

## Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis .....</b>	<b>I</b>
<b>Einleitung und Problemstellung.....</b>	<b>1</b>
<b>Allgemeiner Teil.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Phenoxyimin Ni(II)komplexe.....</b>	<b>10</b>
1.1 Allgemeines .....	10
1.2 Synthese und Charakterisierung der Phenoxyimin-Ligandvorstufen .....	14
1.2.1 Synthese und Charakterisierung der Ligandvorstufen .....	14
1.2.2 Synthese der Phenoxyimin-Ligandvorstufen .....	15
1.2.3 Charakterisierung der Phenoxyimin-Ligandvorstufen .....	18
1.2.3.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung <b>30</b> .....	18
1.2.3.2 Massenspektrometrische Untersuchungen der Verbindungen <b>15</b> und <b>32</b> ....	21
1.2.3.3 Röntgenstrukturanalytische Untersuchung an der Verbindung <b>39</b> .....	23
1.3 Synthese und Charakterisierung der Bis(phenoxyimin)-M(II)komplexe (M = Übergangsmetall) .....	25
1.3.1 Synthese der Bis(phenoxyimin)-M(II)komplexe (M = Übergangsmetall).....	25
1.3.2 Charakterisierung der Bis(phenoxyimin)-Ni(II)komplexe.....	28
1.3.2.1 Massenspektrometrische Untersuchungen der Komplexe <b>55-111</b> .....	28
<b>2. Diiminophosphan-Ni(II)komplexe .....</b>	<b>30</b>
2.1 Allgemeines .....	30
2.2 Synthese und Charakterisierung der Diiminophosphanligandvorstufen .....	31
2.2.1 Synthese der Diiminophosphanligandvorstufen .....	31
2.2.2 Charakterisierung der Diiminophosphan Ligandvorstufen .....	33
2.3 Synthese und Charakterisierung der Diiminophosphan-Ni(II)komplexe .....	34
2.3.1 Synthese der Diiminophosphan-Ni(II)komplexe .....	34
2.3.2 Charakterisierung der Diiminophosphan-Ni(II)komplexe .....	36
<b>3. Katalytische Dimerisierungsreaktionen mit homogenen Katalysatoren .....</b>	<b>38</b>
3.1 Allgemeines .....	38

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2 Bis(phenoxyimin)-M(II)komplexe als Katalysatorvorstufen .....	40
3.2.1 Einfluss der Ligandstruktur auf die katalytische Aktivität und Produktverteilung	40
3.2.1.1 Auswirkungen des Zentralmetalls .....	41
3.2.1.2 Einfluss der Substituenten am Imin-Fragment.....	43
3.2.1.3 Einfluss der Substituenten am Phenoxy-Fragment.....	58
3.2.1.4 Diskussion der Ergebnisse .....	64
3.2.2 Einfluss des Co-Katalysators auf Aktivität und Produktverteilung.....	66
3.2.3 Einfluss von Additiven auf Aktivität und Produktverteilung .....	69
3.2.3.1 Saure Additive .....	69
3.2.3.2 Basische Additive .....	71
3.2.3.3 Menge des Phosphans .....	77
3.2.3.4 Diskussion der Ergebnisse .....	79
3.2.4 Einfluss der Temperatur auf Aktivität und Produktverteilung .....	80
3.3 Diiminophosphan-Ni(II)komplexe als Katalysatorvorstufen .....	82
3.3.1 Einfluss der Ligandstruktur auf die katalytische Aktivität und Produktverteilung	82
3.3.1.1 Einfluss des Phosphorans .....	83
3.3.1.2 Einfluss des Ligandrückgrats.....	85
3.3.1.3 Diskussion der Ergebnisse .....	87
3.3.2 Einfluss von Additiven auf Katalysatoraktivität und Produktverteilung.....	88
3.3.3 Einfluss der Temperatur auf Katalysatoraktivität und Produktverteilung.....	91
<b>4. Isomerisierungsversuche mit 2,4,6-Trichlorphenol.....</b>	<b>94</b>
4.1 Das Katalysatorsystem.....	94
4.2 Einfluss der Menge des Co-Katalysators.....	96
4.3 Einfluss der Menge an 2,4,6-Trichlorphenol .....	97
<b>5. Dimerisierungsversuche mit heterogenen Katalysatoren .....</b>	<b>100</b>
5.1 Der Co-Katalysator PHT .....	100
5.1.1 Theoretischer Hintergrund .....	100
5.1.2 Synthese.....	101
5.2 Allgemeine Versuchsdurchführung der heterogenen Dimerisierung.....	102
5.3 Ergebnisse.....	103
5.3.1 Diiminophosphan-Ni(II)komplex <b>130</b> .....	103
5.3.2 Vergleich Autoklav und Festbettreaktor .....	105

5.3.3 Bis(phenoxyimin)-Ni(II)komplex <b>62</b> .....	106
<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>107</b>
<b>1. Allgemeine Arbeitstechniken</b> .....	<b>107</b>
<b>2. Physikalisch-chemische Messungen</b> .....	<b>107</b>
2.1 NMR-Spektroskopie .....	107
2.2 Gaschromatographie .....	108
2.3 GC/MS-Spektroskopie .....	108
2.4 Massenspektrometrie .....	108
2.5 Elementar-Analysen .....	109
2.6 Kristallstrukturanalyse.....	109
<b>3. Synthesevorschriften</b> .....	<b>109</b>
3.1 Herstellung der substituierten Salicylaldehyde <b>1-4</b> .....	109
3.2 Synthese der Phenoxyimin-Verbindungen <b>5-54</b> .....	110
3.3 Synthese der Bis(phenoxyimin)-M(II)verbindungen <b>55-111</b> (M = Übergangsmetall) .....	110
3.4 Synthese der Diiminophosphanverbindungen <b>112-127</b> .....	112
3.5 Synthese der Diiminophosphan-Ni(II)komplexe <b>128-143</b> .....	113
3.6 Aktivierung der Nickelkatalysatoren.....	113
3.7 Dimerisierung von Propen mit den Komplexen <b>55-111</b> im Druckschlenkrohr ...	113
3.8 Dimerisierung von Propen mit den Komplexen <b>128-143</b> im Autoklaven .....	114
3.9 Allgemeine Herstellung der heterogenen Katalysatoren.....	114
3.10 Dimerisierung von Propen mit heterogenen Katalysatoren.....	114
<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>115</b>
<b>Summary</b> .....	<b>121</b>
<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>127</b>
<b>Anhang</b> .....	<b>134</b>
<b>Anhang A: Charakterisierung der Verbindungen 1-143</b> .....	<b>134</b>
<b>Anhang B: Homogene Dimerisierungsreaktionen von Propen</b> .....	<b>164</b>
<b>Anhang C: Isomerisierungsversuche</b> .....	<b>172</b>