara, V. G., Jr., Young, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8277-8278.
- [66] J. S. Kim, L. M., I. Wojcinski, S. Liu, J. C. Sworen, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5668-5669.
- [67] M. Bruce, V. C. Gibson, C. Redshaw, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1998**, 2523.
- [68] M. Albrecht, B. van Koten, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3866-3898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3750-3781.
- [69] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1991**, S. 117.
- [70] K. Aoyagi, P. K. Gantzel, K. Kalai, T. D. Tilley, *Organometallics* **1996**, *15*, 923-927.
- [71] T. Imori, T. D. Tilley, *Polyhedron* **1994**, *13*, 2231.
- [72] ORTEP3, L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **30** (1997) 565.
- [73] a) K. B. Starowieyski, *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (Hrsg.), Chapman & Hall, London, UK, **1993**, 322-371. b) J. J. Eisch, *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson (Hrsg.), Elsevier, Oxford, UK, **1995**, Vol. 1, Kap. 10.
- [74] A. M. Al-Jarallah, J. A. Anabtawi, M. A. B. Siddiqui, A. M. Aitani, A. W. Al-Sa'doun, *Catal. Today* **1992**, *14*, 42.

- [75] S. Dagorne, I. A. Guzei, M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 274-289.
- [76] D. A. Robson, L. H. Rees, P. Mountford, M. Schröder, *Chem. Commun.* **2000**, 1269-1270.
- [77] P. A. Cameron, V. C. Gibson, C. Redshaw, J. A. Segal, M. D. Bruce, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1999**, 1883-1884.
- [78] I. Haiduc, D. B. Sowerby, *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles*, Academic Press, New York, **1987**, 167.
- [79] a) L. V. Interrante, L. E. Carpenter, C. Whitmarsh, W. Lee, G. A. Slack, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1986**, *73*, 359. b) D. C. Boyd, R. T. Haasch, P. R. Mantell, R. K. Schulze, J. F. Evans, W. L. Gladfelter, *Chem. Mater.* **1989**, *1*, 119.
- [80] Z. Jiang, L. V. Interrante, D. Kwon, F. S. Tham, R. Kullnig, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 995-1000.
- [81] a) S. Nakamura, G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, Berlin, 1997. b) C. Dongwon, J. E. Park, B.-J. Bae, K. Lee, B. Kim, J. T. Park, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *592*, 162-167.
- [82] a) A. C. Jones, P. O'Brien (Hrsg.), *CVD of Compound Semiconductors: Precursor Synthesis, Development and Applications*, VCH, Weinheim, **1996**, b) H. S. Park, S. C. Waezsade, A. H. Cowley, H. W. Roesky, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2251.
- [83] J. Barker, D. R. Aris, N. C. Blacker, W. Errington, P. R. Phillips, M. G. H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *586*, 138-144.
- [84] a) D. C. Bradley, I. S. Harding, I. A. Maia, M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2669-2979. b) D. A. Atwood, D. Rutherford, *Main Group Chem.* **1996**, *1*, 431-442. c) O. M. Kekia, C. L. Watkins, L. K. Krannich, A. L. Rheingold, L. M. Liable-Sands, *Organometallics* **2001**, *20*, 582-585.
- [85] M. J. Zaworotko, L. J. Atwood, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 268-270.
- [86] a) *Chemistry of Aluminum, Gallium, Indium and Thallium* (A. J. Downs, Hrsg.), Blackie Academic and Professional, London, **1993**. b) *Coordination Chemistry of Aluminum* (G. J. Robinson, Hrsg.), VCH, New York, **1993**. c) C. Jones, G. A. Koutsantonis, C. L. Raston, *Polyhedron* **1993**, *12*, 1829-1848. d) A. J. Downs, C. R. Pulham. *Chem. Soc. Rev.* **1994**, 175-184.

- [87] a) G. Perego, G. del Piero, M. Corbellini, M. Bruzzone, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 301-308. b) C. Jones, Fu Chin Lee, G. A. Koutsantonis, M. G. Gardiner, C. L. Raston, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 829-833.
- [88] a) B. J. Duke, C. Liang, H. F. Schaefer, III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2884-2890. b) M. Shen, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 2868-2876.
- [89] N. Kuhn, S. Fuchs, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1387-1392.
- [90] D. S. Brown, A. Decken, C. A. Schnee, A. H. Cowley, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6415.
- [91] S. A. Sangokoya, F. Moise, W. T. Pennington, M. F. Self, G. H. Robinson, *Organometallics* **1989**, *8*, 2584.
- [92] Anorganische Chemie, J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, de Gruyter, Berlin **1988**.
- [93] J. F. Janik, R. L. Wells, A. L. Rheingold, I. A. Guzei, *Polyhedron* **1998**, *17*, 4101-4108.
- [94] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- [95] E. K. Styron, C. H. Lake, S. J. Schauer, C. L. Watkins, L. K. Krannich, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1595-1602.
- [96] J. E. Park, B.-J. Bae, Y. Kim, J. T. Park, I.-H. Suh, *Organometallics* **1999**, 1059-1067.
- [97] a) P. C. Möhring, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 1. b) A. D. Horton, *Trends Polym. Sci.* **1994**, *2*, 158.
- [98] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550-557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534-540.
- [99] P. M. Morse, G. S. Girolami, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4114-4116.
- [100] R. Hoffman, J. M. Howell, A. R. Rossi, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2484-2492.
- [101] E. V. Anslyn, M. J. Brusich, W. A. Goddard, *Organomet.* **1988**, *7*, 98-105.
- [102] S. K. Kang, T. A. Albright, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1613.
- [103] I. B. Barskaya, G. M. Toptygina, *Russ. J. Inorg. Chem. (Engl. Transl.)* **1967**, *12*, 14-16.
- [104] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2515-2520.

-
- [105] R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 3539-3550.
- [106] S. de Angelis, E. Solari, E. Gallo, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2520.
- [107] D. A. Fletcher, R. F. McMeeking, D. Parkin, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1996**, *36*, 746.
- [108] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, **1991**, S. 141ff.
- [109] B.-J. Deelman, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, H.-K. Lee, W.-P. Leung, *J. Orgmet. Chem.* **1996**, *513*, 281.
- [110] C. Kiparissides, G. Verros, J. F. MacGregor, *Macromol. Chem. Phys.* **1993**, *C33(4)*, 437.
- [111] L. F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1991**, 473.

