

Optisch aktive Aren-Rutheniumkomplexe mit pseudo-tetraedrischer Struktur

Dissertation

zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

der Naturwissenschaftlichen Fakultät IV - Chemie und Pharmazie

der Universität Regensburg

vorgelegt von Ralf Oeschey

aus Ingolstadt/Obb.

1995

Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. H. Brunner

Promotionsgesuch eingereicht am: 22.05.1995

Prüfungsausschuß: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. J. Sauer

Prof. Dr. A. Merz

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Krienke

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von April 1993 bis Mai 1995 am Lehrstuhl Prof. Dr. Henri Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg.

Meinem hochgeschätzten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Henri Brunner

danke ich an dieser Stelle sehr herzlich für die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, seine stete Bereitschaft zur Diskussion, für viele Anregungen und sein großes Interesse am Fortgang und Gelingen dieser Arbeit.

„Es wird! Die Masse regt sich klarer!
Die Überzeugung wahrer, wahrer!
Was man an der Natur Geheimnisvolles pries,
das wagen wir verständig zu probieren,
und was sie sonst organisieren ließ,
das lassen wir kristallisieren.“

Johann Wolfgang von Goethe

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	
1.1	Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe und ihre Bedeutung	1
1.2	Aren-Ruthenium(II)-Komplexe - Verbindungen mit Zukunft	5
2	Optisch aktive η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe mit Schiffischen Basen als N,O- und N,N-Chelatliganden	
2.1	Einführung.....	10
2.2	Synthese und Eigenschaften der Edukte	
2.2.1	Di- μ -chloro-bis[η^6 -aren(chloro)ruthenium(II)]-Komplexe - Darstellung, Reaktivität und Synthesepotential	14
2.2.2	Die optisch aktiven Chelatliganden - bewährte Systeme für die Induktion von Chiralität.....	16
2.3	Synthese und Charakterisierung der neutralen, optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-chloro-salicylaldiminat-Komplexe	18
2.3.1	[(η^6 - <i>p</i> - <i>i</i> PrC ₆ H ₄ Me)Ru(pesa)Cl], (3a,b) - Darstellung und Eigenschaften des Diastereomergemisches.....	18
2.3.2	[(η^6 -C ₆ H ₆)Ru(pesa)Cl], (4a,b) - Darstellung und Eigenschaften des Diastereomergemisches	20
2.3.2.1	Versuche zur Diastereomerentrennung.....	24
2.3.2.2	Kristallstruktur von (4a)	26

2.4	Substitution des Chloridliganden in den Neutralkomplexen (3a,b) und (4a,b) gegen 4- bzw. 2-Methylpyridin und Triphenylphosphan.....	29
2.4.1	Darstellung der kationischen Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (5a,b) und (6a,b) sowie $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (7).....	30
2.4.1.1	Die reinen Diastereomeren (5a) und (6a) - Gewinnung und ^1H -NMR-spektroskopische Eigenschaften.....	32
2.4.1.2	Die Kristallstrukturen von (5a) und (6a).....	39
2.4.1.3	Epimerisierung von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (6a).....	44
2.4.1.4	Die Rotation des 2-Methylpyridinliganden - zwei metallorganische Atropisomere (7') und (7'') bei tiefen Temperaturen	48
2.4.2	Die Konfigurationsisomeren (8a)-(b) des Verbindungstyps $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	
2.4.2.1	Allgemeines zur Synthese der Isomeren (8a,b).....	54
2.4.2.2	Trennung der Diastereomeren (8a) und (8b) mit verschiedenen Konfigurationen des Rutheniumzentrums	56
2.4.2.3	NMR-spektroskopische Eigenschaften der Diastereomeren (8a) und (8b) - die unterschiedlich gehinderte Rotation des Triphenylphosphan-Liganden.....	58
2.4.2.4	Die helikale Struktur des Triphenylphosphan-Liganden - ein häufig vernachlässigter, stereochemischer Faktor der metallorganischen Chemie.....	65
2.4.2.5	Helizitätsumkehr von Triphenylphosphan - die erste kontrollierte Darstellung von metallorganischen Propellerisomeren	72
2.4.2.6	Die versuchte Kristallisation des Diastereomeren $(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (8b) - ein überraschendes Ergebnis.....	85

2.4.3	Kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung diastereomerer Komplexverbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	88
2.4.3.1	Mögliche Mechanismen - eine Diskussion der Grenzen und experi- mentellen Konsequenzen.....	89
2.4.3.2	Epimerisierung von (8a) , (8b) und (8c)	99
2.4.3.3	Epimerisierung von (8a) und (8b) unter Zusatz von Triphenyl- phosphan.....	104
2.4.3.4	Bestimmung der Aktivierungsparameter der Epimerisierung von (8a) in CDCl_3	109
2.4.3.5	Kinetik und Computersimulation der Austauschreaktion von Tri- phenylphosphan gegen Tri(<i>p</i> -tolyl)phosphan.....	111
2.4.3.6	Diskussion der reaktionskinetischen Befunde.....	137
2.4.4	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (11) - Einfluß der Propellerdrehbarkeit auf die Stabilität.....	139
2.4.5	Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, (12) - ein Solvensinter- mediat der Substitutionsreaktionen?.....	142
2.4.6	Identifizierung und Eigenschaften des Aqua-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (13)	150
2.4.7	CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe aus der Salicylaldimi- natreihe.....	156
2.5	Neue, optisch aktive $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ruthenium(II)-Komplexe mit chiralen N,N-Chelatliganden - der Einfluß der Donoratome auf die Konfigurationsstabilität.....	157
2.5.1	Darstellung und Eigenschaften von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{PF}_6$, (14a,b)	157
2.5.2	Darstellung und Charakterisierung von $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}\text{-}$ $(\text{pepy})\text{Cl}]$, (15a)	160

2.5.2.1	Kristallstruktur von (15a)	165
2.5.2.2	Epimerisierung von (15a)	167
2.5.3.	Substitution des Chloridliganden in (15a) gegen Triphenylphosphan.....	169
2.5.3.1	Trennung der Diastereomeren (S_{Ru}, S_C)- und (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (16a) und (16b)	173
2.5.3.2	Kristallstrukturen der diastereomeren Komplexe $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (16a) und (16b)	174
2.5.3.3	Die Temperaturabhängigkeit der Triphenylphosphan-Propellerrotation in den Komplexen (S_{Ru}, S_C)- und (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (16a) und (16b)	180
2.5.3.4	Epimerisierung von (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (16b)	184
2.5.3.6	CD-Spektren der Komplexe (15a) , (16a) und (16b) der Pyrrolaldehydminatreihe	189
3	Katalytische Hydrosilylierungen	190
3.1	Modellreaktion und Analytik	190
3.2	Eingesetzte Rutheniumkomplexe, Reaktionsbedingungen und katalytische Aktivität	193
3.3	Interpretationsansätze zur Stereoselektivität	194
4	Experimenteller Teil	
4.1	Allgemeines	
4.1.1	Arbeitsweise	197
4.1.2	Analytik	198
4.1.3	Chemikalien	200
4.1.4	Säulenchromatographie	201

4.1.5	Text- und Datenverarbeitung	201
4.2	Präparative Arbeiten	
4.2.1	Synthese der dimeren $[\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$ -Komplexe und der Chelatliganden.....	
4.2.1.1	Darstellung von $[\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$, (1).....	202
4.2.1.2	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (2)	203
4.2.1.3	Darstellung von (<i>S</i>)-(+)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, Hpesa	204
4.2.1.4	Darstellung von (<i>S</i>)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, pepyra	205
4.2.1.5	Darstellung von (<i>S</i>)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldimin, Hpepy	206
4.2.1.6	Darstellung von N-(<i>tert</i> -butyl)salicylaldimin, Hbusa	207
4.2.2	Synthese der monomeren $\eta^6\text{-Aren-Ruthenium(II)-chloro-Komplexe}$ mit Schiffischen Basen als N,O-Chelatliganden	
4.2.2.1	Darstellung von $[(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (3a,b)	208
4.2.2.2	Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (4a,b)	210
4.2.3	Substitution des Chloridliganden in (3a,b) und (4a,b) gegen 4- und 2-Methylpyridin	
4.2.3.1	Synthese von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (5a).....	213
4.2.3.2	Synthese von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (6a)	215
4.2.3.3	Synthese von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (7)	216
4.2.4	Darstellung der Konfigurationsisomeren (8a), (8b), (8c) und (8d) von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$	
4.2.4.1	Synthese von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}},M_{\text{PPh}_3})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (8a)	219
4.2.4.2	Abtrennung von $(S_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (8b)	222
4.2.4.3	Synthese von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}},P_{\text{PPh}_3})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (8c)	224

4.2.4.4	Synthese von (R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3}) - $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6 \cdot CH_2Cl_2$, (8d)	225
4.2.5	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)\{P(p\text{-tolyl})_3\}]PF_6$, (9a,b)	226
4.2.6	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(busa)Cl]$, (10)	228
4.2.7	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(busa)(PPh_3)]PF_6$, (11)	229
4.2.8	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)]_2(PF_6)_2 \cdot 2CO(CH_3)_2$, (12)	231
4.2.9	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(H_2O)]PF_6$, (13)	233
4.2.10	Darstellung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepyra)Cl]PF_6$, (14a,b)	
4.2.10.1	Synthese von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepyra)Cl]Cl$, (14a',b')	235
4.2.10.2	Austausch des Chlorid-Anions von (14a',b') gegen Hexafluoro- phosphat	236
4.2.11	Darstellung von (S_{Ru}, S_C) - $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)Cl]$, (15a)	238
4.2.12	Darstellung und Diastereomerentrennung von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pe-py)(PPh_3)]PF_6$, (16a,b)	241
4.3	Kinetische und Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Mes- sungen	
4.3.1	1H -NMR-spektroskopische Bestimmung von Geschwindigkeits- konstanten	247
4.3.2	NMR-spektroskopische Verfolgung der Austauschkinetiken	250
4.3.3	NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur	252
4.4	Durchführung der katalytischen Hydrosilylierungen	
4.4.1	Allgemeine Vorschrift	252
4.4.2	Derivatisierung und Analytik	253
5	Zusammenfassung	254
6	Anhang	266
7	Literaturverzeichnis	272

1 Einleitung

1.1 Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe und ihre Bedeutung

Bereits 1911 gelang es dem Schweizer Chemiker A. Werner, die optischen Antipoden der oktaedrisch koordinierten Kobaltkomplexe $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ (en = 1,2-Diaminoethan) über eine Racematspaltung mit dem chiralen Anion der 3-Bromcampher-10-sulfonsäure zu trennen [1]. Diese Leistung kann als konsequente Fortentwicklung seiner, 1913 mit einem der ersten Nobelpreise ausgezeichneten Koordinationstheorie gesehen werden, welche er auf der Basis der Trennung von *cis*- und *trans*-Isomeren quadratisch-planar und oktaedrisch koordinierter Metallkomplexe begründet hatte. Die Ursache der optischen Aktivität von Komplexen dieser Art, insbesondere der Trischelatkomplexe $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$, die bis heute intensiv untersucht werden [2], liegt in einer als helikal aufzufassenden Anordnung der Chelatliganden um das Metallatom. Für die Spezifikation der dabei auftretenden Konfigurationen wurde eine eigene Nomenklatur eingeführt, die sich auch hinsichtlich der Konformationsanalyse der gewellt vorliegenden, fünfgliedrigen Chelatringe bewährt hat [3]. Der schnelle Fortschritt auf diesem Gebiet ist eng verbunden mit der gleichzeitigen Entwicklung der heute zur Verfügung stehenden Methoden, wie der Kristallstrukturanalyse, der NMR-Spektroskopie und der chiroptischen Methoden (ORD- bzw. CD-Spektroskopie).

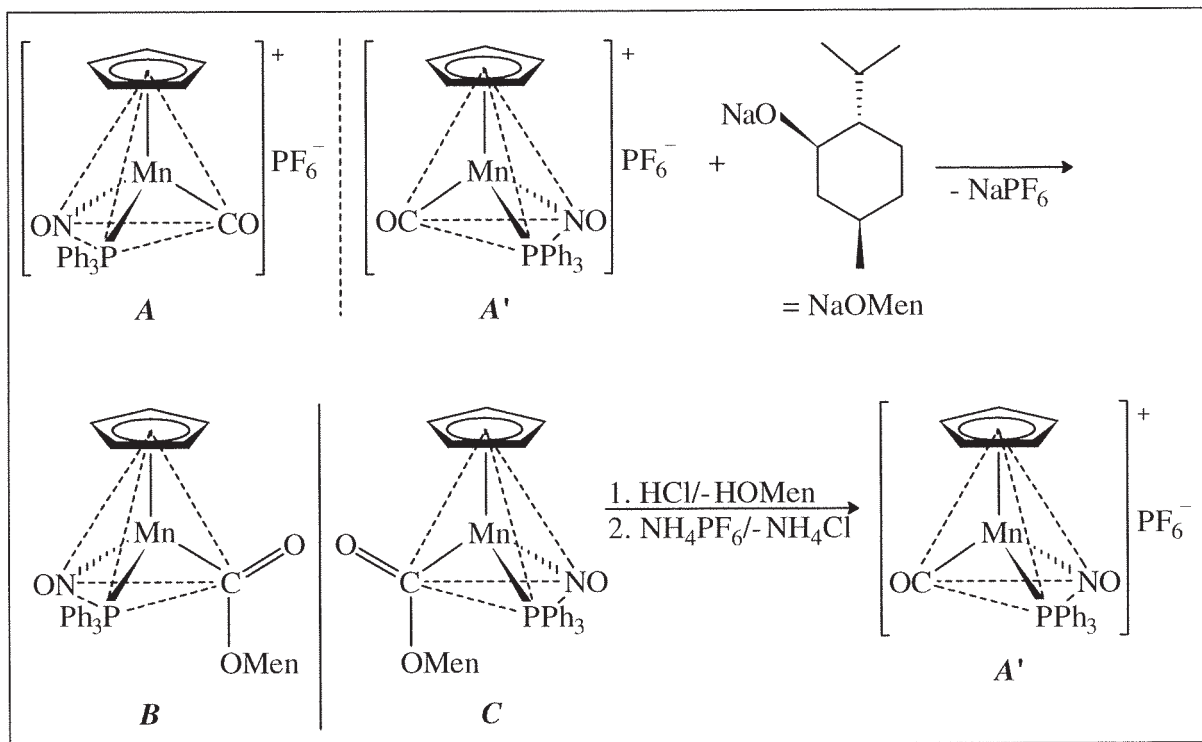
Mit der Erkenntnis der richtigen Struktur von Ferrocen durch E. O. Fischer und G. Wilkinson wurde 1952 [4] der Weg zu neuen Verbindungen beschritten, denen eine stetig steigende Bedeutung zukommen sollte: die Sandwich- und Halbsandwich-Komplexe von Übergangsmetallen mit π -gebundenen Cyclopentadienylliganden. Auf diesen Ergebnissen aufbauend [5] waren nunmehr auch metallorganische Komplexe mit zyklischen Liganden verschiedener Ringgröße zugänglich [6a]. Cyclopentadienylkom-

plexe, insbesondere die Metallocene, nehmen heute einen breiten Raum in der metallorganischen Forschung ein [7].

Die optisch aktiven Metallkomplexe des klassischen Werner-Typs eröffneten eine Möglichkeit zur Klärung von Reaktionsmechanismen an stereogenen Metallzentren [3, 8]. Die Ende der sechziger Jahre publizierten, ersten Beispiele für optisch aktive metallorganische Komplexe mit stereogenen Metallzentren übertragen dieses Konzept auf den Bereich der metallorganischen Chemie [9]. Von diesem Zeitpunkt an stieg die Zahl der synthetisierten und charakterisierten, optisch aktiven Organometallkomplexe kontinuierlich, wobei in den meisten Fällen die zentralen Metallatome pseudo-tetraedrisch oder tetragonal pyramidal koordiniert sind [10-12]. Die Kennzeichnung der absoluten Konfiguration für stereogene Metallzentren in metallorganischen Verbindungen erfolgt dabei mit der durch Tirouflet et al. [13] sowie Stanley und Baird [14] vorgeschlagenen Erweiterung des (*R,S*)-Systems von Cahn, Ingold und Prelog [15]. Polyhapto gebundene Liganden werden demzufolge als Pseudo-Atome betrachtet, deren virtuelle Ordnungszahl, und damit ihre Priorität, sich aus der Summe aller an das Metallzentrum gebundenen Atome ergibt.

Charakteristisch für die Mehrzahl dieser Komplexe ist die Entstehung von Diastereomeren aus prochiralen Vorstufen, falls, wie zum Beispiel bei pseudo-tetraedrischer Koordination, einer der vier verschiedenen Liganden optische Aktivität aufweist. Der Grund hierfür liegt im Aufbau eines stereogenen Zentrums am Metallatom. Diese diastereomeren Komplexe können in vielen Fällen wegen ihrer unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften getrennt werden. Eine Spaltung der Diastereomeren in die Enantiomeren, analog zur klassischen Racematspaltung via diastereomerer Salze in der organischen Chemie, ist jedoch nur möglich, wenn der chirale Ligand ohne Veränderung der Stereochemie am Metallatom abgespalten werden kann. Die erste Trennung dieser Art wurde, wie in Schema 1 gezeigt, an den enantiomeren Cyclopentadienyl-Mangan(II)-Komplexen **A** und **A'** durchgeführt [9, 10, 11]. Die nucleophile Addition des Mentholat-Anions an den Carbonylliganden des Kations $[\text{CpMn}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ führt zu den diastereomeren Neutralkomplexen **B** und **C**. Das optisch aktive Hilfsreagenz Menthol kann dann aus den getrennten Diastereomeren durch Umsetzung mit

Salzsäure abgespalten werden. Die resultierenden, zu **A** und **A'** analogen Chloride ergeben nach Austausch des Anions in einer Metathesereaktion mit Ammoniumhexafluorophosphat die reinen Enantiomeren **A** und **A'**.



Schema 1. Die Racematspaltung enantiomerer Cyclopentadienyl-Mangan(II)-Komplexe [9-11].

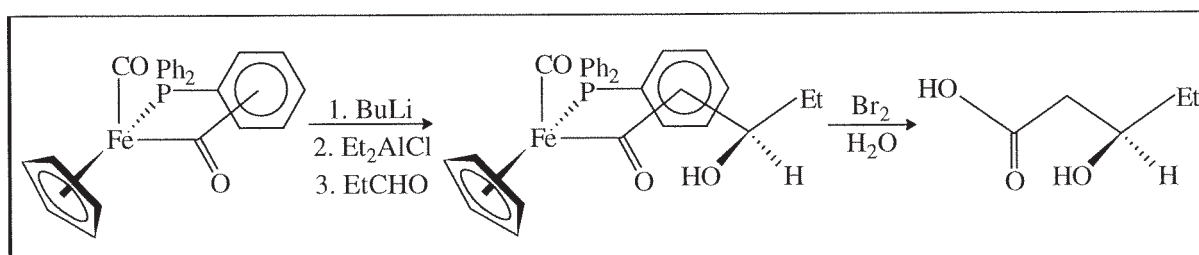
Durch Substitution des Mentholats in den diastereomeren Komplexen **B** und **C** mit Alkyl-Nucleophilen können die enantiomeren Acylkomplexe $[\text{CpMn}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ dargestellt werden [16].

Die Entwicklung optisch aktiver Cyclopentadienylkomplexe stellte ein wertvolles Instrument zum Studium des räumlichen Ablaufs von Reaktionen an den Metallzentren zur Verfügung [10-12, 17, 18]. Im Bereich der Organischen Chemie haben sich in analoger Weise stereogene Kohlenstoffzentren zur Aufklärung der Mechanismen von Substitutionsreaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom bewährt [19a].

Reaktionen an stereogenen Metallzentren sind nicht nur unter mechanistischen Gesichtspunkten interessant. Vergleichbare Prozesse können auch in katalytischen Reaktionen auftreten, die optische Induktionen bei der Produktbildung ermöglichen. Bei vielen asymmetrischen Katalyseverfahren mit Metallkomplexen und chiralen Liganden

wird während des Katalysezyklus auch das Metallatom zu einem stereogenen Zentrum [20]. Der zyklische Wechsel zwischen der reduktiven Eliminierung chiraler Produktmoleküle und der Anlagerung prochiraler Substratmoleküle bewirkt einen ständigen Ab- und Neuaufbau der Metallkonfiguration. Der optisch aktive Ligand sollte deshalb unter kinetischer oder thermodynamischer Kontrolle eine bestimmte Konfiguration des katalytisch aktiven Metallzentrums begünstigen. Im Hinblick auf die räumliche Nähe zum sich bildenden stereogenen Zentrum im Substrat könnte der Einfluß der Metallkonfiguration auf die Stereochemie des Produktes von großer Bedeutung sein. Somit können stereochemische und kinetische Untersuchungen an Übergangsmetallkomplexen wertvolle mechanistische Informationen über Substitutions-, Migrations- und Insertionsreaktionen unter dem Aspekt der asymmetrischen Katalyse liefern [10-12, 17, 18, 20, 21].

Darüber hinaus haben sich chirale Cyclopentadienylkomplexe auch für stöchiometrische, stereoselektive Umsetzungen als geeignet erwiesen. So sind je nach Struktur des Restes R die verschiedensten, organischen Reaktionen am Acylliganden der optisch aktiven Auxiliare $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ [22] und $[\text{CpRe}(\text{NO})(\text{PPh}_3)(\text{COR})]$ [22, 23] mit hohen Stereoselektivitäten durchführbar. Die Stereoselektion erfolgt dabei durch ein komplexes Zusammenspiel von abstoßenden Wechselwirkungen zwischen den Sauerstoffatomen der Liganden und der einseitigen sterischen Abschirmung der Acylgruppe durch den Triphenylphosphan-Liganden [22, 24].



Schema 2. Ein Beispiel für stereoselektive, stöchiometrische Reaktionen mit dem optisch aktiven Auxiliar $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{COCH}_3)]$ zur Darstellung enantiomerenreiner organischer Verbindungen; hier eine stereoselektive Aldolreaktion [22, 24].

Die nahezu enantiomerenreinen organischen Zielverbindungen können mittels oxidativer Spaltung der Metall-Acyl-Bindungen freigesetzt werden.

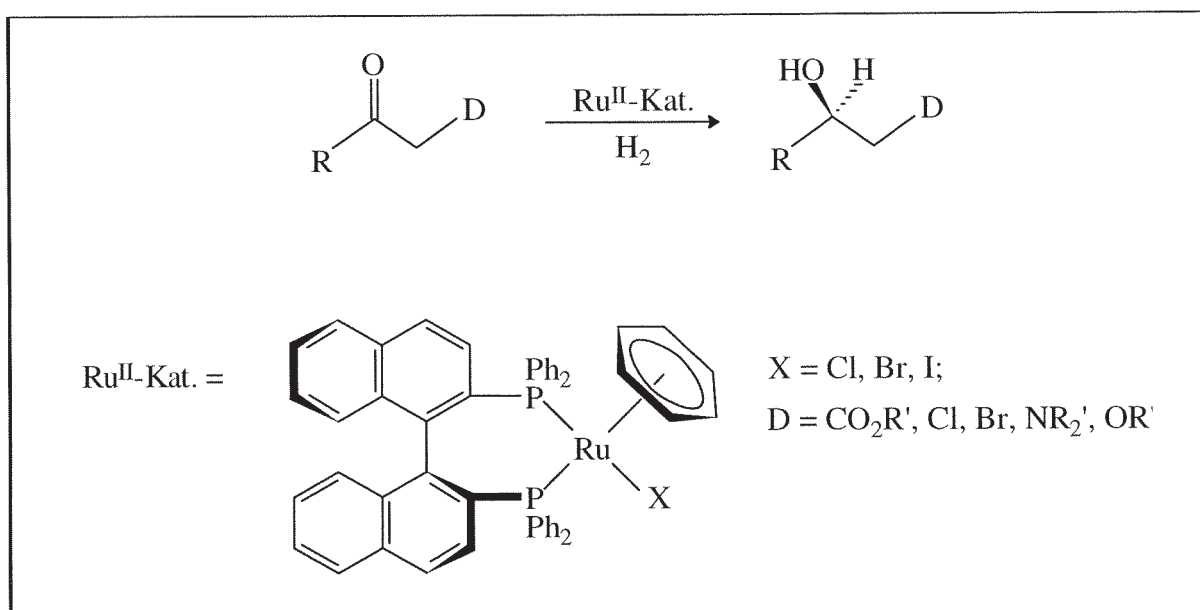
Aufgrund verschärfter, gesetzlicher Bestimmungen wird sich der anhaltende Trend zur Entwicklung von Methoden für die Produktion enantiomerenreiner Wirkstoffe in Zukunft wohl verstärken. Klassische Verfahren zur Herstellung von chiralen Präparaten sind vor allem die Racematspaltung, die Anwendung biochemischer Methoden sowie die Verwendung enantiomerenreiner Synthesebausteine biogenen Ursprungs ("chiral Pool") [25a]. Daneben haben sich sowohl katalytische als auch stöchiometrische asymmetrische Verfahren etabliert [25a, 25b]. Wegen der möglichen Vervielfältigung chiraler Information sind unter ökonomischen Gesichtspunkten im Regelfall asymmetrische katalytische Methoden erheblich attraktiver. Die metallorganische Chemie wird sich deshalb auch in Zukunft mit Fragestellungen befassen, die auf mögliche Zwischenstufen mit stereogenen Metallzentren im Verlauf katalytischer Reaktionen ausgerichtet sind. Dabei kommt zweifellos der Suchforschung nach dem "Try and Error"-Prinzip oder der gezielten Ligandenvariation große Bedeutung zu. Genauso unverzichtbar sind in diesem Zusammenhang experimentelle Studien zur Reaktivität potentiell katalytisch wirksamer Organometallkomplexe.

1.2 η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe - Verbindungen mit Zukunft

η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe bergen ein großes Potential für die Zukunft in sich. Zur Verdeutlichung dieser Feststellung soll hier ohne Anspruch auf Vollständigkeit ein kurzer Abriss über neuere Entwicklungen zur Synthese und Nutzung dieser Verbindungen gegeben werden.

Die Arbeiten von Noyori und Takaya fruchteten bereits in den achtziger Jahren in der Ausarbeitung einer breit anwendbaren Methode zur homogen-katalytischen, enantioselektiven Hydrierung von prochiralen Alkenen. Die dabei verwandten Katalysatoren bestanden aus neutralen Ruthenium(II)-Komplexen mit dem axial-chiralen Liganden 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl (BINAP) und zwei weiteren anionischen Liganden (RCO_2 , Hal) [26]. Für die Hydrierung von prochiralen Ketonen dagegen er-

wiesen sich kationische η^6 -Aren-Ruthenium(II)-halogeno-Komplexe mit demselben bidentaten Phosphanliganden als äußerst erfolgreich [27]. Diese Komplexe verlieren unter den Reaktionsbedingungen den η^6 -gebundenen Arenliganden. Dabei entstehen katalytisch aktive, ungesättigte Spezies, deren Zusammensetzung jedoch nicht einheitlich ist [27]. Für die Realisierung hoher Enantioselektivitäten sind Donorfunktionen in den Substraten als dirigierende Gruppen von entscheidender Bedeutung [26, 27].

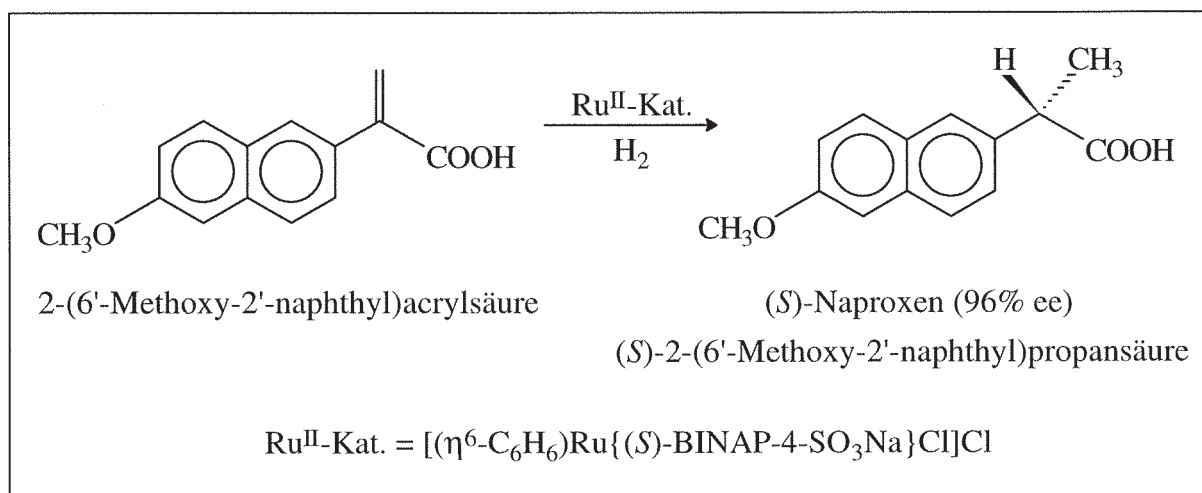


Schema 3. Katalytische, enantioselektive Hydrierung von prochiralen Ketonen nach Takaya und Noyori [27].

Kurze Zeit später fanden Takaya et al. eine bisher noch nicht zufriedenstellend geklärte Verstärkung der Aktivität dieses Katalysators bei der asymmetrischen Oxidation von cis-1,2-Cyclohexandimethanol durch den Zusatz anionischer Tenside [28].

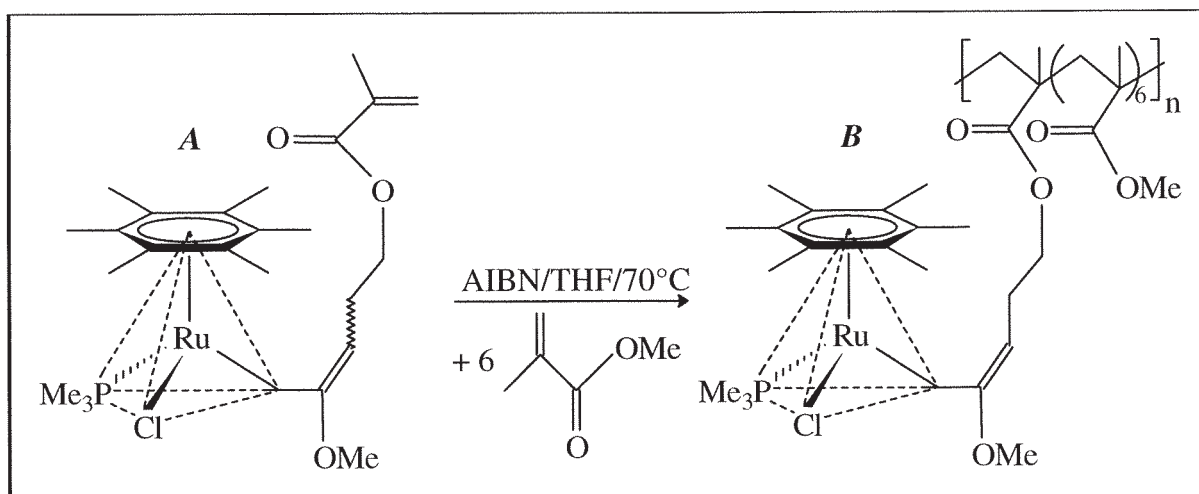
Ein Weg mit technisch interessanter Dimension wurde mit der Heterogenisierung des von Noyori und Takaya entwickelten Katalysators beschriftet [29]. Dem BINAP-Liganden wurden hierbei durch Sulfonierung der Phenylringe hydrophile Eigenschaften verliehen. Die Fixierung des resultierenden Katalysators erfolgte in einer Ethylenglykolphase auf porösen Glasperlen. Es wurden sogar Bedingungen gefunden, bei denen nicht nur die Hydrierung von 2-(6'-Methoxy-2'-naphthyl)acrylsäure in einer 1:1-Mischung Chloroform/Cyclohexan zu dem Entzündungshemmer (*S*)-Naproxen mit dem

gleichen Enantiomenüberschuß wie in homogener Phase abläuft, sondern sich der Katalysator darüber hinaus aus den Komponenten Glasperlen, Ethylenglykol und Ruthenium(II)-Komplex selbst strukturierte [29].



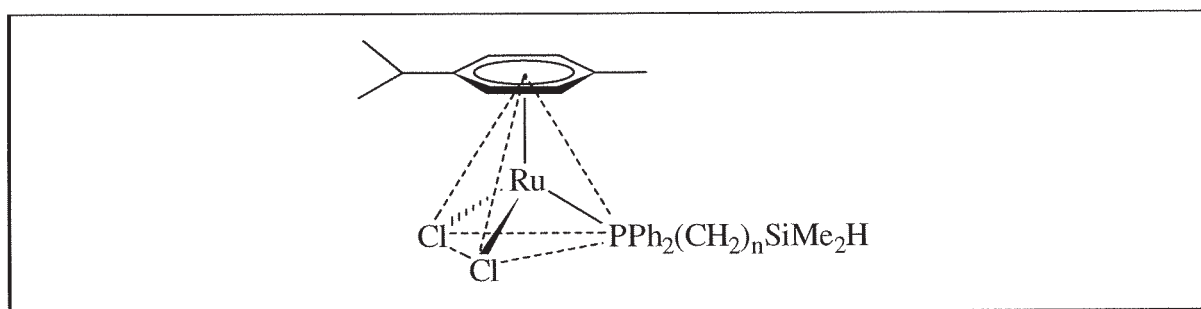
Schema 4. Katalytische, enantioselektive Hydrierung eines Naproxenvorläufers mit einem abgewandelten Katalysator nach Takaya und Noyori [26] in heterogener Phase (Ethylenglykol auf porösen Glasperlen) [29].

Eine andere Möglichkeit der Immobilisierung von η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen besteht in der Fixierung durch Cyclodextrine, wobei der aromatische Ligand hydrophobe Wechselwirkungen mit dem unpolaren Inneren der Cyclodextrinhohlräume eingeht [30]. Ebenfalls sehr attraktiv für katalytische Anwendungen erscheint die vor kurzem gelungene Synthese des Copolymers **B** (Schema 5) mit Monomereinheiten, die mit η^6 -Aren-Ruthenium(II)-alkenyl-Komplexfragmenten verknüpft sind [31]. Die Polymerisation erfolgt über die radikalisch gestartete Umsetzung der mit Methacrylsäuremethylester-Resten funktionalisierten η^6 -Aren-Ruthenium(II)-alkenyl-Monomeren **A** mit sechs Moläquivalenten Methacrylsäuremethylester. Sowohl die reaktive Ruthenium-Chlorid-Bindung als auch die Ruthenium-Phosphan-Bindung könnten über die Einführung optisch aktiver Liganden die Ausstattung des Polymers mit chiraler Information ermöglichen.



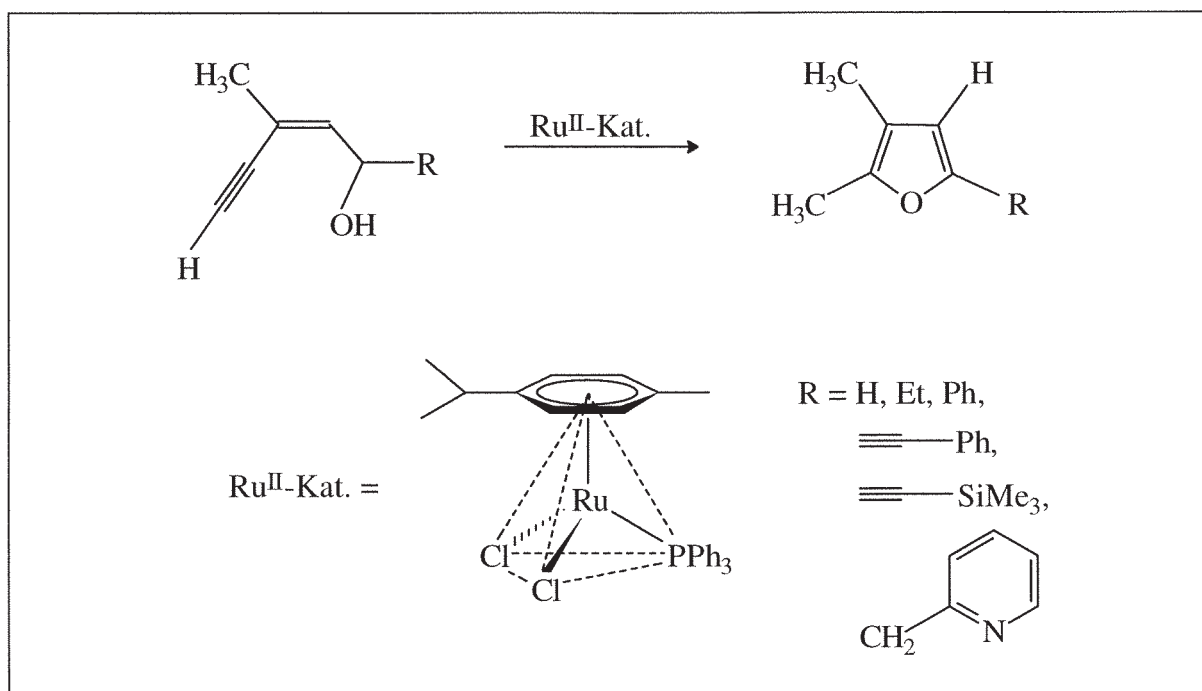
Schema 5. Ein Copolymer mit Monomeren, die mit η^6 -Aren-Rutheniumeinheiten verknüpft sind [31].

Die unlängst synthetisierten η^6 -*para*-Cymol-Ruthenium-[(diphenylphosphino)alkyl]-dimethylsilan-Komplexe (*para*-Cymol = p - $i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me}$) mit der in Schema 6 angegebenen Struktur weisen eine ungewöhnlich hohe Reaktivität der Silicium-Wasserstoff-Bindung auf [32]. Damit eröffnet sich eine weitere Alternative für die Verknüpfung von monomeren η^6 -Aren-Rutheniumeinheiten mit polymeren Trägern [32]. Die reaktiven Ruthenium-Chlorid-Bindungen sollten eine zusätzliche Kombination mit optisch aktiven Liganden ermöglichen.



Schema 6. Ein monomerer η^6 -Aren-Rutheniumkomplex mit einer außerordentlich reaktiven Silicium-Wasserstoff-Bindung ($n = 1, 2$) [32].

Einen neuartigen Zugang zu in 5-Position substituierten Furanderivaten bietet die katalytische Zyklisierung funktionalisierter Hydroxyenine unter milden Bedingungen (Schema 7) [33]. Als Katalysator dient hierbei ein η^6 -*para*-Cymol-Rutheniumkomplex mit reaktiven Ruthenium-Chlorid-Bindungen.



Schema 7. Eine neue Synthesemethode für substituierte Furane unter Verwendung eines η^6 -Aren-Rutheniumkomplexes als Katalysator [33].

Diese wenigen Beispiele verdeutlichen, daß η^6 -Aren-Rutheniumkomplexe ein vielversprechendes synthetisches und katalytisches Potential in sich bergen. Gelingt die Verknüpfung der monomeren η^6 -Aren-Rutheniumkomplexe mit chiraler Information, so sind konkrete Anwendungen auf dem Gebiet der enantioselektiven Katalyse zu erwarten [27, 34]. Gleichwohl sind nur wenige Beispiele von chiralen η^6 -Arenkomplexen mit diesem Metallzentrum bekannt [35-39]. Bei den meisten dieser Verbindungen handelt es sich um Komplexe mit den Anionen von Aminosäuren als Chelatliganden, wobei die Diastereomeren nicht getrennt wurden [37, 38].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diastereomere η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe mit chiralen, bidentaten Schiffischen Basen als Chelatliganden und einem weiteren, einzähnigen Liganden untersucht, die zum Teil bereits literaturbekannt sind [39]. Im Vordergrund des Interesses standen hierbei die stereochemischen Konsequenzen und mechanistischen Aspekte bei Substitutionsreaktionen an den stereogenen Rutheniumzentren sowie bei Konfigurationsänderung derselben. Ausgewählte Vertreter dieser optisch aktiven, metallorganischen Komplexe wurden anschließend auf ihre Eignung als Katalysatoren für die enantioselektive Hydrosilylierung getestet.

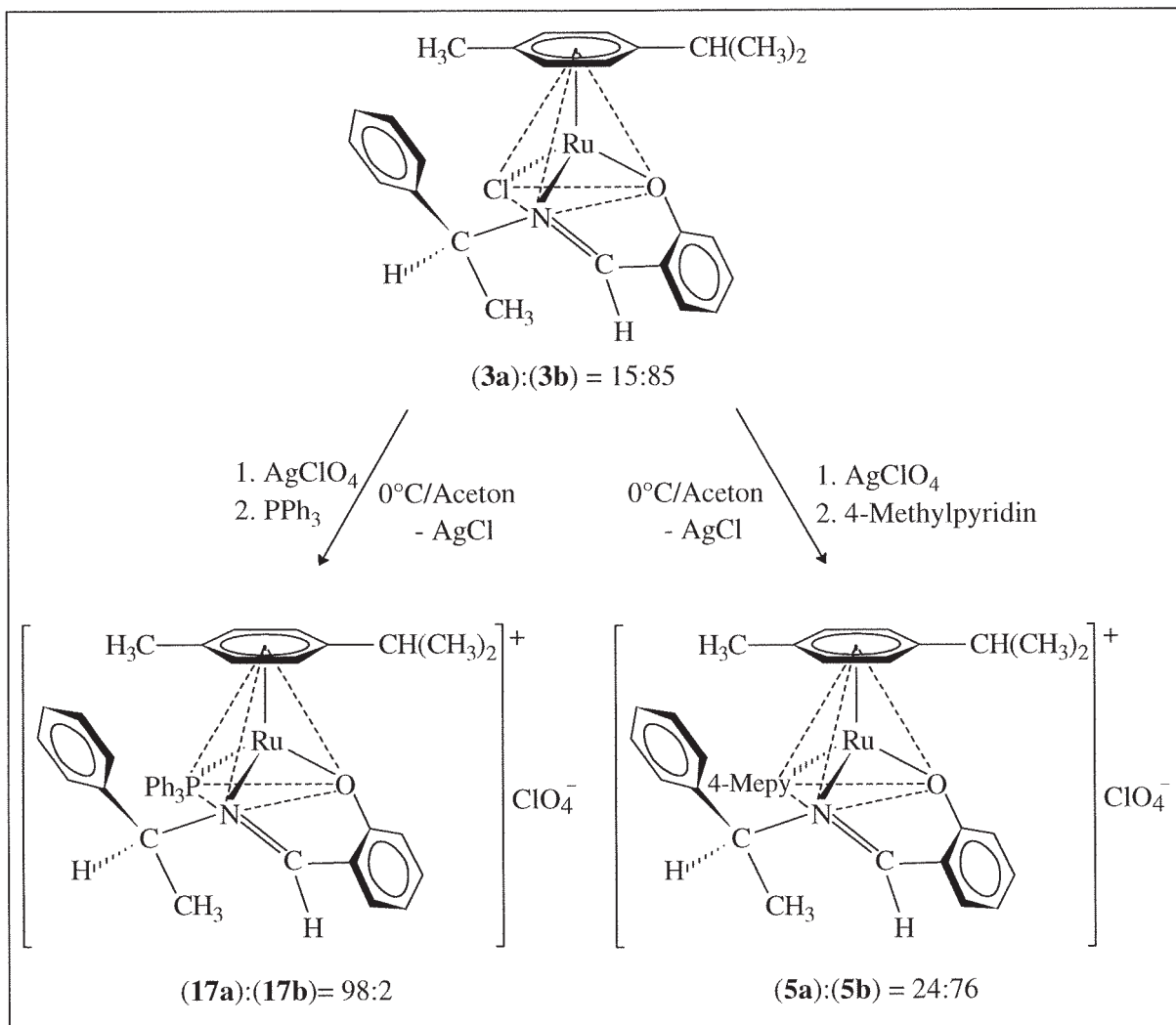
2 Optisch aktive η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe mit Schiffischen Basen als N,O- und N,N-Chelatliganden

2.1 Einführung

Der stereochemische Verlauf von Substitutionsreaktionen am stereogenen Metallzentrum in Cyclopentadienyl-Ruthenium(II)-Komplexen mit chiralen Phosphan- oder Cyclopentadienylliganden ist gut untersucht [12, 17, 18]. Ebenfalls gut charakterisiert sind die Cyclopentadienylkomplexe verschiedener Übergangsmetalle wie Kobalt, Molybdän und Wolfram mit zweizähligen und fünfringbildenden Iminliganden, abgeleitet von Pyridin-2- und Pyrrol-2-carbaldehyd und einem chiralen Amin [40-43]. Während jedoch die metallorganische Chemie von η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen gut entwickelt ist [44], sind nur wenige Untersuchungen zur Synthese und Reaktivität von optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen mit chiralen Chelatliganden dieses Typs bekannt [39].

In den vergangenen vier Jahren erschienen drei Publikationen einer indischen Arbeitsgruppe über die Synthese neuartiger, diastereomerer η^6 -*para*-Cymol-Ruthenium(II)-Komplexe mit einer Schiffischen Base als zweizähligem, sechsringbildendem N,O-Chelatliganden [39]. Die Schiffische Base stellt dabei das Kondensationsprodukt von (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin und Salicylaldehyd dar. Schema 8 zeigt einen Teil der beschriebenen Komplexe mit den entsprechenden Reaktionssequenzen und den Diastereomerenverhältnissen, wie sie bei den Synthesen anfielen. Hier sind nur die mit (**a**) gekennzeichneten, (R_{Ru})-konfigurierten Diastereomeren abgebildet. Diese Zuordnung wird auch in allen folgenden Schemata verwandt. Die damit implizierten Konfigurationszuweisungen erfolgen allein in diesem Schema im Sinne bereits erschienener

Veröffentlichungen der indischen Arbeitsgruppe. Sie werden in allen folgenden Schemata richtiggestellt, da sie sich als nicht korrekt erwiesen haben [39, 45].



Schema 8. Diastereomere η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe nach Mandal und Chakravarty [39].

Die Umsetzung des Diastereomerengemisches (3a,b) mit Silberperchlorat und 4-Methylpyridin, 4-Mepy bzw. Triphenylphosphan, PPh₃ in kaltem Aceton führte zu den Substitutionsprodukten (5a,b) und (17a,b). Eine Trennung der Diastereomeren (3a,b) war weder durch chromatographische Methoden noch mittels fraktionierender Kristallisation möglich. Die röntgenstrukturanalytische Untersuchung von Einkristallen des Gemisches zeigte, daß beide Isomere in der Elementarzelle im Verhältnis 1:1 vorliegen, obwohl die ¹H-NMR-spektroskopische Charakterisierung der gleichen Probe dasselbe Verhältnis von 15:85 wie vor der Kristallisation offenbarte [39b]. Die Diastereo-

meren (**5a,b**) konnten ebenfalls nicht getrennt werden, während (**17a**) angeblich rein erhalten wurde, und die Röntgenstrukturanalyse (R_{Ru})-Konfiguration belegt [39a, 39b]. Die Konfigurationsstabilität der synthetisierten, neuartigen Komplexe wurde nicht untersucht [39].

Diastereomere Metallkomplexe, die sich nur in der Konfiguration des Metallatoms unterscheiden, weisen im Regelfall einen nahezu spiegelbildlichen Verlauf der CD-Spektren auf, da diese primär durch das Absorptionsverhalten des Metallchromophors beeinflußt werden. Der Grund hierfür ist die im allgemeinen geringere Energie für die entsprechenden Metall-Ligand-, Ligand-Metall-CT- und Ligandenfeld-Elektronenübergänge gegenüber den meisten der Intraligandübergänge. Geringfügige, konstitutionelle Veränderungen der Liganden zeigen deshalb kaum merkliche Auswirkungen auf den Verlauf der Spektren [11]. Dagegen ist eine Zuordnung von Konfigurationen auf der Grundlage der Messung des circulardichroitischen Verhaltens und der bekannten Konfiguration einer Vergleichssubstanz im Falle von sehr unterschiedlichen Liganden oder Substituenten nicht möglich. Ihr jeweiliger Beitrag zu den, das Absorptionsverhalten bestimmenden, elektronischen Übergängen ist stark von ihrer Natur (Polarisierbarkeit, Elektronegativität) abhängig [35, 46].

Mandal und Chakravarty ordneten jedoch dem in Lösung bevorzugten Diastereomeren von sowohl (**3a,b**) als auch (**5a,b**) auf der Basis eines Vergleichs von CD-Spektren und der bekannten (R_{Ru})-Konfiguration von (**17a**) (S_{Ru})-Konfiguration zu [39]. Der Schluß auf einen Reaktionsverlauf mit Konfigurationsinversion im Fall der Substitution des Chloridliganden gegen Triphenylphosphan, sowie mit Retention bei der Substitution gegen 4-Methylpyridin war die fatale Folge [39]. Auch unter Berücksichtigung des unterschiedlichen sterischen Anspruchs von 4-Methylpyridin und Triphenylphosphan ist nicht einzusehen, weshalb im einen Fall der Angriff des Nucleophils am nach der Halogenidabstraktion verbleibenden Metallfragment unter Inversion, im anderen Fall unter Retention der Konfiguration des Metallzentrums ablaufen sollte. Setzt man eine kinetisch kontrollierte Produktbildung und einen dissoziativen Reaktionsmechanismus voraus, so ist mit der Annahme einer unter den Reaktionsbedingungen stabilen Konfiguration von Produkten und Edukten nur die Konfigurationsstabilität der Zwischen-

stufen für die Stereochemie der Reaktion verantwortlich. Im Gegensatz zum klassischen S_N1 -Substitutionsmechanismus am tetraedrisch substituierten Kohlenstoffatom der organischen Chemie [19b], weisen die bei Substitutionsreaktionen an stereogenen Metallzentren auftretenden, koordinativ ungesättigten Zwischenstufen meist relativ hohe Inversionsbarrieren auf. Deshalb verlaufen hier derartige Reaktionen im Regelfall unter Erhalt der Konfiguration [10-12, 17, 46-49]. Aus dem Bereich der metallorganischen Chemie sind nur wenige Beispiele für einen Reaktionsverlauf mit Konfigurationsinversion bekannt [46-49].

Das Interesse an den beschriebenen Komplexen hinsichtlich der Konfigurationsstabilität sowie der stereochemischen Konsequenzen bei Substitutionsreaktionen ist unter anderem aus den folgenden Gründen groß. Zum einen gelang es Noyori und Takaya, eine Methode zur homogen-katalytischen, enantioselektiven Hydrierung von prochiralen Ketonen und Alkenen mit η^6 -Aren-Rutheniumkomplexen und dem axial-chiralen Chelatphosphanliganden BINAP als Katalysatoren zu entwickeln [26, 27]. Zum anderen stellen die von Mandal und Chakravarty beschriebenen Verbindungen ein relativ seltenes Bindeglied zwischen der klassischen Koordinationschemie im Werner'schen Sinne und der metallorganischen Chemie dar. Wie in dem komplexen Kation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ [50, 51], findet man hier eine Kombination des nach dem HSAB-Prinzip als relativ weiche Lewis-Säure aufzufassenden Komplexfragments $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}]^{2+}$ mit Liganden von verhältnismäßig harter Lewis-Basizität [50-52]. Diese Liganden (Aryloxid, Halogenid) sind in der spektrochemischen Reihe mehr links einzuordnen und besitzen keinen ausgeprägten π -Akzeptorcharakter [50-52].

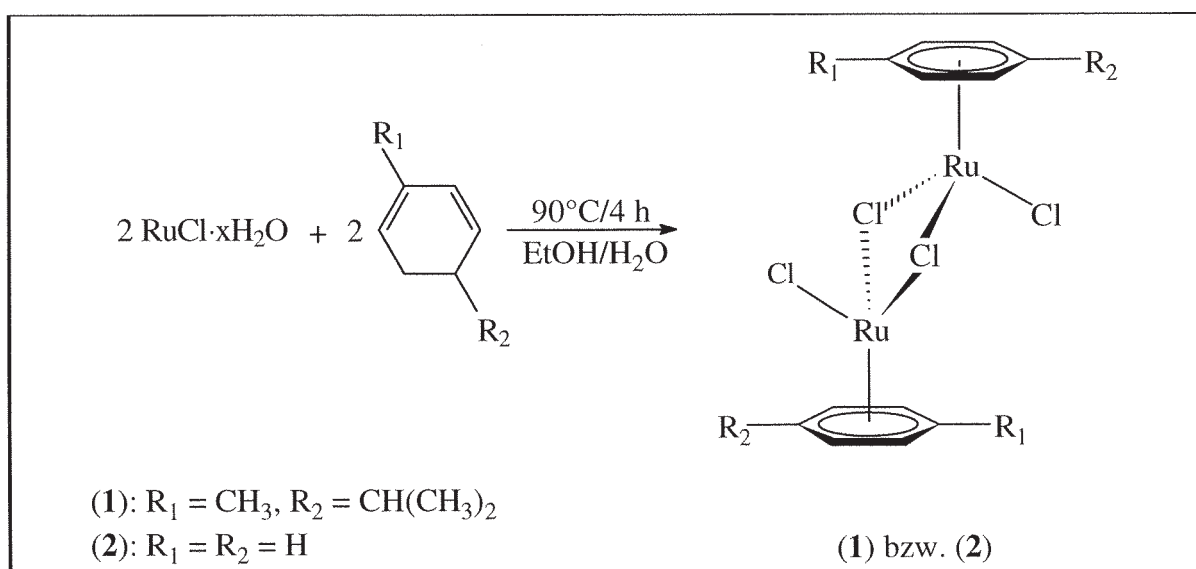
Das Ziel dieser Arbeit erstreckte sich deshalb nicht nur auf die Überprüfung bereits publizierter Ergebnisse die Ligandensubstitution an η^6 -Aren-Rutheniumkomplexen mit chiralen N,O-Chelatliganden betreffend [39]. Von weit größerem Interesse war die Untersuchung von Reaktivität und Konfigurationsstabilität der beschriebenen sowie ähnlicher Ruthenium(II)-Verbindungen. Die helikale Konfiguration des Triphenylphosphan-Liganden in diesen Komplexen und ihre strukturellen Konsequenzen wurde dabei überraschenderweise zum Gegenstand intensiver Untersuchungen [53]. Zur Er-

weiterung und Überprüfung der gewonnenen Erkenntnisse erschien auch die Synthese von neuen ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-Komplexen mit chiralen N,N-Chelatliganden vielversprechend.

2.2 Synthese und Eigenschaften der Edukte

2.2.1 Di- μ -chloro-bis[η^6 -Aren(chloro)ruthenium(II)]-Komplexe - Darstellung, Reaktivität und Synthesepotential

Die dimeren η^6 -Aren-Rutheniumkomplexe [$(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2$] $_2$, (**1**) [44, 54, 55] und [$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2$] $_2$, (**2**) [44, 54-57] haben sich für die Synthese von pseudotetraedrischen Ruthenium(II)-Komplexen der allgemeinen Formulierung (η^6 -Aren)- $\text{RuL}_1\text{L}_2\text{L}_3$ bewährt [44, 56-61]. Sie werden, wie in Schema 9 dargestellt, durch vierstündiges Kochen von $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 1,3-Cyclohexadien bzw. 5-Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien im Überschuß unter Rückfluß in Ethanol dargestellt.



Schema 9. Synthese der in dieser Arbeit als Edukte verwendeten dimeren Komplexe (**1**) und (**2**) der allgemeinen Formulierung [$(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2$] $_2$.

Die Edukte wurden in Ethanol unter Zusatz von fünf bis zehn Volumenprozent H₂O vereinigt, und die resultierende, dunkelorange Lösung wurde langsam bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels erwärmt. Nach wenigen Minuten erfolgte mit einem plötzlichen Farbumschlag der Lösung über dunkelblau und grün nach rotbraun eine stark exotherme Reaktion, wobei im Falle von (2) ein rotbrauner, pulveriger Feststoff entstand. Bei der Darstellung von (1) wurden erst durch Umkristallisation des nach Einengen der Reaktionslösung ausgefallenen Niederschlags rotbraune Kristalle erhalten. Eine stöchiometrische Formulierung der Reaktionsgleichung ist aufgrund des komplexen Charakters der Reaktion nicht möglich [50, 56, 58]. Neben der Reduktion des Rutheniumatoms von +III nach +II beinhaltet sie die Oxidation des Cyclohexadiens zum Aromaten sowie dessen Komplexierung an das Metallatom. Versuche, den Mechanismus dieser Reaktion über das Abfangen bzw. Isolieren von Intermediaten aufzuklären, sind bisher noch nicht abgeschlossen [51].

Eventuell vorhandene Anteile an Salzsäure im eingesetzten RuCl₃·xH₂O mindern nicht nur die Ausbeute von vor allem (2), sondern auch dessen Reaktivität bei weiteren Umsetzungen [58]. Dies führte zeitweilig zu dem Schluß, daß von (2) sowohl eine dimere als auch eine polymere Modifikation erhalten werden kann [54, 57, 58]. Die äußerst schlechten Löslichkeitseigenschaften von (2) waren zunächst auch der Grund für die Annahme der polymeren Struktur [54]. Der Komplex (1) ist wegen der Substitution des Arenliganden in den verschiedensten organischen Solventien mittlerer Polarität mäßig löslich, weshalb eine osmometrische Molekulargewichtsbestimmung möglich war, die das Vorliegen von Dimeren bestätigte [55, 56]. Die erst vor einigen Jahren erfolgte Kristallstrukturbestimmung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{RuCl}_2]_2\cdot\text{CHCl}_3$ [62] belegte dieses Ergebnis endgültig, und somit ist nunmehr sowohl für (1) als auch (2) eine dimere Struktur akzeptiert. Der Komplex (2) ist nur in sehr polaren Solventien hoher Lewis-Basizität merklich löslich [57]. Dabei werden die Ruthenium-Chlorid-Bindungen gespalten, und es entsteht ein Gemisch verschieden stark mit Solvensmolekülen substituierter, monomerer Komplexe [30, 63]. Durch Zusatz von Halogenid-abstrahierenden Salzen mit geschickt gewählter Reaktionsfreudigkeit können jedoch Solvatkomplexe der Formulierung $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{Hal})_x(\text{Solv})_{3-x}]^{2+}$ [x = 0-2] mit definierter Stöchiome-

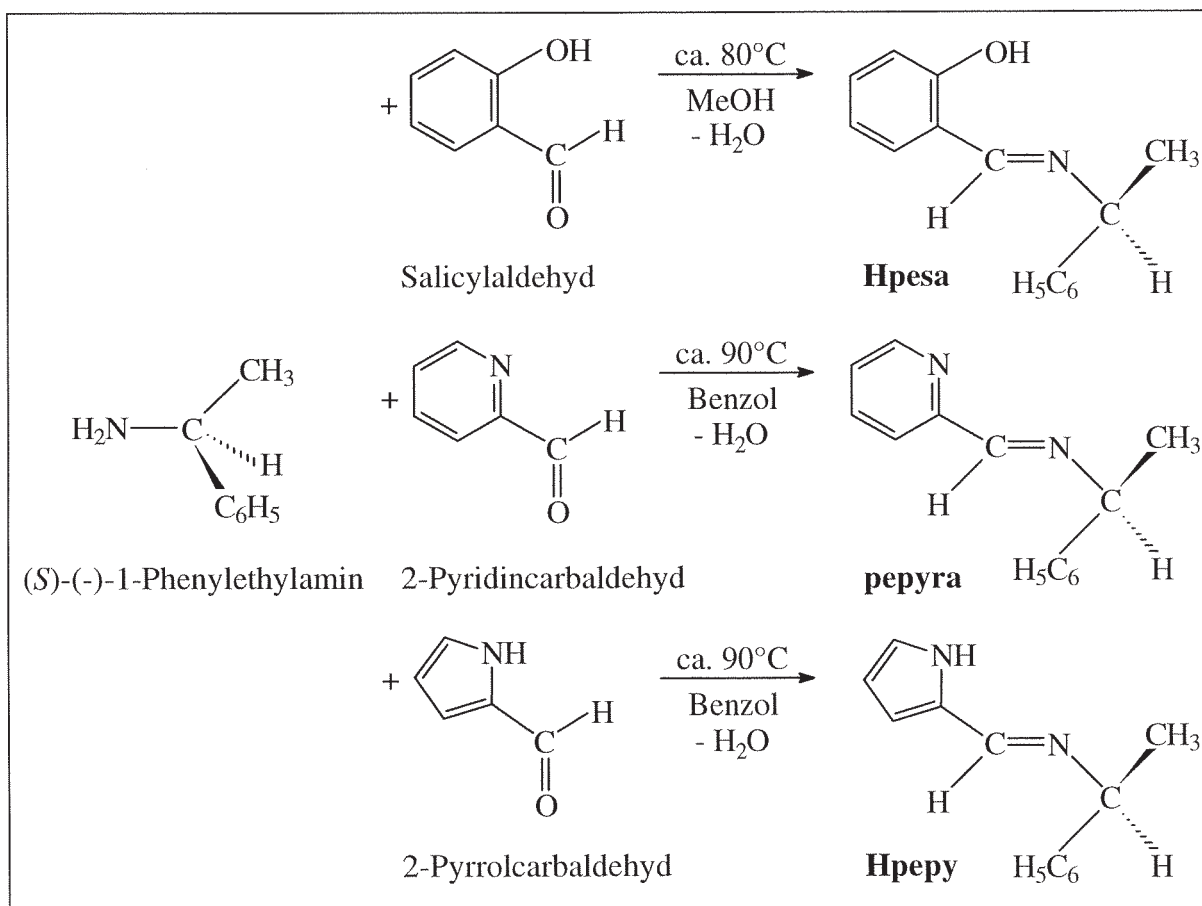
trie erhalten werden, denen ein großes synthetisches Potential zukommt [30, 63-65]. Andere Liganden mit Donoratomen ausreichender Lewis-Basizität (P-, N-, O- und C-Nucleophile) können infolge der Substitutionslabilität der Chloridliganden ebenfalls mit dem η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Fragment kombiniert werden [55-61, 63-65].

2.2.2 Die optisch aktiven Chelatliganden - bewährte Systeme für die Induktion von Chiralität

Die optisch aktiven Schiffschen Basen für die Synthese diastereomerer η^6 -Aren-Ruthenium(II)-chloro-Komplexe wurden durch Kondensation des jeweiligen Aldehyds mit dem Amin (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin dargestellt. Hohe Ausbeuten um 90% und darüber sind bei diesen einfachen Kondensationsreaktionen die Regel. In Schema 10 sind die entsprechenden Reaktionen und Bedingungen kurz dargelegt. (*S*)-(+)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, **Hpesa** wurde nach Umkristallisation aus Methanol in Form großer, intensiv gelber und dendritischer Kristalle in ausgezeichneter Ausbeute erhalten [66, 67]. Hinweise, daß bei der Abspaltung des Phenolprotons mit starken Basen als Nebenreaktion Racemisierung des stereogenen Kohlenstoffatoms auftreten könnte [68], bestätigten sich nicht. So wurde eine durch Reaktion von **Hpesa** mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran bei -10°C bereitete Lösung des Natriumsalzes **Napesa** zügig in eine Polarimeterküvette überführt und die Veränderung des Drehwertes über den Zeitraum von 2 Stunden hinweg verfolgt. Bis auf eine geringfügige Änderung der registrierten Werte aufgrund der allmählichen Erwärmung der Lösung konnte dabei keine Racemisierung nachgewiesen werden.

Das im Formelschema gezeigte *E*-Isomere von **Hpesa** entspricht dem in Lösung vorliegenden, da nur bei diesem Isomeren starke, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wirksam werden können [69]. $^1\text{H-NMR}$ - und IR-Spektren belegen, daß zu **Hpesa** analoge Verbindungen überwiegend in der Form des dargestellten Tautomeren und weniger in einer chinoiden bzw. ketoaminartigen Struktur vorliegen [69].

Die Verbindung **Hpesa** wurde 1966 als erster optisch aktiver Ligand in der homogenen, asymmetrischen Katalyse erprobt. Mit ihrer Hilfe wurden zunächst nur sehr bescheidene Stereoselektivitäten bei der Kupfer(II)-katalysierten Reaktion von Diazotessigester mit Styrol [67] erzielt. Dennoch löste dieses Ergebnis intensive Forschungsaktivitäten zur Optimierung des Katalysators und der Reaktionsbedingungen aus. Das Resultat dieser Bemühungen war die Kommerzialisierung der kupferkatalysierten Cyclopropanierung [70]. So werden heute wichtige Vorstufen für die industrielle Produktion von synthetischen Pyrethroid-Insektiziden und des Co-Medikaments Cilastatin, (*1S*)-(+)-Ethyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat auf diesem Wege dargestellt [70, 71].



Schema 10. Synthese der optisch aktiven, chelatringbildenden Schiff'schen Basen.

Die N,N-Chelatliganden (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, **pepyra** und (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldimin, **pepy** konnten nach Kugelrohrdestillation unter vermindertem Druck als hellgelbe, zähe Öle erhalten werden, die beide luft-

empfindlich sind. Während **pepyra** als Neutralligand zu agieren vermag, muß **Hpepy** wegen der zu geringen Lewis-Basizität des Pyrrolstickstoffatoms durch Umsetzung mit Natriumhydrid deprotoniert werden [42, 71]. Beide Liganden haben sich für die Darstellung von diastereomeren, metallorganischen Komplexen bewährt, mit denen Untersuchungen zur Konfigurationsstabilität stereogener Metallzentren möglich wurden [10, 11, 40-43]. **pepyra** erbrachte darüber hinaus weit höhere Enantiomerenüberschüsse bei der katalytischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan und [Rh(COD)Cl]₂ als Prokatalysator zu optisch aktivem 1-Phenylethanol als die anfangs als Cokatalysator verwandten, chiralen Diphosphane [72a, 73].

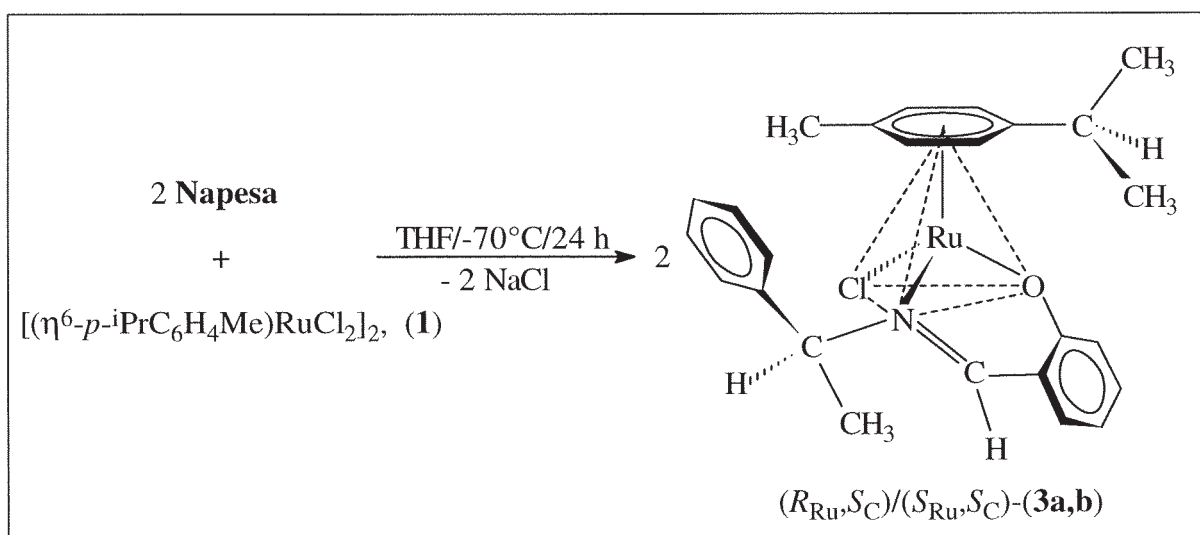
2.3 Synthese und Charakterisierung der neutralen, optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-chloro-salicylaldiminat-Komplexe

Die Darstellung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**3a,b**) erfolgte in enger Anlehnung an die publizierte Vorschrift [39b]. Die Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) dagegen wurde weitgehend neu entwickelt, wodurch erheblich höhere Ausbeuten erzielt wurden.

2.3.1 $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**3a,b**) - Darstellung und Eigenschaften des Diastereomergemisches

Die Umsetzung einer gelben Lösung von (*S*)-(-)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, **Hpesa** in Tetrahydrofuran mit trockenem Natriumhydrid ergab nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung eine farblose Lösung von **Napesa**. Die nach Zugabe von (**1**) (Molverhältnis (**1**):**Napesa** = 1:3) bei -70°C resultierende, rotbraune Suspension färbte sich im Laufe von 24 Stunden Reaktionszeit intensiv rot. Der Überschuss an Ligand

wurde durch Einengen der Lösung und Chromatographie des Rückstandes mit Chloroform an Kieselgel als langsam wandernde, gelbe Zone entfernt. Durch einen Wechsel des Laufmittels zu Chloroform/Tetrahydrofuran im Verhältnis 5:3 ließ sich dann (**3a,b**) als tiefrote Zone eluieren. Nach dem Abziehen des Solvens und Umfällen des Rückstandes aus Chloroform durch Zugabe von n-Hexan wurde das Produkt als dunkelrotes, mikrokristallines Pulver in 55-60% Ausbeute analysenrein erhalten. Die Verbindung ist in fester Form leidlich luftstabil, Lösungen davon zeigen jedoch bei Luftzutritt nach kurzer Zeit Zersetzungserscheinungen. Nicht literaturbeschrieben [39] ist die auch bei peinlichem Luftausschluß merkliche Zersetzungsneigung der Verbindung (**3a,b**) an Kieselgel und neutralem Aluminiumoxid. Zur Reinigung des Produkts erwies sich die Prozedur des Umfällens deshalb als notwendig.



Schema 11. Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})/(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**3a,b**); dargestellt ist nur das Diastereomere mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration. Zur Festlegung der Prioritäten für die Liganden siehe [13, 14].

Die Verbindung (**3a,b**) liegt in CDCl_3 -Lösung mit einem Diastereomerenverhältnis von 87:13 (74% de) vor, das aus dem ^1H -NMR-Spektrum bestimmbar ist und dem literaturbekannten Wert entspricht [39b]. Die Diastereomeren (**3a**) und (**3b**) waren weder durch chromatographische Methoden noch durch fraktionierte Kristallisation zu trennen oder anzureichern [39b]. Trotzdem wurden eigene Kristallisationsversuche aus den Lösungsmitteln Chloroform und Dichlormethan bei Zusatz von anderen Solventien höherer oder niedrigerer Polarität unternommen, die jedoch nicht zu dem gewünschten

Ergebnis führten. Ein Trennungsversuch mittels präparativer Flüssigkeitschromatographie an mit Kieselgel beschickten Lobar-Fertigsäulen und Chloroform/Tetrahydrofuran (1:15) als Eluens führte zur vollständigen Zersetzung der Verbindung.

Aus dem in Abbildung 1 gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kann die Diastereomerenverteilung (**3a**):(**3b**) über die Integration der Signale für die Methylprotonen der chiralen 1-Phenylethylgruppe bei 1.76 bzw. 1.98 ppm und der Signale für die Methylsubstituenten des η^6 -Arenliganden bei 2.11 bzw. 2.17 ppm ermittelt werden. Die jeweils intensiveren Signale werden aus im Verlauf der weiteren Ausführungen sich ergebenden Gründen dem in Lösung bevorzugten Diastereomeren (**3a**) mit ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration zugeordnet. Die Signale für die Methylprotonen des Isopropylsubstituenten am η^6 -komplexierenden Aromaten des Diastereomeren (**3a**) erscheinen aufgrund ihrer Diastereotopie als zwei Dublettsignale mit einer Differenz der chemischen Verschiebungen von $\Delta\delta = 0.14$ ppm. Die vier Ringprotonen des η^6 -*para*-Cymolliganden spalten in zwei AB-Systeme auf [74a], deren Schwerpunkte um 0.31 ppm getrennt sind. Das bei tieferem Feld erscheinende Spinsystem weist eine Differenz der chemischen Verschiebungen von $\Delta\delta = 0.12$ ppm auf. Das bei höherem Feld liegende AB-System zeigt dagegen eine Differenz von $\Delta\delta = 0.20$ ppm. Die Integration für das Signal des Iminprotons von (**3a**) fällt zu niedrig aus, weshalb die Vermutung nahe liegt, daß sich das entsprechende Signal des in Lösung benachteiligten Diastereomeren (**3b**) unter dem Multiplettsignal für die aromatischen Protonen bei 6.30-7.70 ppm befindet.

2.3.2 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) - Darstellung und Eigenschaften des Diastereomeregemisches

Die geringe Löslichkeit des dimeren Edukts $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) und von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) in Tetrahydrofuran erzwingt eine Abwandlung der für die Darstellung von (**3a,b**) gewählten Reaktionsbedingungen.

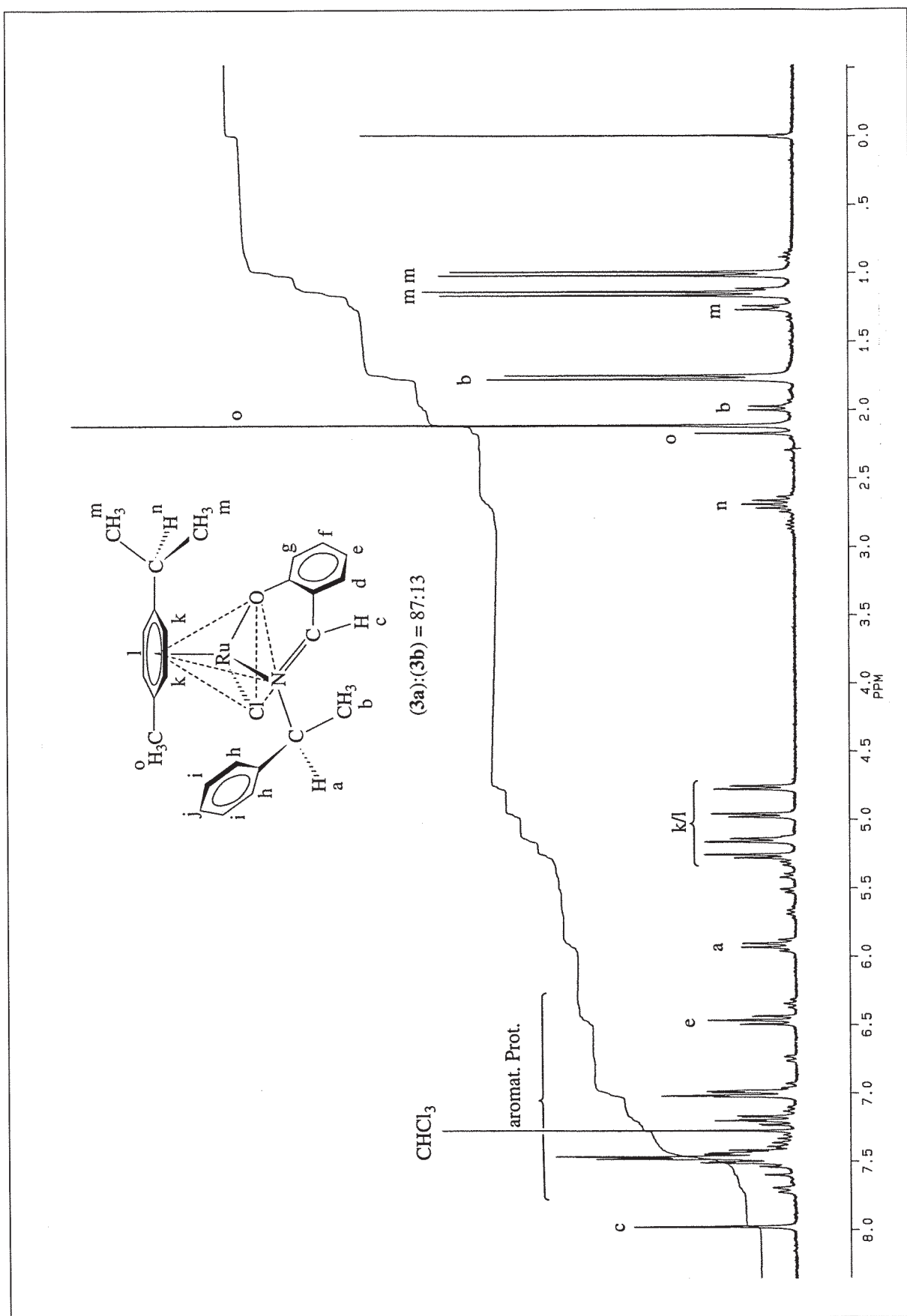
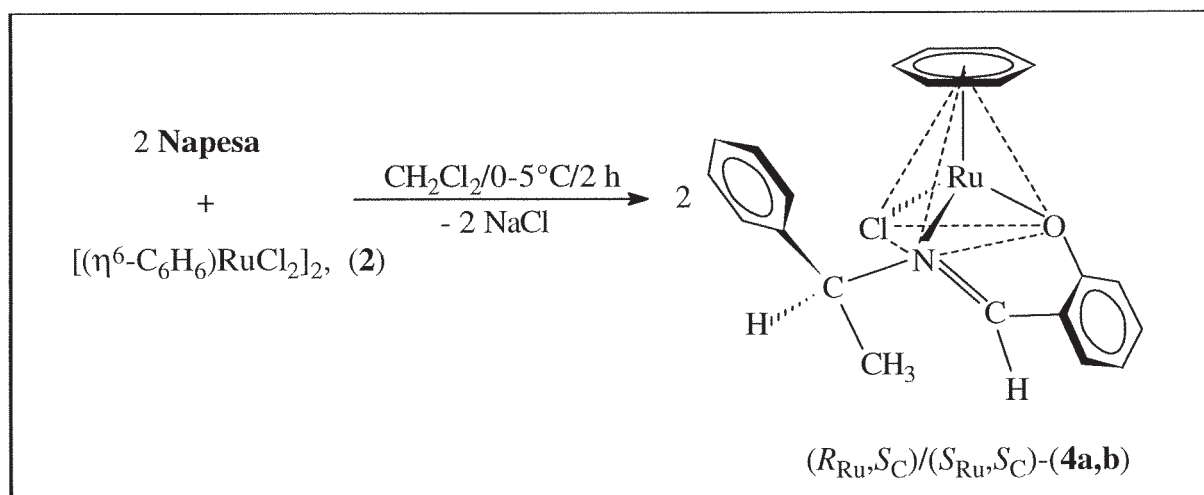


Abb. 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (3a,b) (250 MHz, CDCl_3 , 21°C, TMS).

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Zumindest das gewünschte Produkt ist in Dichlormethan dagegen sehr gut löslich, und so wurde die Synthese trotz der bekannten Neigung von Natriumhydrid zu explosionsartigen Reaktionen mit halogenierten Lösungsmitteln [75] in diesem Solvens durchgeführt. Bei zahlreichen Ansätzen ergaben sich jedoch keinerlei Anzeichen für eine derartige Reaktion. Chromatographische Methoden zur Aufarbeitung des Rohprodukts erwiesen sich aufgrund der selbst bei Temperaturen um -20°C feststellbaren Zersetzungstendenz der Zielverbindung an Kieselgel und Aluminiumoxid als nicht praktikabel. Nach der im folgenden beschriebenen Vorschrift war das gewünschte Produkt jedoch in guten Ausbeuten und hoher Reinheit erhältlich (Schema 12). Natriumhydrid wurde in eisgekühltem Dichlormethan suspendiert und portionsweise mit einer ebenfalls eisgekühlten Lösung stöchiometrischer Mengen an **Hpesa** versetzt. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung erfolgte der Zusatz des dimeren Rutheniumkomplexes (**2**) (Molverhältnis (**2**):**Napesa** = 1:2.1) sowie von weiterem, eiskaltem Solvens.



Schema 12. Synthese von ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)/($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-[(η^6 -C₆H₆)Ru(pesa)Cl], (**4a,b**); nur das Diastereomere (**4a**) mit ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration ist abgebildet.

Die resultierende, rotbraune Suspension wurde daraufhin etwa zwei Stunden im Eisbad gerührt. Nach dem Einengen der Lösung wurde durch Celite filtriert, das Solvens abgezogen und der Rückstand mehrmals mit einer Mischung Petrolether/Aceton im Verhältnis 8:1 gewaschen. Die Kristallisation aus Dichlormethan durch Zusatz von Aceton und n-Hexan ergab in 75% Ausbeute rotbraune, metallisch glänzende Kristalle von einheitlichem, tafelförmigem Habitus und einkristalliner Qualität. Die Stabilität von (**4a,b**) gegenüber Lufteinfluß ist vergleichbar mit der von (**3a,b**).

Das ^1H -NMR-Spektrum von (**4a,b**) ist in Abbildung 2 zu sehen. Die fehlende Substitution des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden hat ein im Vergleich zu (**3a,b**) übersichtlicheres Spektrum zur Folge.

Das Diastereomerenverhältnis von 86:14 (72% de) kann hier mühelos aus den Singulettsignalen für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden bei 5.31 und 5.45 ppm bestimmt werden. Durch die magnetische Anisotropie des Phenylrings der 1-Phenylethylgruppe werden die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden der beiden Diastereomeren unterschiedlich stark beeinflusst. Das Signal des in Lösung bevorzugten Diastereomeren erfährt deshalb eine relativ große Hochfeldverschiebung von $\Delta\delta = 0.23$ ppm im Vergleich zu dem des benachteiligten Isomeren [10, 72]. Die Lage der übrigen Signale entspricht der von (**3a,b**).

2.3.2.1 Versuche zur Diastereomerentrennung

Aufgrund der bereits erwähnten Zersetzungsneigung der Verbindungen (**3a,b**) und (**4a,b**) an Kieselgel und Aluminiumoxid schiedene chromatographische Methoden zur Trennung der Diastereomeren aus. Die fraktionierte Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen aus den Lösungsmitteln Chloroform und Dichlormethan unter Zugabe von Aceton oder n-Hexan führte zwar meist zu einheitlich geformten Kristallen, die jedoch immer den gleichen Drehwert und die gleiche ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmte Zusammensetzung aufwiesen. Die Vermutung eines sich in Lösung schnell einstellenden Gleichgewichtes zwischen den Diastereomeren (**4a**) und (**4b**), und aufgrund der strukturellen Analogie somit auch zwischen (**3a**) und (**3b**), scheint also berechtigt (Schema 13). Aus diesem Grunde wurde eine Probe der erhaltenen Einkristalle sowohl einer ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung bei -80°C als auch einer Röntgenstrukturanalyse unterzogen.

Für die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung wurden einige Kristalle fein zerrieben, bei einer Temperatur von -80 bis -90°C in CD_2Cl_2 gelöst und bei dieser Temperatur vermessen.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

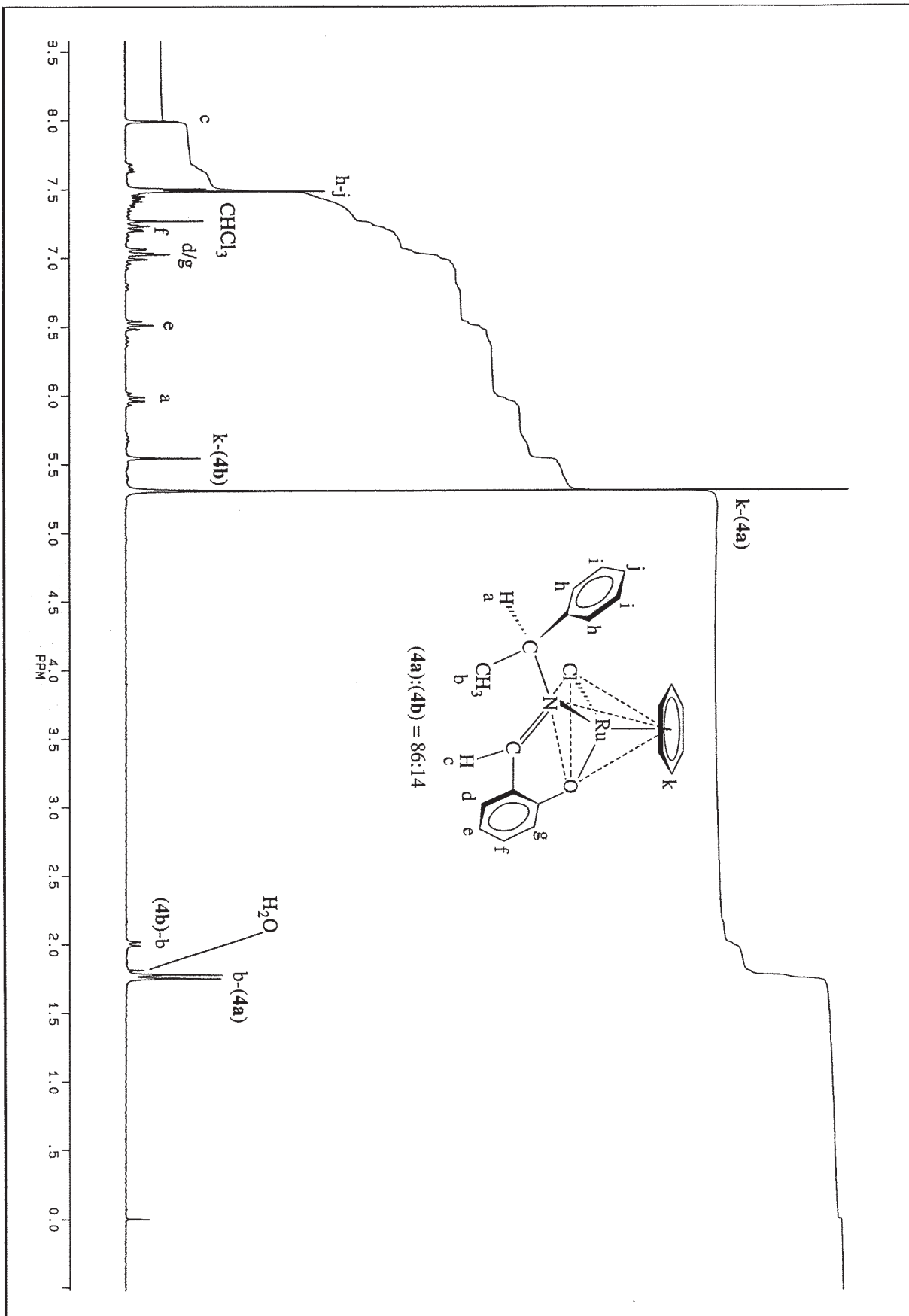
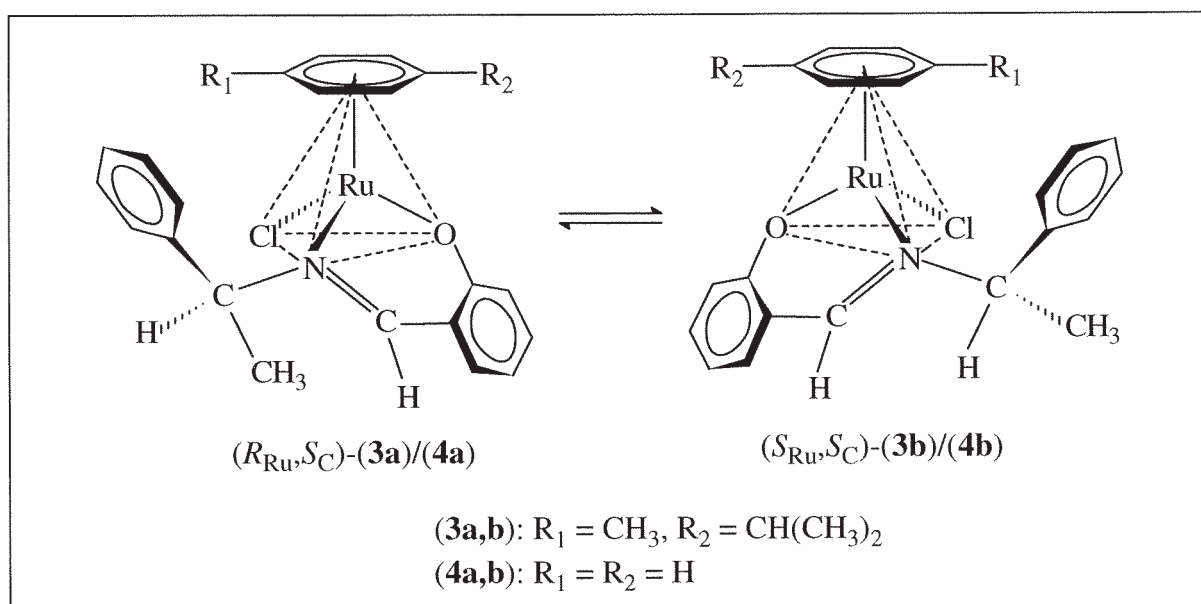


Abb. 2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(4a,b)$ (250 MHz, CDCl_3 , 21°C , TMS).

Eine genaue Analyse des Diastereomerenverhältnisses war jedoch nicht möglich, da die unvollständige Deuterierung des Solvens zu einem Signal bei 5.3 ppm führt, das das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden des im Überschuß vorhandenen Isomeren überlagert. Das bei tieferem Feld erscheinende Signal des benachteiligten Diastereomeren läßt jedoch zweifelsfrei dessen Anwesenheit erkennen, und das Verhältnis kann durch Abschätzung dem vor der Kristallisation ungefähr gleichgesetzt werden. Andere, für Tieftemperatur-NMR-Messungen geeignete Lösungsmittel scheiden wegen der zu geringen Löslichkeit von **(4a,b)** bei tiefen Temperaturen aus. Somit kann ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den beiden Diastereomeren NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.



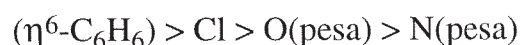
Schema 13. Vermutetes, schnelles Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren **(4a)** und **(4b)** bzw. **(3a)** und **(3b)**.

Möglicherweise ist die Geschwindigkeit der Epimerisierung von **(4a,b)** so hoch, daß sich das Gleichgewicht schon während des Lösungsprozesses einstellt. Der Lösungsvorgang nimmt bei Temperaturen um -80°C immerhin bis zu 45 Minuten in Anspruch. Ähnliche Gleichgewichte im Lösungsmittel D_2O wurden bereits an $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ -Ruthenium(II)-Komplexen mit Aminosäureanionen als N,O-Donor-Chelatliganden bewiesen [37, 38a].

Die Wahrscheinlichkeit einer asymmetrischen Umwandlung zweiter Art [76] im Gefolge einer Kristallisation des schwerer löslichen und in Lösung bevorzugten Isomeren (**4a**) wird somit als sehr hoch eingeschätzt. Deshalb wurden die erhaltenen Einkristalle von (**4a,b**) einer röntgenstrukturanalytischen Untersuchung unterzogen.

2.3.2.2 Kristallstruktur von (**4a**)

Für die Synthese von **Hpesa** wurde käufliches, optisch reines (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin eingesetzt. Unter den Bedingungen der In-situ-Darstellung von **Napesa** racemisiert das stereogene Kohlenstoffatom nachweislich nicht. Damit ist dem komplex gebundenem Anion **pesa** ebenfalls (*S_C*)-Konfiguration zuzuordnen. Das Ergebnis der röntgenstrukturanalytischen Untersuchung eines geeigneten Kristalls wird aus der in Abbildung 3 gezeigten ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von (**4a**) deutlich. Ein zweiter, aus derselben Probe ausgewählter Kristall wies die gleichen Abmessungen der Elementarzelle auf und ist deshalb strukturidentisch. Wie zu erwarten, besitzt das asymmetrische Kohlenstoffatom C14 (*S_C*)-Konfiguration. Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung weist jedoch für Kristalle derselben Probe in CDCl₃-Lösung eine Diastereomerenverteilung von 86:14 aus. Deshalb bleibt eine Zuordnung der Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums zu einem der in Lösung vorliegenden Diastereomeren unsicher. Vor allem in Anbetracht der weiteren Ergebnisse dieser Arbeit erscheint die Annahme, daß die Konfiguration im Kristall identisch ist mit der des in Lösung bevorzugten Diastereomeren (**4a**), als gerechtfertigt. Mit Hilfe der erweiterten Sequenzregeln von Cahn, Ingold und Prelog [13-15] kann dem Komplex (**4a**) die Konfiguration (*R_{Ru}*,*S_C*) zugeordnet werden. Die Bestimmung der Prioritäten für die Liganden führt dabei zu folgender Reihe:



Die Bindungslängen entsprechen, bis auf geringfügige Abweichungen, dem (*R_{Ru}*,*S_C*)-konfigurierten Isomeren (**3a**). Dieses wurde von Mandal und Chakravarty, aufgrund gemeinsamer Kristallisation beider Diastereomere in einer Elementarzelle, zusammen

mit (S_{Ru}, S_C)-(3b) röntgenstrukturanalytisch charakterisiert und als das in Lösung benachteiligte Diastereomere erachtet [39]. Im Fall der Isomeren von (4a,b) ist dagegen die ermittelte (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration aus den bereits genannten Gründen wohl eher dem in Lösung bevorzugten und damit thermodynamisch stabileren Diastereomeren (4a) zuzuordnen.

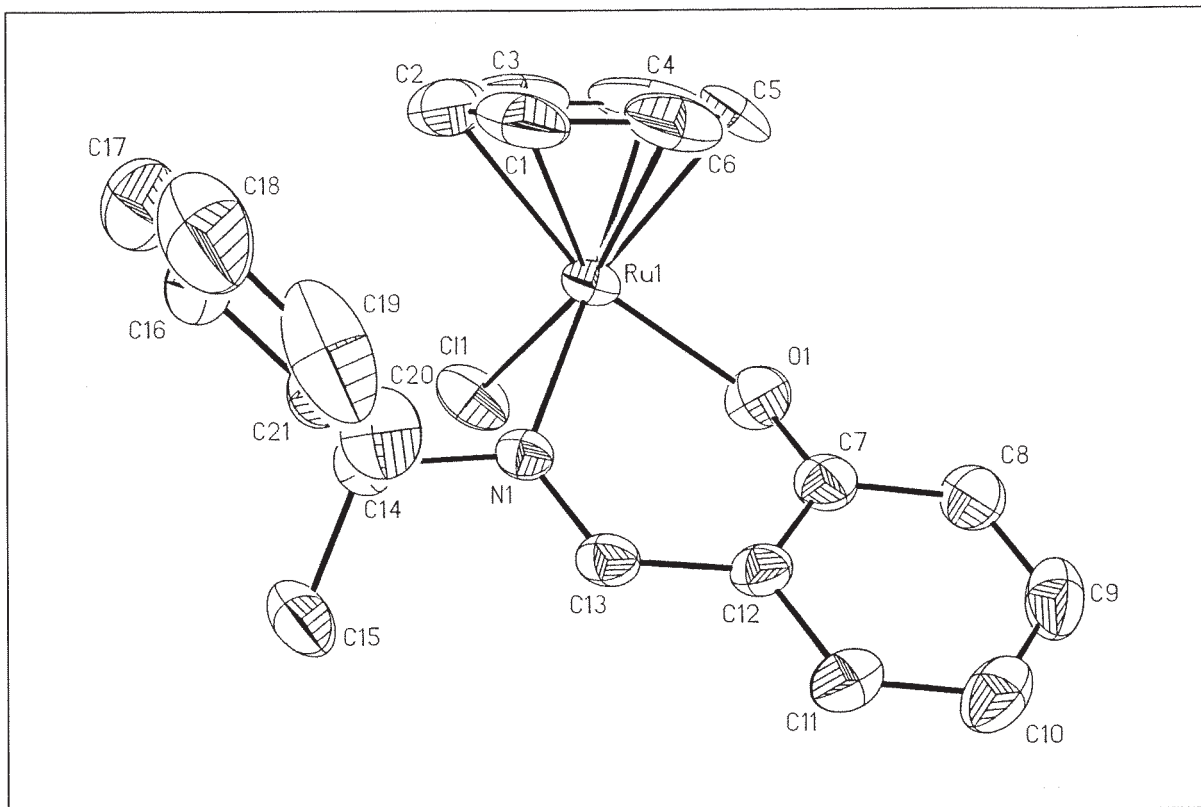


Abb. 3. Kristallstruktur von (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)Cl]$, (4a) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-Cl1 2.424(3), Ru1-O1 2.062(4), Ru1-N1 2.095(5), Ru1-C1 2.171(9), Ru1-C2 2.189(9), Ru1-C3 2.138(11), Ru1-C4 2.153(9), Ru1-C5 2.148(7), Ru1-C6 2.172(7), N1-C13 1.287(7); Cl1-Ru1-N1 82.9(1), Cl1-Ru1-O1 87.6(1), N1-Ru1-O1 86.5(2).

Die Konformation der 1-Phenylethylgruppe hinsichtlich einer Rotation um die Bindung zwischen den Atomen C14 und N1 wird durch mehrere Faktoren beeinflusst. So ist das Wasserstoffatom* am Kohlenstoffatom C14 als der kleinste Substituent der 1-

* Mit der Option HFIX des für die Strukturlösung verwendeten Programms [79] werden die Wasserstoffatome den bestimmbar Atomen mit idealisierten Bindungslängen hinzugefügt.

Phenylethylgruppe dem Chloridliganden benachbart. Die Entfernung zwischen C11 und diesem Wasserstoffatom ist mit 2.82 Å um mindestens 0.13 Å kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien [77, 78]. Eine anziehende Wechselwirkung zwischen den betreffenden Atomen wäre eine mögliche Erklärung für diese geringe Distanz [78]. Eine abstoßende Wechselwirkung kann dagegen zwischen den Wasserstoffatomen der Methylgruppe C15 und dem Wasserstoffatom am Iminkohlenstoffatom C13 prognostiziert werden. Hier liegt der über die Abstände aller drei Wasserstoffatome der Methylgruppe zum Iminwasserstoffatom gemittelte Wert mit 2.69 Å nur wenig über der Summe der van-der-Waals-Radien [77, 78]. Als Folge davon ist das Kohlenstoffatom C15 der Methylgruppe um -35.3° aus der Chelatringebene ausgelenkt. Dies wiederum hat eine flächenorientierte Ausrichtung des Phenylrings bezüglich des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden zur Konsequenz. Eine stabilisierende Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen und nahezu orthogonal angeordneten, aromatischen Ringen ist damit als wahrscheinlich anzusehen. So beträgt der Abstand der Kohlenstoffatome C16 und C20 zu C1 des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden nur 3.45 bzw. 3.90 Å. Ähnliche Wechselwirkungen zwischen aromatischen Ringen in metallorganischen Komplexen wurden bereits in der Literatur unter dem Synonym „ β -Phenyl-Effekt“ diskutiert [72a, 80, 81]. Anhand von rein organischen, aromatischen Verbindungen wurden vergleichbare Wechselwirkungen neuerdings auch mit computergestützten Rechenmethoden auf der Basis von Kraftfeldrechnungen behandelt [82]. Diese Wechselwirkungen haben einen mitentscheidenden Einfluß auf die Tertiärstruktur von Proteinen, die Stabilisierung der doppelhelikalen Struktur der DNA, die Komplexierung aromatischer Moleküle innerhalb vieler Host-Guest-Systeme [83] und die Festkörperstruktur aromatischer Verbindungen [72a, 82]. Die weiteren, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen werden ebenfalls auf derartige Effekte hin untersucht.

2.4 Substitution des Chloridliganden in den Neutralkomplexen (**3a,b**) und (**4a,b**) gegen 4- bzw. 2-Methylpyridin und Triphenylphosphan

Die Abstraktion von Halogenidliganden aus metallorganischen Komplexen gelingt in vielen Fällen mit den Salzen komplexer Anionen wie zum Beispiel PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- und AsF_6^- [63], die eine unterschiedliche Reaktivität aufweisen. Zur thermodynamischen Triebkraft dieser Abstraktionsreaktionen trägt die Bildung stabiler Salze mit den entsprechenden Halogenidliganden bei. Deren Löslichkeit im jeweils verwendeten Solvens beeinflusst ebenfalls die Effizienz der Reaktion. Am reaktivsten sind wegen der Entstehung schwerlöslicher Silberhalogenide die Silbersalze AgPF_6 , AgBF_4 und AgClO_4 . Bei Verwendung von Silberperchlorat bilden sich metallorganische Perchlorate, die häufig pyrophor oder explosiv sind [39a, 39b]. Deshalb wurde das zwar schwieriger zu handhabende und kostspielige, aber weniger gefährliche Silberhexafluorophosphat vorgezogen. Als Lösungsmittel haben sich bei Anwendung dieses Reagenzes Aceton [44, 60] und Dichlormethan [84, 85] bewährt. Die Abstraktion des Halogenids gelingt umso besser, je größer die Tendenz des Ausgangskomplexes zur Dissoziation in Lösung ist [86]. Dies ist vor allem bei Verbindungen der Fall, in denen das Metallatom als relativ elektronenreich betrachtet wird [86]. Die Abspaltung von Halogenidliganden aus Aren-Metallkomplexen mit 18 Valenzelektronen[†] in koordinationsfähigen Lösungsmitteln führt zu solvensstabilisierten 16-Valenzelektronenintermediaten mit hoher Lewis-Acidität [46, 60, 63, 84]. Diese Solvensintermediate können bei ausreichender Stabilität nachgewiesen [84, 85] oder sogar als Solvatkomplexe mit nunmehr 18 Valenzelektronen isoliert werden [50, 60, 63, 64, 84, 86, 87]. Bei kinetischer Reaktionskontrolle weisen koordinativ ungesättigte, metallorganische Zwischenstufen mit 16 Valenzelektronen und π -gebundenem Arenliganden im allgemeinen relativ

[†] Zur Wertung der Liganden für die Bestimmung der Valenzelektronenzahl siehe [6b].

hohe Inversionsbarrieren auf. Die Reaktion mit anderen σ -Donor- und π -Donor-Liganden erfolgt deshalb in der Regel unter überwiegender Retention der Konfiguration am Metallatom [10-12, 17, 35a, 46-48].

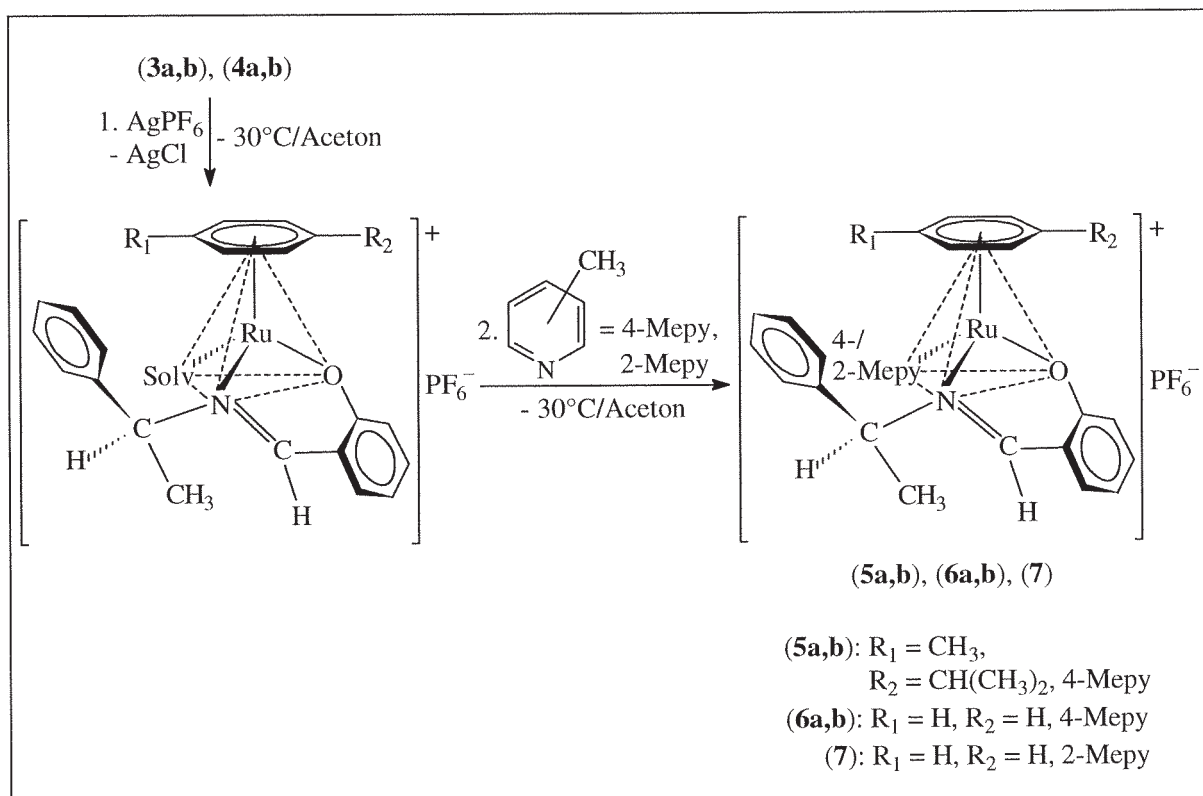
Die Reaktionen zur Substitution des Chloridliganden in den Neutralkomplexen $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**3a,b**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) gegen 4- und 2-Methylpyridin, 4-Mepy bzw. 2-Mepy sowie Triphenylphosphan, PPh_3 wurden in dieser Arbeit in allen Fällen bei Temperaturen um -30°C durchgeführt. Dies sollte bei ausreichender Konfigurationsstabilität der Substitutionsprodukte den Nachweis eventuell kinetisch kontrollierter Diastereomerenverhältnisse ermöglichen. Damit sind dann qualitative Erkenntnisse bezüglich des mechanistischen Verlaufs der Reaktion und der Konfigurationsstabilität der mit donorfähigen Solvensmolekülen stabilisierten Intermediate erhältlich.

2.4.1 Darstellung der kationischen Komplexe $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**5a,b**) und (**6a,b**) sowie $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**7**)

Wie in Schema 14 gezeigt, wurden die Verbindungen $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**5a,b**), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**6a,b**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**7**) auf die im folgenden erläuterte Weise synthetisiert.

Die in Lösung als Gemisch der Diastereomeren vorliegenden Komplexe (**3a,b**) bzw. (**4a,b**) wurden soweit wie möglich in Aceton gelöst, und die rot gefärbten Suspensionen wurden auf etwa -30°C gekühlt. Nach dem Zusatz stöchiometrischer Mengen an Silberhexafluorophosphat wurde bei dieser Temperatur 1.5-2 Stunden gerührt. Unter Bildung von Silberchlorid entstanden rotorange Lösungen. Die Zugabe von 4-Methyl- bzw. 2-Methylpyridin in geringem Überschuß führte zu einer Farbänderung der Lösungen nach gelborange. Durch Filtration, Abziehen des Solvens und mehrmaliges Umfällen oder intensives Waschen des Rückstandes wurden die Verbindungen (**5a,b**),

(6a,b) sowie (7) in nahezu quantitativer Ausbeute als gelbe, mikrokristalline Pulver isoliert.



Schema 14. Synthese der Verbindungen $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (5a,b), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (6a,b) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (7); dargestellt sind jeweils nur die $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -konfigurierten Diastereomeren. Zur Bestimmung der Ligandenprioritäten siehe [13-15, 42].

Die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren bei 21°C in CDCl_3 gestattete die Ermittlung der Diastereomerenverteilung im Gleichgewicht. Die Zuordnung der Signale im Bereich von 0.5-2.5 ppm zu den entsprechenden Protonengruppen nach Mandal und Chakravarty ist nicht korrekt [39b]. Die Dublettsignale der Protonen H^2 und H^6 des 4-Methylpyridinliganden bei 8.51 bzw. 8.30 ppm für die beiden Diastereomeren weisen eine ausreichende Basislinientrennung auf, so daß anhand ihrer Integration ein Diastereomerenverhältnis von 82:18 (64% de) zugunsten von (5a) ermittelt werden konnte. Dieser Wert weicht stark von dem in der Literatur publizierten ab (76:24, 52% de, CDCl_3) [39b]. Im Falle von (6a,b) gestaltete sich die Auswertung des Spektrums erheblich einfacher. Hier kann die Analyse der Diastereomerenverteilung anhand einer Integration der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden bei 5.45 ppm für (6a)

und 5.82 ppm für (**6b**) durchgeführt werden. Die Zusammensetzung betrug wie für das Edukt (**4a**) 86:14 (72% de) zugunsten von (**6a**). Eine vollständige Beschreibung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 an dieser Stelle unterbleibt. Die entsprechenden Daten werden im nächsten Kapitel anhand der in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gemessenen Spektren erläutert. Die bereits hier getroffene Zuordnung der in Lösung bevorzugten Diastereomeren (**5a**) und (**6a**) zu den im Formelschema abgebildeten ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfigurationen erweist sich, wie in den nächsten beiden Kapiteln gezeigt wird, als richtig. Bezüglich der Kristallisation und der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Charakterisierung von (**7**) wird auf das Kapitel 2.4.1.4 verwiesen.

2.4.1.1 Die reinen Diastereomeren (**5a**) und (**6a**) - Gewinnung und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Eigenschaften

Durch Kristallisation des Diastereomergemisches (**5a,b**) aus Tetrahydrofuran/Diethylether (5:3) bei -25°C waren wohlgeformte, prismatische und rotorange Kristalle in 87-90% Ausbeute erhältlich. Diese wurden mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei -80°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Kristalle nur das Diastereomere (**5a**) mit den bei höherem Feld erscheinenden Signalen für die Protonen des η^6 -*para*-Cymolliganden enthielten. Nach dem Erwärmen der Lösung auf Raumtemperatur wurde dieselbe Probe ein weiteres Mal vermessen. Nun war eine Diastereomerenverteilung von (**5a**):(**5b**) = 76:24 (52% de) zu erkennen. Der gleiche Wert ist für das Solvens CDCl_3 publiziert und wurde dort anhand einer falschen Signalzuordnung ermittelt [39b]. In Abbildung 4 ist das Spektrum des reinen Diastereomeren (**5a**) gezeigt. Es demonstriert, daß ausgehend vom Isomergemisch (**5a,b**) das reine und thermodynamisch stabilere Diastereomere (**5a**) durch eine asymmetrische Umwandlung zweiter Art [76] unter den Bedingungen der Kristallisation in 92% Ausbeute erhältlich ist. In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ist die optische Induktion des chiralen Chelatliganden **pesa** auf die Konfiguration des stereogenen Metallzentrums mit 52% statt 64% de deutlich geringer als in CDCl_3 .

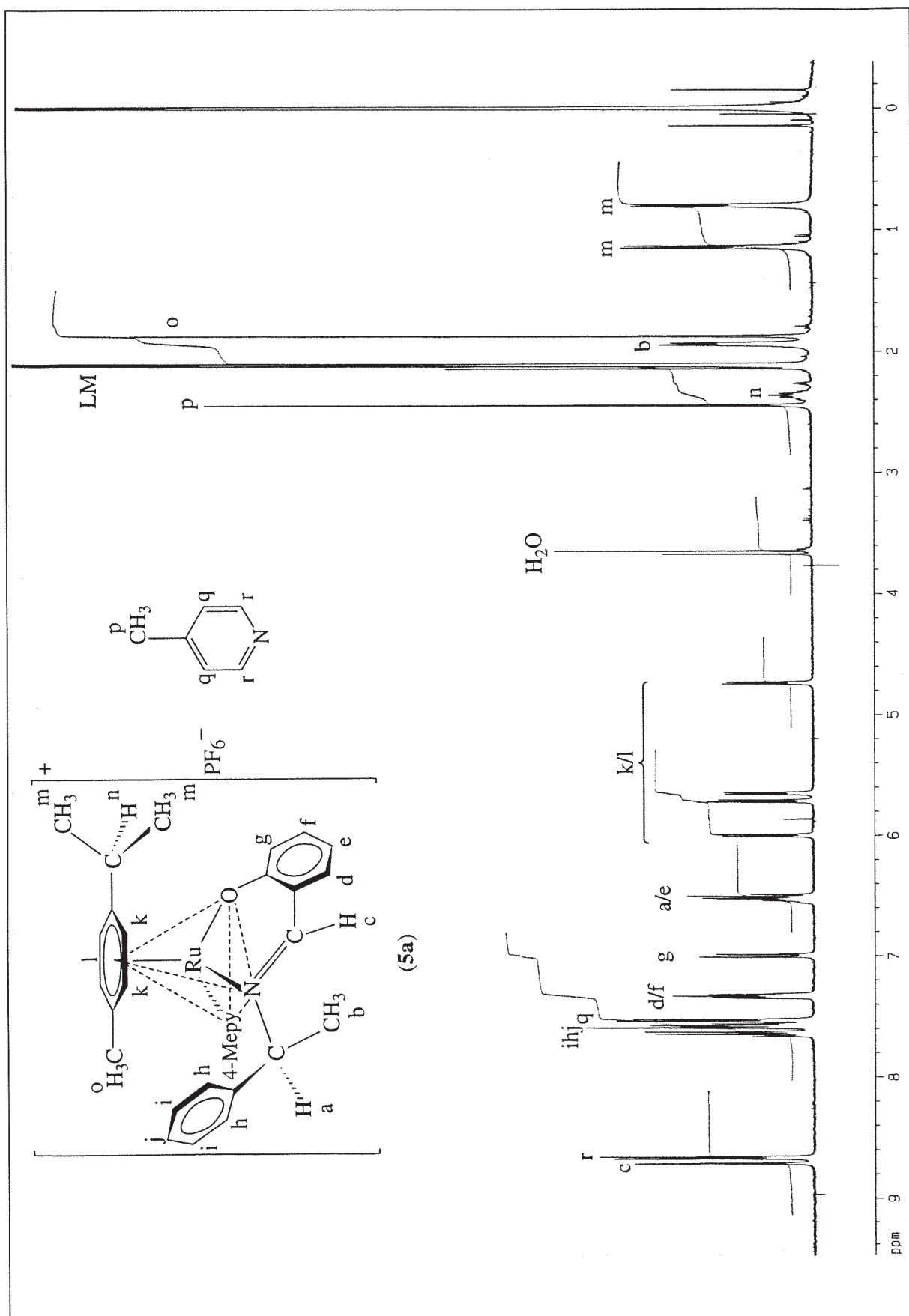


Abb. 4. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (5a) (400 MHz, $[D_6]\text{Aceton}$, TMS) bei -80°C .

Die Methylprotonen des Isopropylsubstituenten am η^6 -*para*-Cymolliganden von (**5a**) erscheinen bei 0.80 und 1.19 ppm und spalten aufgrund ihrer Diastereopie in zwei, bei -80°C geringfügig verbreiterte Dublettsignale auf. Das Dublettsignal für die Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppe bei 1.94 ppm läßt dagegen bei -80°C eine deutliche Verbreiterung erkennen. Die Methylprotonen des η^6 -*para*-Cymol- und des Pyridinliganden erscheinen bei jeder Temperatur als scharfe Singulettssignale bei 1.87 und 2.44 ppm. Die Ringprotonen des η^6 -*para*-Cymolliganden zeigen, wie schon für (**3a**) beschrieben, zwei AB-Spinsysteme. Von den Signalen des Diastereomeren (**5b**) ist bei 21°C im Bereich von 0.80 bis 2.90 ppm nur das der Methylprotonen des Pyridinliganden gut lokalisierbar. Alle anderen Signale für (**5b**) in diesem Sektor sind entweder durch das Signal für die Solvensprotonen oder derjenigen für (**5a**) verdeckt.

Erstaunlich ist die für (**5a**) bei -80°C deutlich erkennbare Aufspaltung der Signale für das AA'BB'C-Spinsystem des Phenylsubstituenten in drei, die jeweilige Ringposition repräsentierende Signalgruppen, wogegen bei 21°C nur ein relativ scharfes Multiplett für diese Protonen zu verzeichnen ist. Die entsprechenden Signale für (**5b**) zeigen im Gegensatz hierzu auch bei 21°C eine, allerdings nur qualitativ erkennbare Aufspaltung. Die chemischen Verschiebungen für die beiden AB-Spinsysteme der Ringprotonen des η^6 -*para*-Cymolliganden unterliegen ebenfalls einem relativ starken Temperatureinfluß. Eines von ihnen wird in Relation zum Raumtemperaturspektrum bei tiefer Temperatur um 0.09 ppm zu hohem Feld verschoben, das andere erfährt eine Tieffeldverschiebung von 0.19 ppm (jeweils bezogen auf die Schwerpunktslage der beiden Dublettsignale). Das Signal für das Iminproton von (**5a**) ist im Vergleich zum Raumtemperaturspektrum bei -80°C um 0.23 ppm zu tiefem Feld versetzt.

Diese Effekte lassen auf die Verlangsamung von intramolekularen Rotationsvorgängen im Kation von (**5a**) bei tiefer Temperatur schließen. Dadurch wird die räumliche Ausrichtung von Bereichen hoher magnetischer Anisotropie im Zeitmittel verändert. Sowohl das Iminproton als auch die Ringprotonen des η^6 -*para*-Cymolliganden sind damit dem Einfluß der magnetischen Anisotropie des Phenylsubstituenten ausgesetzt. Die Ursache für die beschriebenen Phänomene ist höchstwahrscheinlich eine bei -80°C

eingeschränkte Drehbarkeit der 1-Phenylethylgruppe um die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffatom. Diese Einschränkung wird durch die sterische Hinderung der Substituenten des 1-Phenylethylrestes mit dem Iminproton und den Alkylgruppen des η^6 -*para*-Cymolliganden bewirkt. Favorisiert sind somit bei tiefer Temperatur Konformationen, in denen das Iminproton dem inneren Anisotropiebereich des Phenylrings weniger, zumindest eine Hälfte der η^6 -Arenringprotonen dagegen mehr ausgesetzt sind. Die Folge davon ist eine Entschirmung des Iminprotons und eine erhöhte Abschirmung der jeweiligen Arenringprotonen. Experimentell wird dies durch die beobachtbare Tieffeld- bzw. Hochfeldverschiebung der entsprechenden Signale kenntlich. Die erläuterten Temperatureffekte sind als Anzeichen für einen bei (**5a**) vorhandenen „ β -Phenyleffekt“ zu werten, der eine flächenorientierte Ausrichtung des Phenylsubstituenten zu dem η^6 -*para*-Cymolliganden energetisch geringfügig bevorzugen sollte [43, 72a, 80, 81]. Darüber hinaus ist der Zugewinn an Rotationsfreiheitsgraden im Molekül bei höheren Temperaturen, insbesondere der Rotation der 1-Phenylethylgruppe, mit einer Zunahme an abstoßenden Wechselwirkungen verbunden. Dies wiederum bewirkt über eine Änderung der Konfiguration des Rutheniumzentrums die Entstehung des Diastereomeren (**5b**). Die Ursache der geringeren thermodynamischen Stabilität von (**5b**) ist höchstwahrscheinlich die Folge einer größeren sterischen Hinderung möglicher Rotationsprozesse.

Auch das zu (**5a**) analoge Diastereomere (**6a**) konnte ausgehend vom Diastereomerenmisch (**6a,b**) durch eine asymmetrische Umwandlung der zweiten Art [76] unter den Kristallisationsbedingungen in 87-92% Ausbeute erhalten werden. Die Kristallisation erfolgte aus Aceton/n-Hexan (2.2:1) bei -25 oder 5°C . Erheblich größere Kristalle waren in höheren Ausbeuten bei 5°C erhältlich. (**6a**) wurde in Form sechseckiger, orangefarbener und luftstabiler Tafeln isoliert und derselben ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchung wie (**5a**) unterzogen. In den Abbildungen 5 und 6 sind die in $[\text{D}_6]$ Aceton bei zunächst -80°C und dann nach Erwärmen bei 21°C aufgenommenen Spektren gezeigt. Die Zuordnung der Signale für (**6a**) wurde mit Hilfe eines bei -80°C gemessenen $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-2D-Korrelationsspektrums gesichert.

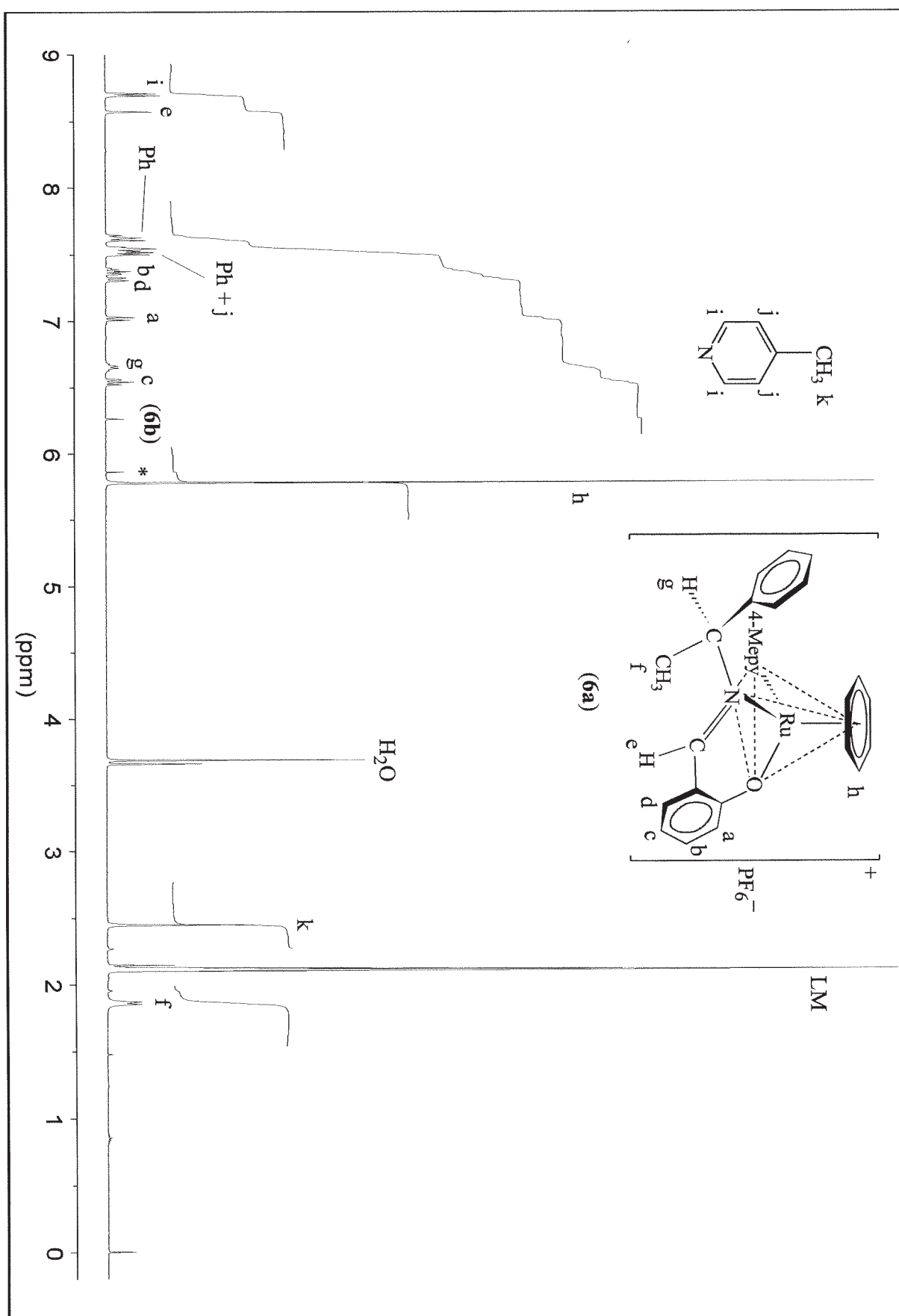


Abb. 5. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **(6a)** (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei -80°C . * CH_2Cl_2 .

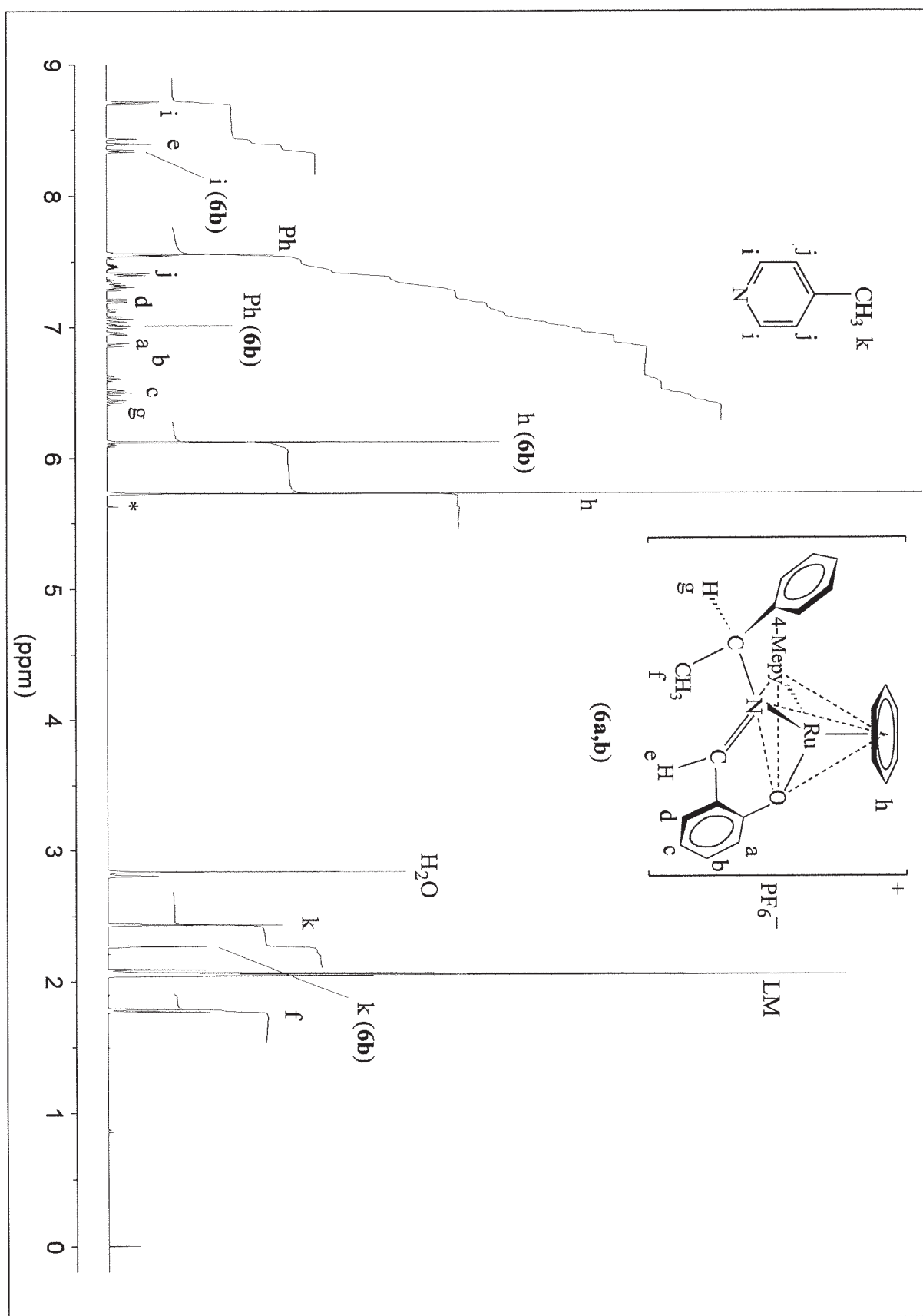


Abb. 6. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von $(6a,b)$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei 21°C . Die Strukturformel für $(6b)$ ist der Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet. * CH_2Cl_2 .

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Bei -80°C erscheinen die Signale für die Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppe und des Pyridinliganden von (**6a**) bei denselben chemischen Verschiebungen wie für (**5a**) bereits beschrieben. Das Signal für die Methylprotonen ist jedoch in erheblich stärkerem Ausmaß verbreitert als dies für (**5a**) der Fall ist. Vergleichbar zu (**5a**) ist auch die bei -80°C ausgeprägte Tieffeldverschiebung von 0.18 ppm für das Signal des Iminprotons von (**6a**) in Relation zum Raumtemperaturspektrum. Im Unterschied zu (**5a**) erfahren hier jedoch auch die Signale des Methinprotons und des Methylsubstituenten der 1-Phenylethylgruppe eine deutliche Tieffeldverschiebung von 0.22 ppm bzw. 0.17 ppm. Alle anderen Signale lassen dagegen bei -80°C nur erheblich geringere Verschiebungen zu tiefem Feld erkennen.

Bei 21°C ist das Signal für die Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppe von (**6b**) wie für (**5b**) unter dem Signal für die Solvensprotonen verborgen. Das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden von (**6b**) ist mit dem Quartettsignal für das Methinproton desselben Isomeren überlagert. Deshalb müssen für eine Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses im Gleichgewicht die beiden Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden des thermodynamisch stabileren Isomeren (**6a**) (5.78 ppm) und des instabileren Diastereomeren (**6b**) (6.12 ppm) gewichtet werden. Diese Methode erwies sich gegenüber der Bestimmung anhand der Signale für die Methylprotonen des Pyridinliganden als genauer, da deren Integrale im Vergleich zu den Signalen für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden nur halb so hoch sind. Der ermittelte Wert von 67:33 (34% de) ist wie bei (**5a,b**) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ geringer als in CDCl_3 (86:14, 72% de).

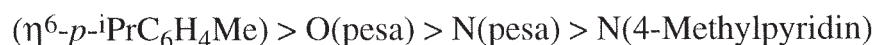
Die Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung für die Signale der Protonen des Phenylsubstituenten von (**6a**) gleicht der für (**5a**) beschriebenen. Für (**6a**) kann damit ein ähnliches Verhalten wie für (**5a**) hinsichtlich der freien Drehbarkeit der 1-Phenylethylgruppe um die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffatom angenommen werden. Die Signale der Protonen des Phenylsubstituenten von (**6b**) sind wie für (**5b**) auch bei 21°C in drei qualitativ gut erkennbare Signalgruppen getrennt.

Die relative thermodynamische Stabilität der Diastereomeren (**6a**) und (**6b**) wird vermutlich in entsprechender Weise durch die unterschiedliche sterische Hinderung möglicher Rotationsprozesse beeinflusst. Die Verschiebung des Signals für die Protonen des η^6 -C₆H₆-Liganden von (**6a**) zu hohem Feld ist mit großer Wahrscheinlichkeit wieder auf eine stärkere Abschirmung durch die magnetische Anisotropie des Phenylsubstituenten zurückzuführen [72a, 80, 81].

2.4.1.2 Die Kristallstrukturen von (**5a**) und (**6a**)

Die Diastereomerenreinheit der sowohl von (**5a**) als auch von (**6a**) erhaltenen Einkristalle wurde durch ¹H-NMR-spektroskopische Messungen bei tiefer Temperatur nachgewiesen. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration der stereogenen Rutheniumzentren wurden die Kristalle beider Verbindungen mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse untersucht.

In Abbildung 7 ist als Ergebnis dieser Untersuchung die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von (**5a**) zu sehen [45]. Die Erwartung einer (*S_C*)-Konfiguration des stereogenen Kohlenstoffatoms C14 bestätigte sich. Nach Bestimmung der Ligandensprioritäten [13-15, 42] wird dem in Lösung bevorzugten und thermodynamisch stabileren Komplexkation (**5a**) (*R_{Ru},S_C*)-Konfiguration zuerkannt. Die Rangfolge der Liganden wird folgendermaßen festgelegt:



Die Konfiguration des Rutheniumzentrums im Kation von (**5a**) entspricht der in (**3a**) (Schema 11). Im Vergleich zur Stellung des Chloridliganden in der für (**3a**) gültigen Prioritätssequenz vermindert sich der Rang des Liganden 4-Methylpyridin um zwei Stufen. Dies ist gleichbedeutend mit einer doppelten Vertauschung zweier in der Sequenz benachbarter Liganden unter Beibehaltung der Platzierung des η^6 -Arenliganden. Damit bleibt im Vergleich zu (**3a**) nicht nur die absolute, sondern auch die relative Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums erhalten, und (**5a**) liegt als (*R_{Ru},S_C*)-[(η^6 -*p*-iPrC₆H₄Me)Ru(pesa)(4-Mepy)]PF₆ vor. Die publizierte Zuweisung identischer

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Konfigurationen für die beiden thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**3a**) und (**5a**) auf der Basis eines Vergleichs der CD-Spektren erweist sich somit als zufällig richtig; die Annahme einer (S_{Ru}, S_C)-Konfiguration sowohl für (**3a**) als auch (**5a**) jedoch ist falsch [39, 45].

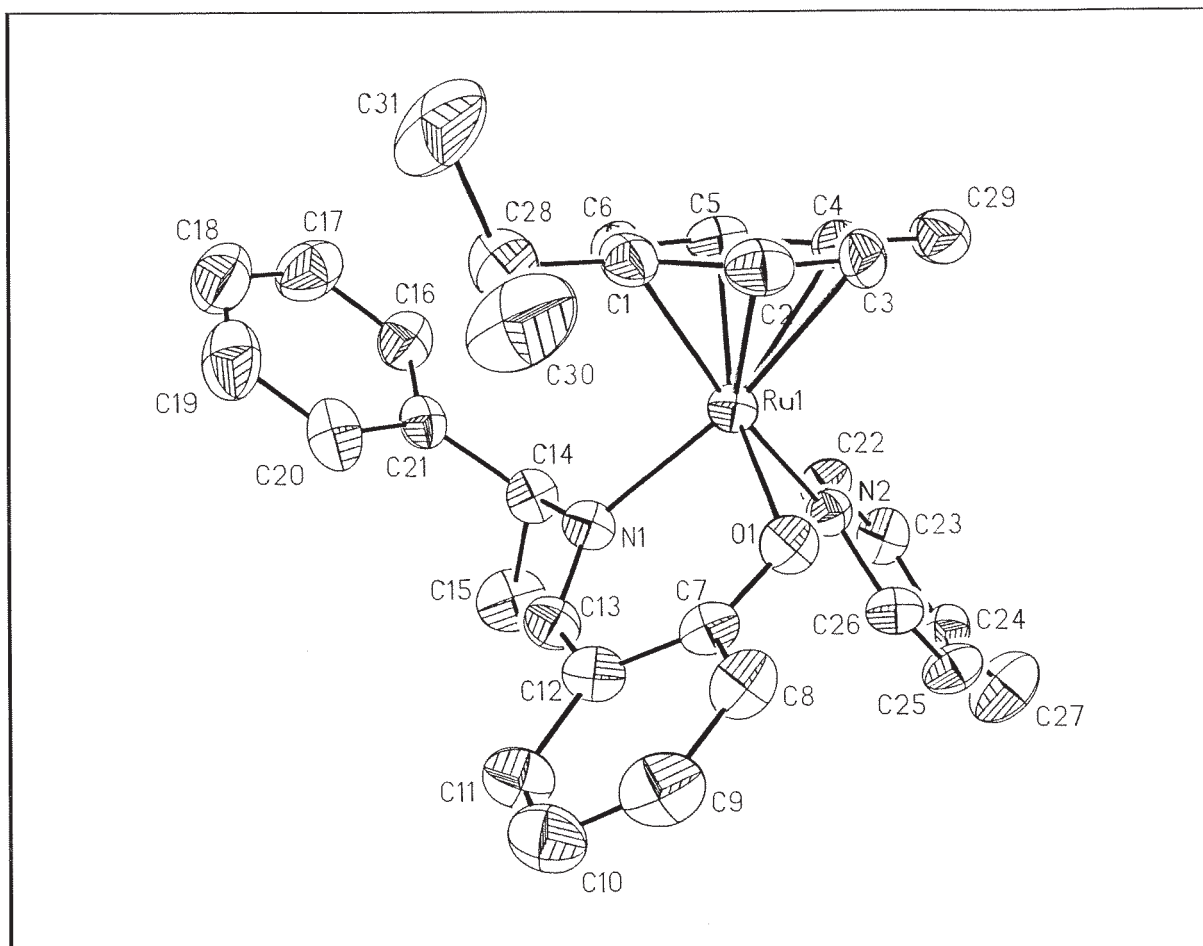


Abb. 7. Kristallstruktur von $(R_{Ru}, S_C)-[(\eta^6-p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})\text{PF}_6$, (**5a**) (Schwingungsellipsoide mit 40% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das PF_6 -Anion wurden der Übersichtlichkeit halber weglassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 2.088(4), Ru1-O1 2.031(3), Ru1-N2 2.142(4), Ru1-C1 2.199(5), Ru1-C2 2.166(5), Ru1-C3 2.179(5), Ru1-C4 2.216(5), Ru1-C5 2.198(5), Ru1-C6 2.152(5), N1-C13 1.278(6); N1-Ru1-N2 82.2(1), N1-Ru1-O1 87.4(1), O1-Ru1-N2 86.0(1).

Die Bindungslängen Ru1-N1 und Ru1-O1 in (**5a**) sind im Vergleich zu (**3a**) [39b] mit derselben Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums um 0.073 bzw. 0.047 \AA größer, während die Bindungen zwischen dem Metallatom und den Kohlenstoffatomen

des η^6 -*para*-Cymolliganden vergleichbar lang sind [39b]. Hier äußert sich wohl der stärker elektronenspendende Charakter des Pyridinstickstoffatoms mit guter σ -Donorqualität im Vergleich zu dem nur schwach elektronenliefernden Chloridliganden mit nur mittelmäßiger σ -Donorfähigkeit.

Auch in der Kristallstruktur von (**5a**) ist das Wasserstoffatom am stereogenen Kohlenstoffzentrum C14 der kleinste Substituent der 1-Phenylethylgruppe und ordnet sich in Richtung auf den Pyridinliganden an. Deshalb ist das Kohlenstoffatom C15 des Methylsubstituenten der 1-Phenylethylgruppe um -39.7° in Richtung des Pyridinliganden aus einer zur Chelatringebene koplanaren Lage ausgelenkt. Der über alle drei Wasserstoffatome des Methylkohlenstoffatoms C15 gemittelte Abstand zum Imin-Wasserstoffatom an C13 ist mit 2.65 \AA gerade noch so groß wie die Summe der van-der-Waals-Radien [77, 78]. Eine abstoßende Wechselwirkung zwischen diesen Atomen liefert deshalb ebenfalls einen Beitrag zur Auslenkung von C15. Die Konsequenz hiervon ist ein zwischen den Wasserstoffatomen der Kohlenstoffatome C14 und C22 mit 2.31 \AA geringerer Abstand als der Summe der van-der-Waals-Radien entspricht [77, 78]. Dies hat einen Diederwinkel C26-N2-Ru1-Centr[‡] (Centr = Zentrum der π -gebundenen Kohlenstoffatome des η^6 -Arenliganden) von -51.4° zur Folge. Deshalb nähern sich das Phenolatsauerstoffatom O1 und das Wasserstoffatom des Pyridinatoms C26 bis auf eine Entfernung von 2.25 \AA . Dieser kleine, erheblich unter der Summe der van-der-Waals-Radien von ca. 2.7 \AA [77, 78] liegende Abstand kann als anziehende und damit stabilisierende Wechselwirkung analog zu intramolekularen H-Brücken interpretiert werden [78]. Derartige Wechselwirkungen treten vor allem auf, wenn es sich um ein Wasserstoffatom in α -Stellung zum Stickstoffatom eines neutralen N-Heterozyklus handelt, und das Sauerstoffatom kein Wasserstoffatom trägt [78].

Eine andere Konsequenz der Auslenkung des Kohlenstoffatoms C15 der Methylgruppe aus der Chelatringebene ist auch hier die "face-on"-Ausrichtung des Phenylsubstituen-

[‡] Die π -gebundenen Kohlenstoffatome des η^6 -Arenliganden und die Ringatome des Pyridinliganden definieren zwei Ebenen, die bei einem theoretischen Diederwinkel C26-N2-Ru1-Centr von 180 bzw. 0° senkrecht zueinander stehen.

ten bezüglich des η^6 -Arenliganden. Mit Berücksichtigung der $^1\text{H-NMR}$ -Daten und deren Temperaturverhalten kann dies als stabilisierender Faktor der Struktur von (**5a**) gewertet werden [43, 72a, 80-83]. Nimmt man die in der Kristallstruktur vorliegende Konformation der 1-Phenylethylgruppe vor allem bei tiefen Temperaturen auch in Lösung als energetisch bevorzugt an, so wären die verschiedenen Tieffeldverschiebungen der Signale für die beiden AB-Spinsysteme der η^6 -Arenringprotonen erklärbar.

In erster Näherung unterliegt ein Paar dieser Protonen dann im Zeitmittel einem stärkeren, das andere keinem Einfluß des Anisotropiekegels des Phenylsubstituenten, weshalb das Signal für erstere aufgrund der Abschirmung eine Hochfeldverschiebung, das andere keine Veränderung der chemischen Verschiebung erfahren sollte. Dies wird prinzipiell auch im Experiment beobachtet. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß die Chelatringebene etwas verdrillt ist. So betragen die Diederwinkel O1-C7-C12-C13 und N1-C13-C12-C7 8.0 bzw. 12.5°. Der Chelating als ganzes ist damit vom Pyridinliganden weggeknickt.

In Abbildung 8 ist die ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von (**6a**) zu sehen. Bezüglich der Konfiguration des Kohlenstoffatoms C14 und des Rutheniumatoms gilt dasselbe wie schon für (**5a**) beschrieben. Die Prioritätssequenz der Liganden [13-15, 42] lautet in analoger Weise wie folgt:



Damit kann auch hier dem thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**6a**) ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration zugeordnet werden. In Relation zum Diastereomeren (**4a**) mit derselben absoluten Konfiguration des stereogenen Rutheniumatoms sind sowohl die Bindungslängen der σ -Donorliganden als auch die der π -gebundenen Kohlenstoffatome zum Metallzentrum nahezu gleich groß. Die Bindung zum Stickstoffatom des einzähnigen Pyridinliganden ist um 0.029 Å kürzer als die zum Iminstickstoffatom. Die im Mittel um 0.027 Å kleineren Bindungslängen des Metalls zu den Kohlenstoffatomen des η^6 -Arenliganden im Vergleich zu (**5a**) ist höchstwahrscheinlich auf die niedrigere Elektronendichte am Metall zurückzuführen. Aufgrund der fehlenden Substitution des aromatischen Systems mit Alkylgruppen, die einen positiven induktiven Effekt aufweisen, ist

die Lewis-Basizität des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden im Vergleich zum $\eta^6\text{-para}$ -Cymolliganden als geringer einzustufen. Natürlich ist der Raumbedarf des unsubstituierten η^6 -Arenliganden kleiner, so daß sterische Gründe ebenfalls in Betracht zu ziehen sind [59b].

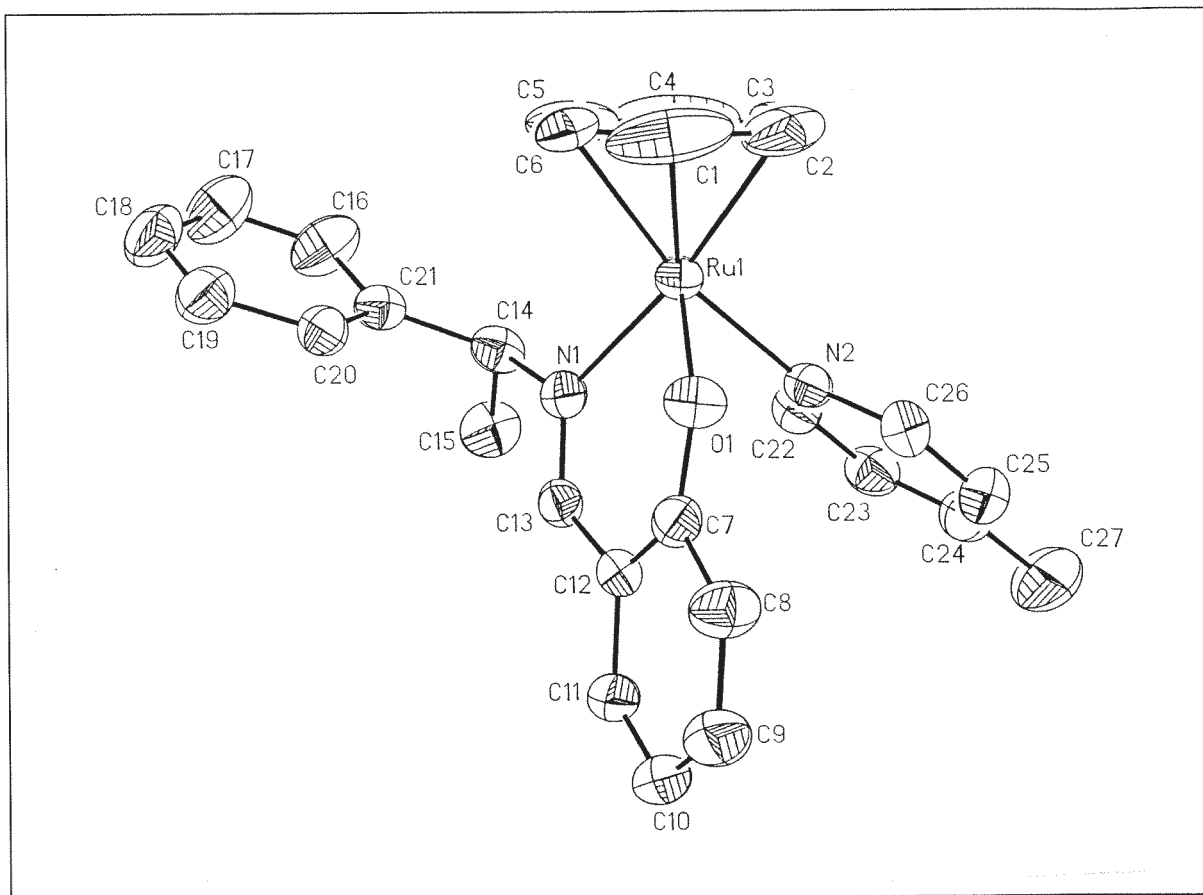


Abb. 8. Kristallstruktur von $(R_{\text{Ru}},S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**6a**) (Schwinge-
ungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome
und das PF_6^- -Anion wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausge-
wählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 2.109(3), Ru1-O1 2.044(4), Ru1-N2
2.138(5), Ru1-C1 2.103(12), Ru1-C2 2.135(7), Ru1-C3 2.151(13), Ru1-C4 2.175(9),
 Ru1-C5 2.193(6), Ru1-C6 2.192(9), N1-C13 1.281(6); N1-Ru1-N2 83.1(2), N1-Ru1-
 O1 88.2(2), O1-Ru1-N2 83.2(2).

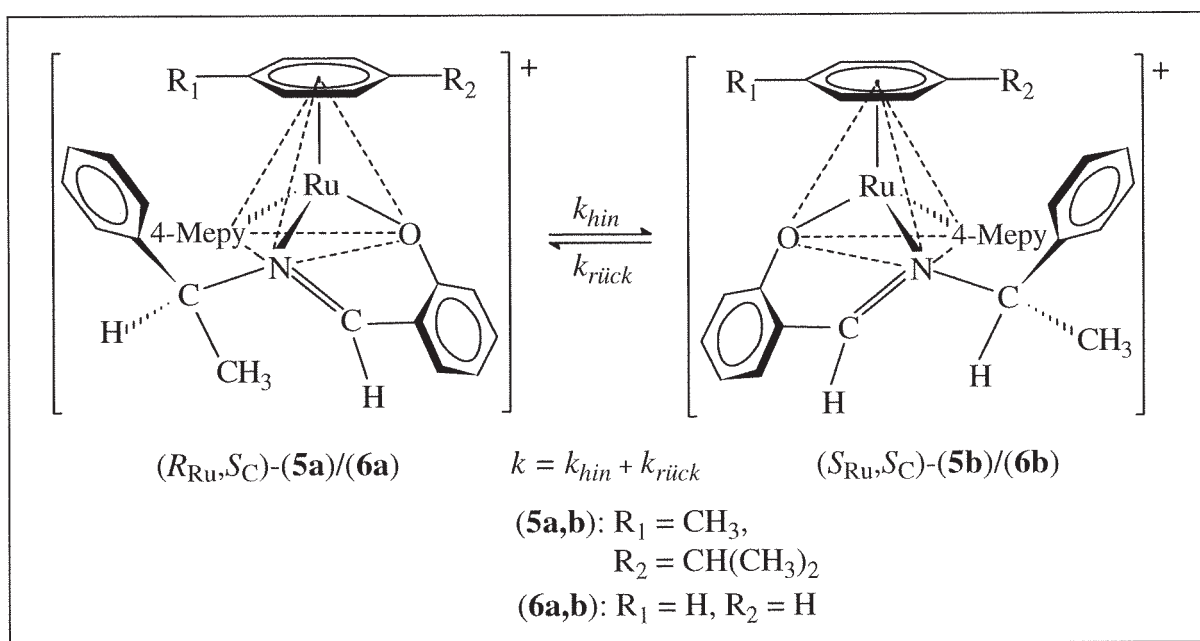
Die Auslenkung des Kohlenstoffatoms C15 aus der Chelatringebene ist bei (**6a**) mit -33.6° etwas geringer als für (**5a**). Der gemittelte Abstand aller drei Methylprotonen an C15 zu dem Iminproton an C13 ist deshalb mit 2.56 \AA kürzer als in der Struktur von (**5a**). Der Diederwinkel C26-N2-Ru1-Centr beträgt -87.6° , weshalb der Abstand der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffen C14 und C22 mit 2.63 \AA und die Entfernung

zwischen dem Proton an C24 und dem Phenolatsauerstoffatom O1 mit 2.67 Å nahezu gleich groß sind. Damit treten in der Kristallstruktur von **(6a)** keine derartig geringen interatomaren Abstände auf wie im Falle von **(5a)**. Der Chelatring ist, wie schon für **(5a)** beschrieben, etwas verdrillt (Diederwinkel: N1-C13-C12-C7 = 14.0°, O1-C7-C12-C13 = 10.6°), jedoch im Gegensatz zu **(5a)** in Richtung des Pyridinliganden geknickt.

Der Phenylsubstituent nimmt wie in den Strukturen von **(4a)** und **(5a)** eine flächenorientierte Anordnung zum η^6 -C₆H₆-Liganden ein. Eine stabilisierende Wechselwirkung [82, 83], der bereits erwähnte „ β -Phenyleffekt“ [72a, 73, 80, 81], ist somit auch für **(6a)** sehr wahrscheinlich. Die konformative Anordnung der 1-Phenylethylgruppe in der Kristallstruktur von **(6a)** stützt die Interpretation der bereits erläuterten ¹H-NMR-spektroskopischen Befunde. Die erhebliche Hochfeldverschiebung des ¹H-NMR-Signals für die Protonen des η^6 -C₆H₆-Liganden des thermodynamisch stabileren Diastereomeren **(6a)** ist mit den folgenden Annahmen erklärbar. Bezüglich der Konformation der 1-Phenylethylgruppe im Sinne einer Drehung um die Bindung C14-N1 ist die in Lösung bevorzugte Struktur von **(6a)** ähnlich zu der des Kristalls. Für **(6b)** ist aus sterischen Gründen eine solche Einstellung der 1-Phenylethylgruppe nicht möglich. Diese Mutmaßung ist begründet, da für eine flächenorientierte Anordnung des Phenylsubstituenten in Richtung auf den η^6 -C₆H₆-Liganden in **(6b)** abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Liganden 4-Methylpyridin und dem Methylsubstituenten des stereogenen Kohlenstoffatoms zu erwarten sind (vgl. Schema 15).

2.4.1.3 Epimerisierung von (R_{Ru}, S_C) -[(η^6 -C₆H₆)Ru(pesa)(4-Mepy)]PF₆, **(6a)**

Der asymmetrischen Umwandlung zweiter Art im Gefolge der Kristallisation der Diastereomeren **(5a)** und **(6a)** liegt die in Schema 15 dargestellte Epimerisierung der Komplexe (R_{Ru}, S_C) -[(η^6 -Aren)Ru(pesa)(4-Mepy)]PF₆ zugrunde. Um eine Orientierung über die Geschwindigkeit der Epimerisierung zu erhalten, wurde die Reaktion **(6a)** \rightleftharpoons **(6b)** bei – 35 und – 28°C in [D₆]Aceton ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt.



Schema 15. Mit der Geschwindigkeitskonstanten k verlaufende Epimerisierung der Komplexe (5a) und (6a).

Zur Auswertung wurden die Integrale der gespreizten Signale für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden herangezogen. Die Proben wurden unter Stickstoff in -80°C kaltem und entgastem $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gelöst. Nach etwa fünf Minuten Anwärmzeit auf die Probenraumtemperatur des NMR-Spektrometers erfolgte in festgelegten Zeitintervallen die Aufzeichnung eines Spektrums. Die Probenraumtemperatur wurde zu Beginn und am Ende der Messung über die temperaturabhängige Differenz der chemischen Verschiebung der Signale für die Methylprotonen und das Hydroxyproton im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Methanol bestimmt [74b]. Die mit dieser Methode ermittelten Temperaturwerte sind mit einem Fehler von $\pm 2 \text{ K}^\S$ behaftet.

Zum Zeitpunkt $t = 0$, also bei Beginn der Messung, wies die Probe eine Verteilung der Diastereomeren von 94:6 auf. Der partielle Umsatz ist auf das Einsetzen des Prozesses während der Anwärmphase zurückzuführen. Der Endwert wurde bei derselben Temperatur bestimmt, bei der auch die Messungen zur Verfolgung der Reaktionskinetik

[§] Diese Ungenauigkeit ist die Summe mehrerer Fehler. Die Meßmethode für sich ist mit einem Fehler von $\pm 0.7 \text{ K}$ behaftet [74b]. Da sie ursprünglich durch Eichmessungen mit einem Gerät der Firma VARIAN entwickelt wurde, muß bei Verwendung eines anderen Gerätes umgeieicht werden. Beide Eichmessungen sind ebenfalls fehlerbehaftet.

durchgeführt wurden. Die Diastereomerenverteilung im Gleichgewicht ist im Rahmen des Fehlers identisch mit dem bei Raumtemperatur erhaltenen Verhältnis von 67.5:32.5 zugunsten von **(6a)**. Die graphischen Auftragungen der Werte für die prozentualen Anteile an **(6a)** gegen die Zeit ergeben stetige Funktionen, die einen exponentiellen Verlauf erkennen lassen.

Für die Epimerisierungsreaktion **(6a)** \rightleftharpoons **(6b)** sind mehrere, alternative Mechanismen denkbar. Die für eine ausführliche Diskussion und möglicherweise Ausgrenzung eines oder mehrerer Mechanismen erforderlichen kinetischen Untersuchungen konnten im Rahmen dieser Arbeit für die Epimerisierung von **(6a)** nicht ausgeführt werden. Die Priorität analoger Messungen mit ähnlichen Verbindungen hatte sich im Verlauf dieser Arbeit als erheblich größer erwiesen (siehe Kapitel 2.4.3). Die bei deren Diskussion auch in Formelbildern beschriebenen, möglichen Prozesse sind gleichwohl prinzipiell dieselben, die hier auftreten können (Kapitel 2.4.3). Alle diese Mechanismen sind mit der Annahme völliger Reversibilität jedes Reaktionsteilschritts von erster oder aber pseudo-erster Ordnung. Sie sind deshalb nach mathematischer Umformung der entsprechenden Differentialgleichungen mit einem integralen Zeitgesetz folgender Form vereinbar [88, 89]:

$$\ln \frac{[A_0] - [A_\infty]}{[A] - [A_\infty]} = \ln Z = k \cdot t \quad (\text{I})$$

wobei $[A_0]$ der Konzentration von **(6a)** zum Zeitpunkt $t = 0$, $[A_\infty]$ der Gleichgewichtskonzentration und $[A]$ der aktuellen Konzentration von **(6a)** entspricht. Aufgrund des linearen Zusammenhanges von Konzentrationen und prozentualen Anteilen können in Gleichung (I) direkt die mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmten, prozentualen Anteile an **(6a)** eingesetzt werden. Der Konzentrationsverlauf der Epimerisierung von **(6a)** ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Auftragung $\ln Z = f(t)$ in der gleichen Abbildung liefert nach einer linearen Regression die Geschwindigkeitskonstante k .

Aus der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten läßt sich die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ des Epimerisierungsprozesses nach Gleichung (II) errechnen.

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (\text{II})$$

Die Gleichgewichtskonstante K_T kann nach Gleichung (III) aus den Konzentrationen $[A_\infty]$ für (6a) und $[B_\infty]$ für (6b) bestimmt werden. Die Annahme, daß der Gleichgewichtszustand innerhalb von 18 Stunden, und damit in jedem Fall nach mehr als 10 Halbwertszeiten erreicht wird, ist zulässig.

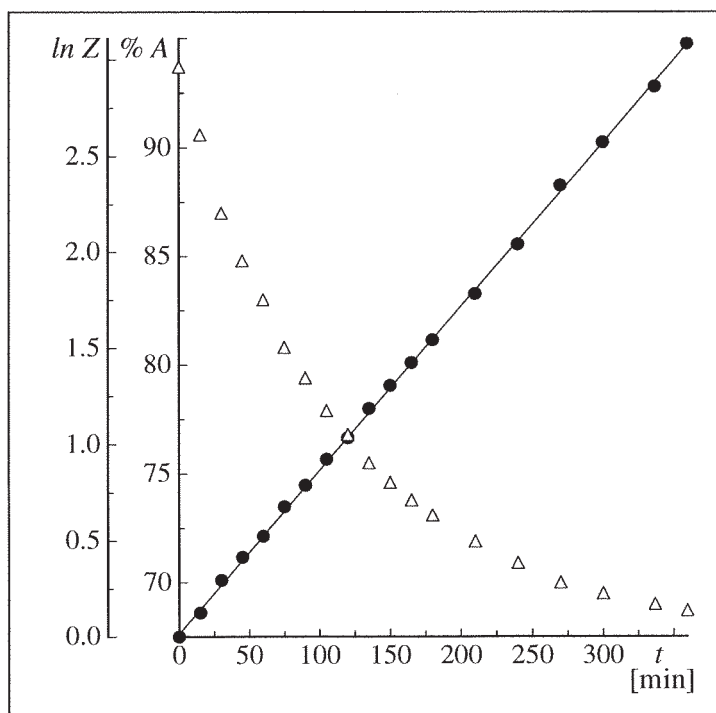


Abb. 9. Kinetik der Epimerisierung von (6a) (Δ) bei $-(35 \pm 2)^\circ\text{C}$ in $[D_6]\text{Aceton}$ mit Auswertung nach erster Ordnung (\bullet).

$$K_T = \frac{[B_\infty]}{[A_\infty]} \quad (\text{III})$$

Die Eyring'sche Theorie [90] behandelt den aktivierten Zustand bei chemischen Reaktionen unter statistisch thermodynamischen Gesichtspunkten und liefert folgende Verknüpfung zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G_T^\ddagger = RT \ln K_T^\ddagger = RT \ln \frac{k_B \cdot T}{k \cdot h} \quad (\text{IV})$$

mit k_B = Boltzmannkonstante, h = Planck'sches Wirkungsquantum, R = Allgemeine Gaskonstante und K_T^\ddagger = Gleichgewichtskonstante aus der statistischen Thermodynamik. In Tabelle 1 sind die mit Hilfe der Gleichungen (I)-(IV) bestimmten Parameter zur Charakterisierung der Epimerisierungskinetik und der Korrelationskoeffizient r für die Auswertung nach erster Ordnung aufgeführt.

$T [^{\circ}\text{C}]$	-35 ± 2	-28 ± 2
K_T	0.482 ± 0.007	0.471 ± 0.007
$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	1.42 ± 0.01	4.07 ± 0.05
$\tau_{1/2} [\text{min}]$	81.6 ± 0.4	28.4 ± 0.3
$\Delta G_T^{\ddagger} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	75.4 ± 0.7	75.5 ± 0.7
r	0.9998	0.9993

Tab. 1. Kinetische Daten der Epimerisierung von (6a) in $[D_6]\text{Aceton}$.

Für die Auswertung der Messung bei -28°C wurden nur die Werte bis zu 85 Minuten, also drei Halbwertszeiten verwandt. Exemplarisch erfolgte die Ermittlung der Integrale gespreizter Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden aus fünf verschiedenen Spektren zum einen durch mehrfache Planimetrie, zum anderen durch Ausmessen der Integralhöhen. Die maximalen, relativen Abweichungen betragen dabei weniger als 1%. Für beide Messungen war die nach Gleichung (I) zu fordernde Linearität der Funktion $\ln Z = f(t)$ über den gesamten Bereich von mehr als drei Halbwertszeiten sehr gut erfüllt. Der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten k resultiert aus der Unsicherheit der Geradensteigung, die mit der Standardabweichung der jeweiligen Werte für $\ln Z$ errechnet werden kann. Durch totale Differenzierung der Bestimmungsgleichungen für die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$, die Gleichgewichtskonstante K_T sowie die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_T^{\ddagger} werden die Fehler dieser Werte ermittelt (siehe Anhang I).

2.4.1.4 Die Rotation des 2-Methylpyridinliganden - zwei metallorganische Atropisomere (7') und (7'') bei tiefen Temperaturen

Eine Austauschreaktion von 4-Methylpyridin gegen zugesetztes 2-Methylpyridin im Komplex (6a,b) wäre bei einer ausreichenden Unterscheidbarkeit der NMR-Daten von Produkten und Edukten $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch beobachtbar. Der Komplex (7) wurde synthetisiert, um zu klären, ob diese Bedingung erfüllt ist.

Bis auf die Verwendung von 2-Methylpyridin als Ligand erfolgte die Synthese analog zur Darstellung der Verbindung (**6a,b**). Der Komplex (**7**) wurde durch Kristallisation aus Aceton/n-Hexan bei -25 bis -30°C in Form rotoranger, nadeliger Prismen in 92% Ausbeute erhalten. Die Kristalle erwiesen sich bei Raumtemperatur als sehr empfindlich. Ihre Oberfläche trübt sich selbst unter Argonatmosphäre in weniger als einer Stunde, und die Kristalle zerfallen letztendlich. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten unterscheiden sich tatsächlich in ausreichendem Maße, um (**7**) als Produkt einer Austauschreaktion der Pyridinliganden neben den Diastereomeren (**6a**) und (**6b**) nachweisen zu können.

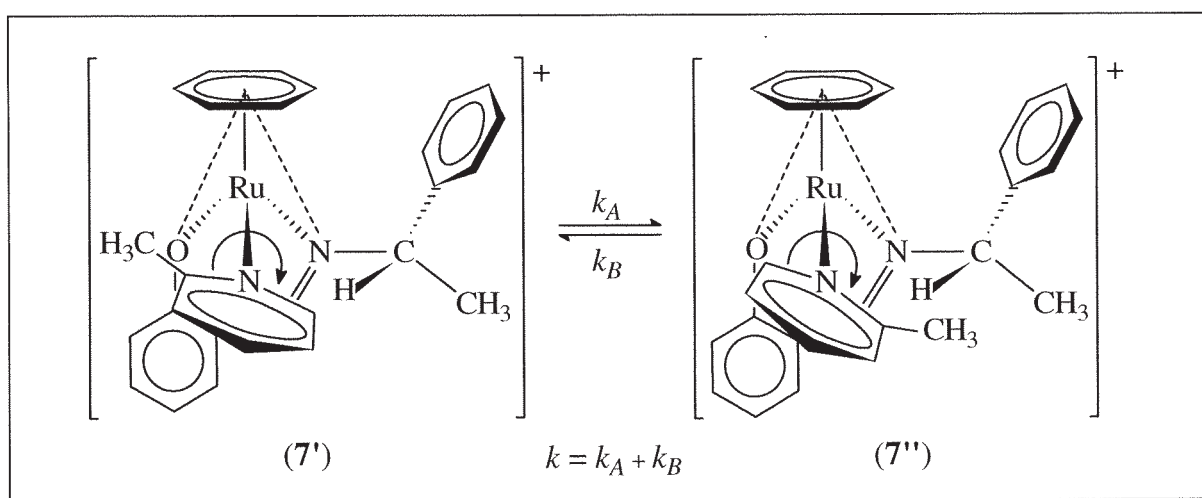
Überraschenderweise zeigt sich in dem in Abbildung 10 dargestellten und bei Raumtemperatur aufgenommenem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**7**) im Gegensatz zu (**6a,b**) nur ein Diastereomeres. Alle Signale für die Protonen, die durch eine sterisch gehinderte Rotation des 2-Methylpyridinliganden um die Stickstoff-Ruthenium-Bindung beeinflusst sein könnten, erscheinen allerdings stark verbreitert. Dies sind im einzelnen das Signal des Pyridinprotons H^6 , das Quartettsignal des Protons am stereogenen Kohlenstoffzentrum, das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden und das Signal für den Methylsubstituenten an der Ringposition 2 des Pyridinliganden. Die chemische Verschiebung des Signals für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden von (**7**) (5.76 ppm) im Vergleich zu (**6a**) (5.78 ppm) spricht für eine analoge (R_{Ru})-Konfiguration des Rutheniumzentrums. Dagegen liegt das Signal der Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppe unter dem Signal der Solvensprotonen und ist demzufolge in Relation zu (**6a**) tieffeldverschoben. Eine Verbreiterung dieses Signals ist nicht erkennbar. Die Verbreiterung des Signals für das Proton am stereogenen Kohlenstoffzentrum deutet auf eine ähnliche Vorzugskonformation der 1-Phenylethylgruppe hin wie in der Kristallstruktur von (**6a**). Die sterische Hinderung der Rotation des 2-Methylpyridinliganden als Folge einer engen Nachbarschaft dieses Wasserstoffatoms würde diesen Effekt erklären. Denkbar wäre auch eine auf der NMR-Zeitskala mäßig schnelle Epimerisierung von Diastereomeren mit verschiedener Konfiguration des Rutheniumzentrums. Die beobachteten, signalspezifischen Temperatureffekte sind aber nicht mit einem solchen Prozeß vereinbar.



Abb. 10. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (7) (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei 21°C .

Als Konsequenz der sterischen Hinderung der Rotation des 2-Methylpyridinliganden werden bei starker Abkühlung reversible Aufspaltungen beobachtbar. In Abbildung 11 ist das bei -80°C gemessene NMR-Spektrum von (7) zu sehen. Es zeigen sich zwei verschiedene Spezies (7') und (7'') mit wenig verbreiterten Signalen, die unterschiedlichen, atropisomeren Rotameren zugeordnet werden können. Die Signale der beiden $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden erscheinen eng benachbart, was eine vergleichbar große Abschirmung durch die Anisotropie des Phenylsubstituenten nahelegt. Dies wiederum impliziert eine identische Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums. Als Folge davon kann eine ähnliche Konformation der 1-Phenylethylgruppe hinsichtlich einer Drehung um die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffzentrum angenommen werden. Die Resonanzsignale für die Iminprotonen von (7') und (7'') sind um nahezu 0.2 ppm getrennt, so daß eine Bestimmung der Rotationsbarriere des 2-Methylpyridinliganden durch eine Koaleszenzmessung anhand dieser Signale möglich ist.

In Schema 16 ist der Prozeß der Rotation des Liganden 2-Methylpyridin anschaulich dargestellt. Eine Aussage darüber, welche Konformation der Pyridinligand in den beiden Rotameren tatsächlich einnimmt, ist nicht möglich. Hierzu wären erheblich aufwendigere NMR-Messungen wie die Durchführung von NOE- oder NOESY-Experimenten (Nuclear Overhauser Effect bzw. Nuclear Overhauser Effect Correlated Spectroscopy) nötig [74c, 91a].



Schema 16. Anschauliche Darstellung der Umwandlung der Atropisomeren (7') und (7'') durch die Rotation des 2-Methylpyridinliganden.

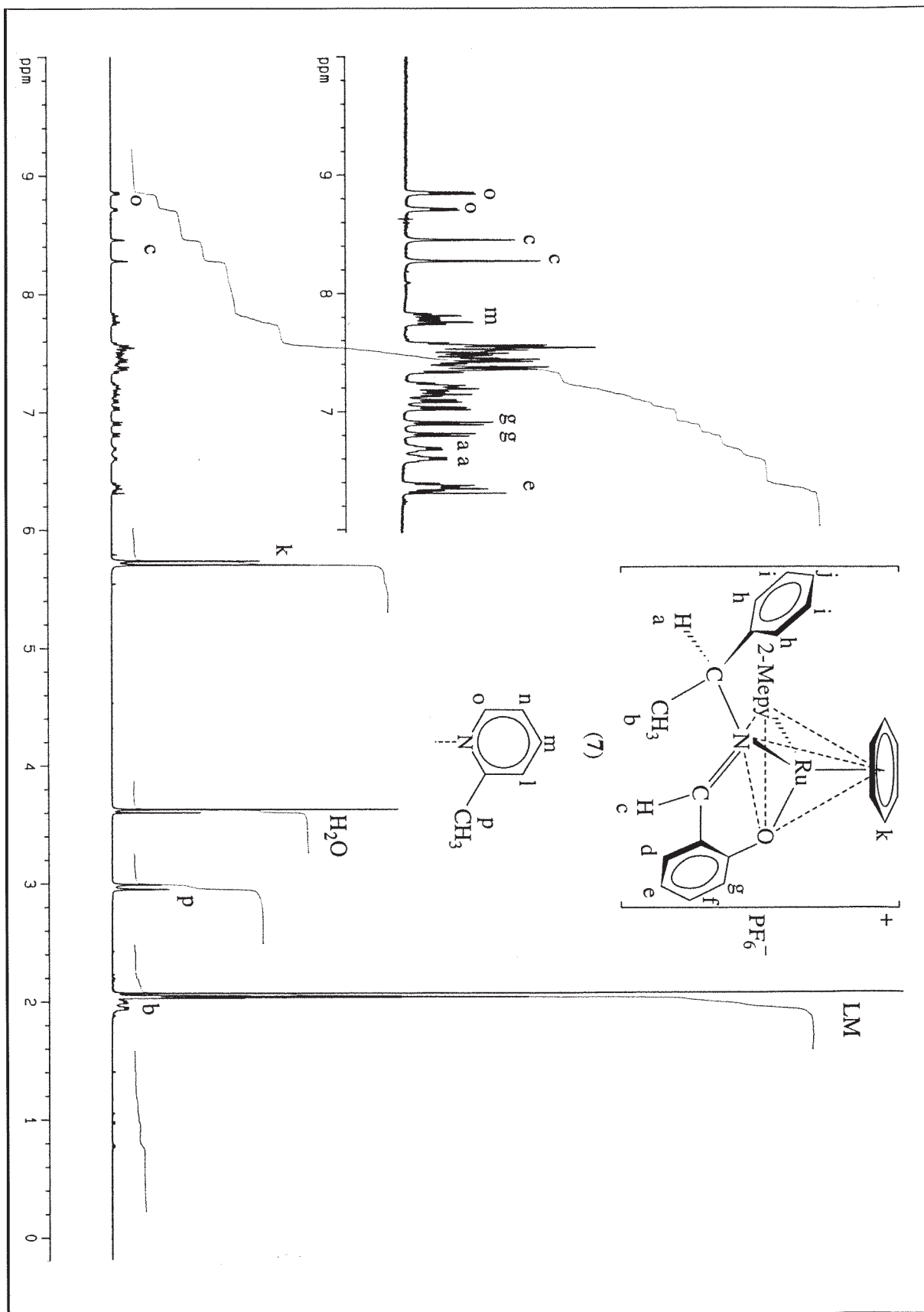


Abb. 11. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (7) bzw. (7') und (7'') (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei -80°C .

Zur Bestimmung der freien Aktivierungsenthalpie des Rotationsprozesses aus Koaleszenzmessungen kam ein Verfahren [92, 93, 94] zum Einsatz, das den nicht auf den Austauschprozeß zurückzuführenden, temperaturabhängigen Beitrag zur experimentell bestimmbaren Signalhalbwidth b , die Signaleigenbreite b_E , berücksichtigt [94].

Zunächst wurden die Differenzen der Resonanzfrequenzen $\Delta\nu_i$ für die Signale der Iminprotonen der beiden Atropisomeren (**7'**) und (**7''**) aus einem Temperaturbereich ohne Verbreiterung der Signale als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Extrapolation der resultierenden Geraden gegen die Koaleszenztemperatur lieferte dann den Wert für $\Delta\nu_{T_c}$, die Signalaufspaltung am Koaleszenzpunkt.

Für intramolekulare Prozesse mit ungleichen Populationen der im Gleichgewicht befindlichen Spezies ist die funktionale Abhängigkeit des Quotienten $b_A/\Delta\nu_{T_c}$ von den entsprechenden Werten für $k_B/\Delta\nu_{T_c}$ für verschiedene Gleichgewichtskonstanten K im Gebiet des langsamen Austauschs publiziert [92, 94]. b_A ist der auf den Austauschprozeß zurückzuführende Anteil der experimentell bestimmten Signalbreite b . Die Signaleigenbreite b_E stellt die Summe verschiedener Beiträge dar, bestehend aus Anteilen für unterschiedliche, nicht aufgelöste "long-range"-Kopplungen, für fluktuierende Störfelder der Nachbarmoleküle (Relaxationsbreite) und für Feldinhomogenitäten (Inhomogenitätsbreite). Die Beiträge der "long-range"-Kopplungen sind meist vernachlässigbar klein; die Inhomogenitätsbreite wird bei dieser Auswertung nicht berücksichtigt, da ihr Anteil bei Aufnahme der Spektren mit den heutigen, starken Magnetfeldern und bei sorgfältiger Homogenisierung vor jeder Messung von geringer Bedeutung ist.

Im Gebiet des sehr langsamen und des schnellen Austauschs ist der am stärksten temperaturabhängige Anteil der Signaleigenbreite, die Relaxationsbreite, direkt aus der gemessenen Signalbreite bestimmbar [93, 94]. Auf dieser Tatsache baut ein Interpolationsverfahren auf [93], mit dem die Signaleigenbreite b_E am Koaleszenzpunkt ermittelt wurde. Die Differenz zwischen der meßbaren Signalbreite b und der Eigenbreite b_E ergibt dann den Wert für b_A . Mit Hilfe der publizierten, funktionalen Abhängigkeiten und der näherungsweise als temperaturunabhängig angenommenen Gleichgewichtskonstanten K_{193} wurde die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt [94].

T_c [°C]	-47 ± 2
$\Delta\nu_{Tc}$ [Hz]	64.0 ± 8
b_A [Hz]	2.9 ± 0.5
$b_A/\Delta\nu_{Tc}$	0.047 ± 0.003
K_{193}	0.85 ± 0.01
$k_B/\Delta\nu_{Tc}$	1.70 ± 0.03
k [s ⁻¹]	240 ± 15
ΔG_{226}^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	44.5 ± 0.5

Tab. 2. Durch Koaleszenzmessung bestimmte kinetische Daten der 2-Methylpyridin-Rotation in (7).

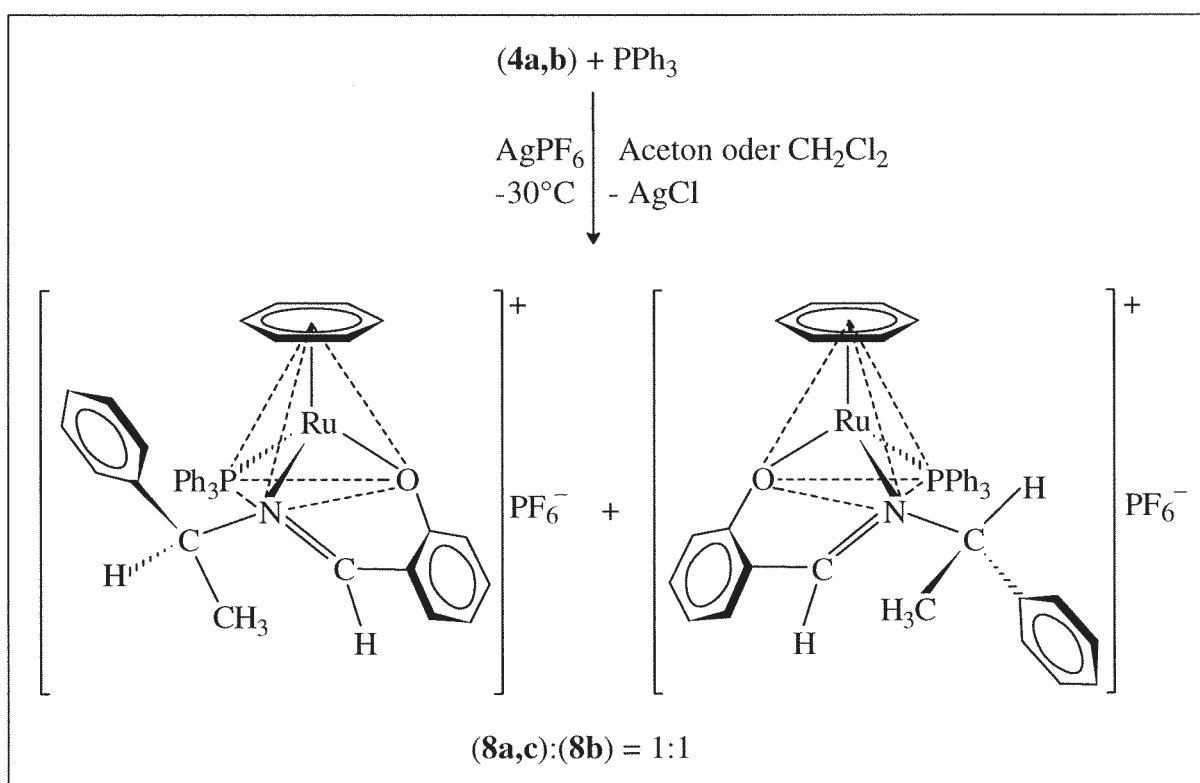
Die Berechnung der freien Aktivierungsenthalpie erfolgte mit der Eyring'schen Gleichung (IV) [90, 91b, 93, 94, 95a]. In Tabelle 2 sind die auf diese Weise ermittelten kinetischen Parameter erfaßt, die mit der Rotation des 2-Methylpyridinliganden in Beziehung stehen. Bei der Bestimmung des Fehlers der freien Aktivierungsenthalpie wirkt sich die Unsicherheit der Temperaturmessung stark aus. Der Wert von ΔG_{226}^\ddagger ist ca. 15 kJ mol⁻¹ kleiner als die Rotationsbarriere verschiedener, in *para*-Position substituierter Arylliganden in Komplexen des Typs [Cp*RhHal(PMe₃)(Aryl)] [Hal = Cl, Br] [96a].

2.4.2 Die Konfigurationsisomeren (8a)-(8d) des Verbindungstyps



2.4.2.1 Allgemeines zur Synthese der Isomeren (8a,b)

Die Synthese des Diastereomerenmischungs (8a,b) erfolgte, wie in Schema 17 skizziert, in Analogie zur Darstellung der Komplexe (6a,b) und (7). Der Chloridligand wurde dabei gegen Triphenylphosphan substituiert. Ob das Phosphan vor der Halogenidabstraktion gemeinsam mit dem Edukt (4a,b) vorgelegt wird oder aber erst nach der Abstraktionsreaktion zugesetzt wird, spielt hierbei keine Rolle. In beiden Fällen wurden vergleichbare Ausbeuten und dasselbe Diastereomerenverhältnis im Produkt erhalten. Als Solvens wurde aus im weiteren Verlauf der Diskussion sich ergebenden Gründen neben Aceton auch Dichlormethan verwendet. Zur Erklärung der Kennzeichnung sei an dieser Stelle auf die folgenden Kapitel 2.4.2.5-6 verwiesen.



Schema 17. Synthese des Diastereomerenmischens von $(R_{Ru},S_C)/(S_{Ru},S_C)-[(\eta^6-C_6H_6)Ru-(p\text{esa})(PPh_3)]PF_6$, (8a,b,c).

Nur die Belegung mit (a) und (b) bezieht sich wie bisher auf die Konfiguration des Rutheniumzentrums. Zur Aufarbeitung wurde die Reaktionslösung auf etwa -45°C gekühlt und zügig durch eine auf ca. -50°C gekühlte Fritte filtriert. Das ebenfalls gekühlte Filtrat wurde dann im Falle von Aceton als Reaktionsmedium bei einer Temperatur von unter -35°C im Hochvakuum auf ungefähr die Hälfte des Anfangsvolumens eingengt. Danach wurde die gekühlte Lösung zur Fällung des Produktes portionsweise mit Petrolether derselben Temperatur versetzt. Kräftiges Rühren war dabei erforderlich, da sich ansonsten das Produkt als rotes Öl abschied. Unterhalb von -35°C entmischten sich die Lösungsmittel. Dieses Problem konnte durch den Wechsel des Solvens zu Dichlormethan umgangen werden. Es sollte sich später zeigen, daß auch die Geschwindigkeit der Änderung der Rutheniumkonfiguration in diesem Lösungsmittel niedriger ist als in Aceton. Deshalb konnten alle Schritte der Aufarbeitung bei ca. 10°C höheren Temperaturen ausgeführt werden. Aus beiden Solventien wurde nach der Fällung ein oranges, mikrokristallines Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten. Die Tendenz zur Keimbildung ist dabei in Dichlormethan erheblich größer.

Zur Bestimmung der Diastereomerenverteilung wurde eine Probe des Produkts unter Stickstoffatmosphäre in -80°C kaltem, entgastem $[\text{D}_6]$ Aceton gelöst und bei -50°C ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Die Auswertung der Integrale für die Signale der Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden bei 6.33 und 5.62 ppm ergab ein Verhältnis der Isomeren (**8a**) und (**8b**) von 1:1. Damit ist erwiesen, daß die Substitution des Halogenidliganden in den optisch aktiven η^6 -Aren-Rutheniumkomplexen (**3a,b**) und (**4a,b**) eine Änderung der Metallkonfiguration zur Folge hat. Bei Erwärmung des Probenraumes wandelt sich das Verhältnis von 1:1 ab ca. -20°C langsam um bis auf einen bei Raumtemperatur gemessenen Wert von 93.4:6.6. Begünstigt ist dabei das thermodynamisch stabilere Diastereomere mit dem bei höherem Feld erscheinenden Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden. Das in Lösung bei Raumtemperatur feststellbare Diastereomerenverhältnis unterliegt damit, wie im Falle der Verbindungen (**5a,b**) und (**6a,b**), einer thermodynamischen Kontrolle. In den Lösungsmitteln Aceton und Dichlormethan zeigt das Intermediat der Substitution des Chloridliganden der Verbindung (**4a,b**) bei -30°C also keine Tendenz zum Erhalt der Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums. Die Gleichgewichtsverteilung der Diastereomeren des Edukts (**4a,b**) von 86:14 hat keinen Einfluß auf das Isomerenverhältnis im Produkt. Somit sind die Schlußfolgerungen von Mandal und Chakravarty hinsichtlich der stereochemischen Konsequenzen bei Substitutionsreaktionen an Komplexen dieses Typs eindeutig unkorrekt [39, 45].

2.4.2.2 Trennung der Diastereomeren (**8a**) und (**8b**) mit verschiedenen Konfigurationen des Rutheniumzentrums

Die Reaktionsansätze zur Darstellung der Diastereomeren (**8a,b**) in Aceton wurden anfangs bei Raumtemperatur aufgearbeitet. Die Epimerisierung bezüglich der Konfiguration des stereogenen Rutheniumatoms war damit bereits vollzogen, und es wurde immer das Diastereomeregemisch (**8a,b**) mit der Gleichgewichtsverteilung isoliert. Durch Kristallisation des Gemisches aus Chloroform/Petrolether bei ca. 5°C wurden in Ausbeuten von bis zu 50% Einkristalle des thermodynamisch stabileren Isomeren in

zwei verschiedenen Kristallformen (**8a**) und (**8c**) (siehe Kapitel 2.4.2.5) erhalten. Das instabilere Diastereomere (**8b**) mit entgegengesetzter Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums blieb bis dahin jedoch unzugänglich. Erste $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische, kinetische Messungen hinsichtlich der Konfigurationsstabilität von (**8a**) ließen erkennen, daß unterhalb einer Temperatur von -30°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ keine Epimerisierung auftrat. Bei Versuchen, das Rohprodukt des Gemisches der Diastereomeren zur Reinigung in kaltem Chloroform zu lösen und daraus umzufällen, war festzustellen, daß ein großer Teil ungelöst zurückblieb. Da (**8a**) auch bei Temperaturen um -30°C in Chloroform gut löslich ist, lag die Vermutung nahe, daß es sich bei dem Rückstand um das Diastereomere (**8b**) handelte. Diese Annahme bestätigte sich. So ermöglichte die selbst bei Raumtemperatur schlechte Löslichkeit von (**8b**) in diesem Solvens die Entwicklung einer Methode zur Trennung der Diastereomeren.

Das Rohprodukt mit einer 1:1-Verteilung der Isomeren (**8a**) und (**8b**) wurde mit auf -30°C gekühltem Chloroform gerührt. Die leuchtend rotorange gefärbte und noch kalte Suspension wurde dann zügig filtriert, und der intensiv orange Frittenrückstand mit Petrolether gewaschen. Aus dem Filtrat wurde durch Fällung mit Petrolether bei Temperaturen unter -20°C ein mikrokristallines Pulver erhalten. Die Kristallisation des orangegelben Niederschlags aus Chloroform/Petrolether (1:5) bei 5°C ergab, bezogen auf die Hälfte des Rohprodukts, in 84% Ausbeute rote Kristalle mit tetraedrischem Habitus. Die Lösungen wurden dabei bei Temperaturen unter $0-5^\circ\text{C}$ angesetzt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Tieftemperaturspektrum einer bei Temperaturen um -45°C bereiteten Lösung dieser Kristalle zeigte nur das Diastereomere (**8a**) mit dem bei höherem Feld erscheinenden Signal der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ligandenprotonen. Der Frittenrückstand wurde in -50°C kaltem Dichlormethan gelöst und in ein auf dieselbe Temperatur vorgekühltes Schlenkrohr filtriert. Die portionsweise Zugabe von gekühltem Petrolether zum orangen Filtrat unter Rühren führte zur Fällung eines leuchtend rotorangen, mikrokristallinen Pulvers. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse bei -80°C des in 67% Ausbeute erhaltenen Produkts zeigte nur die Signale des Diastereomeren (**8b**) mit einer Isomerenreinheit von über 99%. Die angegebene Ausbeute ist wieder auf die Hälfte des zur Diastereomerentrennung eingesetzten Gemisches bezogen. Der Komplex (**8b**) ist luft-

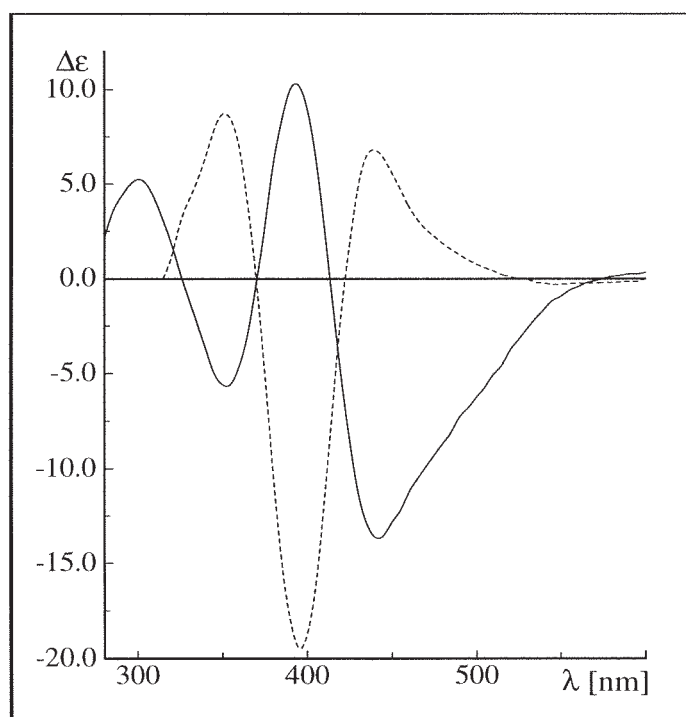


Abb. 12. CD-Spektren von (8a) (—, CH_2Cl_2 , $c = 2.34 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, -21°C) und (8b) (- - - - -, CH_2Cl_2 , $c = 3.21 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, -35°C); $\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$].

empfindlich und nur bei ca. -30°C und unter Schutzgasatmosphäre längere Zeit haltbar. In Abbildung 12 sind zum Vergleich die bei tiefen Temperaturen aufgenommenen CD-Spektren der beiden Diastereomeren (8a) und (8b) dargestellt. Die Extrema zeigen eine nahezu spiegelbildliche Lage, ihre Intensitäten unterscheiden sich jedoch erheblich.

2.4.2.3 NMR-spektroskopische Eigenschaften der Diastereomeren (8a) und (8b) - die unterschiedlich gehinderte Rotation des Triphenylphosphan-Liganden

Im bei -80°C gemessenen und in Abbildung 13 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum von (8a) ist deutlich ein verbreitertes Multiplettsignal für den Triphenylphosphan-Liganden im Bereich der aromatischen Protonen erkennbar. Mit zunehmender Erwärmung wird dieses Signal schärfer und besser aufgelöst. Ab ca. -30°C ist keine Verbreiterung mehr erkennbar. Die Signale für die Protonen des Phenylsubstituenten des stereogenen Kohlenstoffatoms sind, wie schon für (6a) beschrieben, bei tiefen Temperaturen gut in drei, die jeweilige Ringposition repräsentierende Signalgruppen aufgelöst. Bei Raumtemperatur ist dagegen nur ein eng begrenztes Multiplettsignal für diese Protonen zu verzeichnen (Abb. 13, linker Einschub).

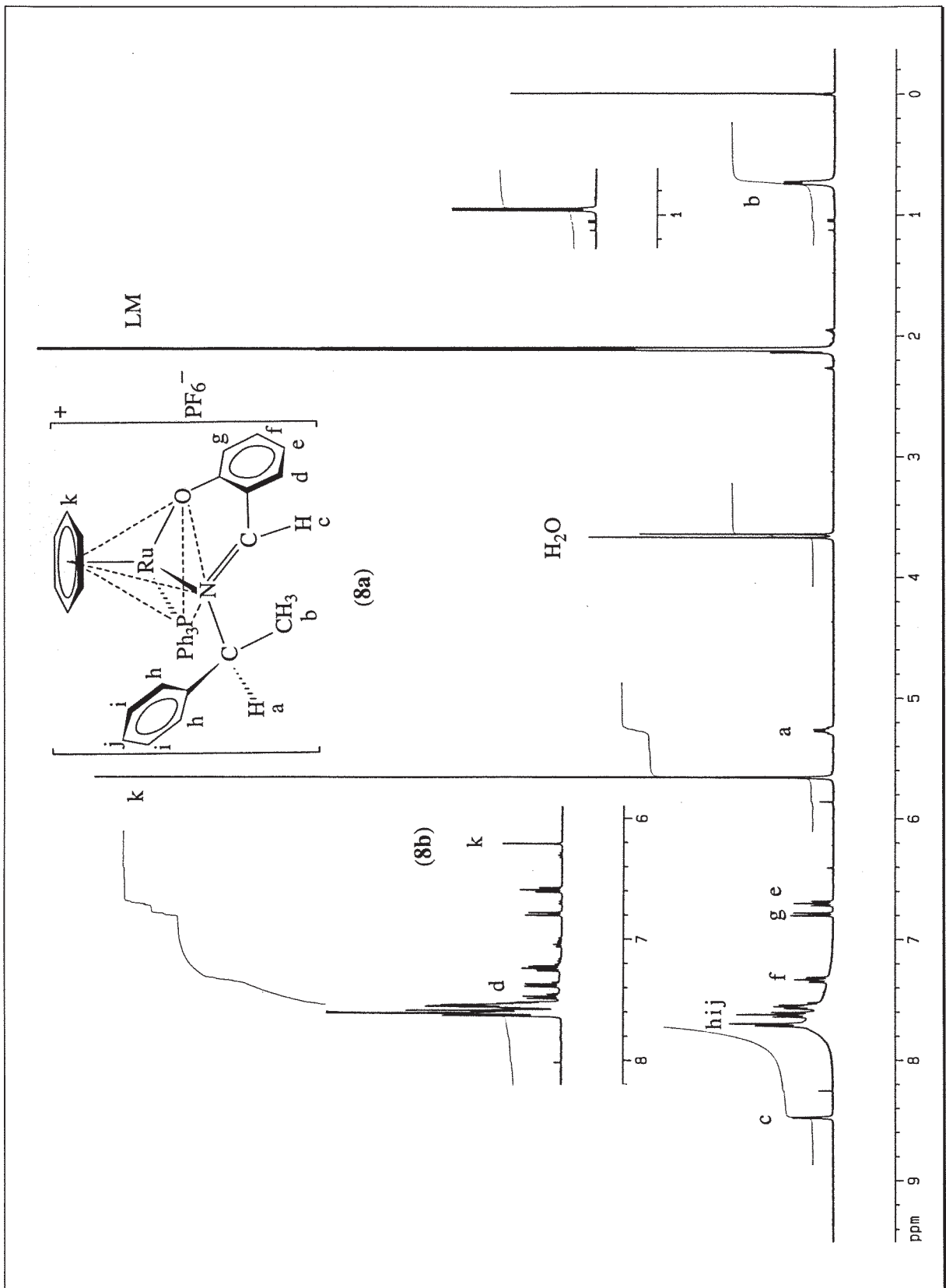


Abb. 13. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (8a) (400 MHz, $[D_6]\text{Aceton}$, TMS) bei -80°C ; linker Einschub: Aromatenbereich des bei 21°C aufgenommenen Spektrums, rechter Einschub: das Signal für die Protonen der Methylgruppe bei 21°C .

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Eine deutliche Abgrenzung dieses breiten Multipletts vom Signal der Triphenylphosphan-Protonen wird im Bereich von -60°C bis -30°C erkennbar. Ab ca. -10°C erscheint in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bei 6.27 ppm das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden des thermodynamisch instabileren Diastereomeren (**8b**). Damit wird das Einsetzen des Epimerisierungsprozesses (**8a**) \rightleftharpoons (**8b**) offenkundig.

Im protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum kann bei tiefen Temperaturen um -80°C ebenfalls eine reversible Verbreiterung der Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome des Triphenylphosphans beobachtet werden, während die protonenentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektren keine auffälligen, temperaturabhängigen Effekte zeigen. Der Grund für diese Verbreiterungsphänomene bei sehr tiefen Temperaturen liegt in einer Verlangsamung der Rotation des Triphenylphosphan-Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindung. Damit verbunden ist eine Einschränkung der freien Drehbarkeit der 1-Phenylethylgruppe um die Bindung zwischen dem stereogenen Kohlenstoffatom und dem Iminstickstoffatom. Die Grenzspektren eines vollständigen „Einfrierens“ der Triphenylphosphan-Rotation können weder in deuteriertem Dichlormethan noch in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ erreicht werden. Mischungen von CD_2Cl_2 mit Trichlorfluormethan zur Schmelzpunktserniedrigung des Mediums eignen sich in diesem Fall wegen der Unlöslichkeit von (**8a**) nicht zur Aufnahme von Tieftemperatur-NMR-Spektren. Die Verlangsamung der Triphenylphosphan-Rotation bewirkt, daß sich im Zeitmittel der Einfluß der durch die Phenylringe verursachten Bereiche hoher Anisotropie auf relativ nahe befindliche Protonen verstärkt, diese deshalb abgeschirmt werden und bei höherem Feld in Resonanz treten. So verschiebt sich bei -80°C das Signal für die Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppe im Vergleich zum bei 21°C gemessenen Spektrum unter merklicher Verbreiterung um 0.20 ppm zu hohem Feld (Abb. 13, rechter Einschub). Alle anderen Signale zeigen nur die bei Abkühlung übliche Zunahme der Halbwertsbreite und Verschiebung zu tieferem Feld. Umgekehrt ist das Erscheinen des Signals für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden von (**8b**) bei Temperaturen oberhalb von -10°C mit der Beschleunigung der Triphenylphosphan-Rotation im Komplex (**8a**) gekoppelt. Demzufolge scheint diese Rotationsbeschleunigung in verstärktem Maße

sterische Hinderung mit anderen Molekülteilen zu bewirken. Dies wiederum hat die Änderung der Rutheniumkonfiguration von (**8a**) zur Folge.

Die ^1H -NMR-Spektren einer bei ca. -60°C bereiteten und im Bereich von -80 bis -20°C vermessenen Probenlösung von (**8b**) sind in Abbildung 14 in Teilen dargestellt. Sie bestätigen die anhand der Messungen mit (**8a**) bei variabler Temperatur erhaltenen Erkenntnisse. So präsentiert sich hier bei -80° der Triphenylphosphan-Ligand mit über einen weiten Bereich gut separierten Signalen. Die Signale für die Protonen eines Phenylrings erfahren dabei eine extreme Hochfeldverschiebung. Sie erscheinen im Bereich zwischen 6.80 und 6.00 ppm (Kennzeichnung: o für *ortho*-, m für *meta*- und p für *para*-Protonen). Die restlichen Signale der Triphenylphosphan-Protonen sind im Bereich von 7.60-8.00 ppm mit einer ebenfalls relativ guten Trennung erkennbar. Die Zuordnung der Signale wurde durch die Aufnahme eines $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY- und eines $^{13}\text{C},^1\text{H}$ -2D-Korrelationsspektrums bei -80°C gesichert. Die Erwärmung der Probe über -70°C resultiert in einer reversiblen Koaleszenz aller dem Triphenylphosphan-Liganden zuzuordnenden Signale. Ab -30°C erscheint das bei weiterer Erwärmung anwachsende Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden des thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**8a**). Die Ursache für die auftretende Koaleszenz aller Signale für die Triphenylphosphan-Protonen liegt auch hier in der bei -80°C gestoppten und bis -20°C stark gehinderten Rotation dieses Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindungsachse. Dadurch werden alle drei Phenylringe aufgrund ihrer asymmetrischen Umgebung nahezu völlig getrennt beobachtbar.

Die Signale der Protonen für den Phenylsubstituenten der 1-Phenylethylgruppe (mit g-j gekennzeichnet) bleiben im Gegensatz zu den Diastereomeren (**6a**) und (**8a**) wie die restlichen Resonanzsignale über den gesamten Temperaturbereich scharf und gut getrennt. Die Ursache für diese Aufspaltung ist höchstwahrscheinlich eine erheblich gehinderte Rotation der 1-Phenylethylgruppe um die Bindung zwischen dem stereogenen Kohlenstoffatom und dem Iminstickstoffatom. Die Rotation des Phenylsubstituenten des asymmetrischen Kohlenstoffatoms um die $\text{C}^*-\text{C}_{\text{ipso}}$ -Bindung bleibt dagegen wegen der auch im Spektrum bei -80°C ersichtlichen, chemischen Äquivalenz der entsprechenden Protonen weitgehend unbeeinflusst.

Mehrere Gründe sprechen für die Bevorzugung der im Formelbild der NMR-Spektren und in Schema 17 für **(8b)** dargestellten Konformation der 1-Phenylethylgruppe in Lösung. Zum einen kann sich hier das Proton am stereogenen Kohlenstoffzentrum als der Substituent mit dem geringsten Platzbedarf in Richtung auf den sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden orientieren. Zum anderen deutet die fehlende Hochfeldverschiebung des Signals für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden im Vergleich zu **(8a)** und damit die Abwesenheit eines „ β -Phenyleffekts“ [42, 43, 72a, 80, 81] auf diese Konformation hin. Das Signal für die Methylprotonen erscheint in Relation zu **(8a)** aufgrund der fehlenden anisotropen Beeinflussung durch die aromatischen Systeme des Phosphanliganden um mehr als ein ppm tieffeldverschoben unter dem Solvenssignal, also bei ca. 2.0 ppm.

In Abbildung 15 sind die im Bereich von -80 bis -35°C aufgenommenen und gespreizten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gezeigt. Deutlich erkennbar ist auch hier die vor allem beim Erwärmen starke Verbreiterung aller Signale für die Kohlenstoffatome des Triphenylphosphan-Liganden. Zusätzlich sind auch die Signale für die mit Protonen abgesättigten Kohlenstoffatome des Chelatrings bei tiefer Temperatur sichtlich verbreitert. Die Signale für die quartären Kohlenstoffatome dagegen verlieren über den gesamten Temperaturbereich nicht an Schärfe. Darüber hinaus zeigt die Aufspaltung der Triphenylphosphan-Signale bei tiefer Temperatur, daß allein die Drehung des Triphenylphosphan-Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindung und nicht die Rotation der einzelnen Phenylringe um die Bindungen zwischen Phosphor- und *ipso*-Kohlenstoffatomen stark gehindert bzw. nahezu gestoppt ist [96-98]. Die merkliche Verbreiterung der Signale für die Kohlenstoffatome des Phenylsubstituenten g-j unterhalb von -50°C im Vergleich zu den Signalen a-e des starren Chelatliganden läßt wieder auf eine Einschränkung der Drehbarkeit der 1-Phenylethylgruppe um die C-N-Einfachbindung schließen.

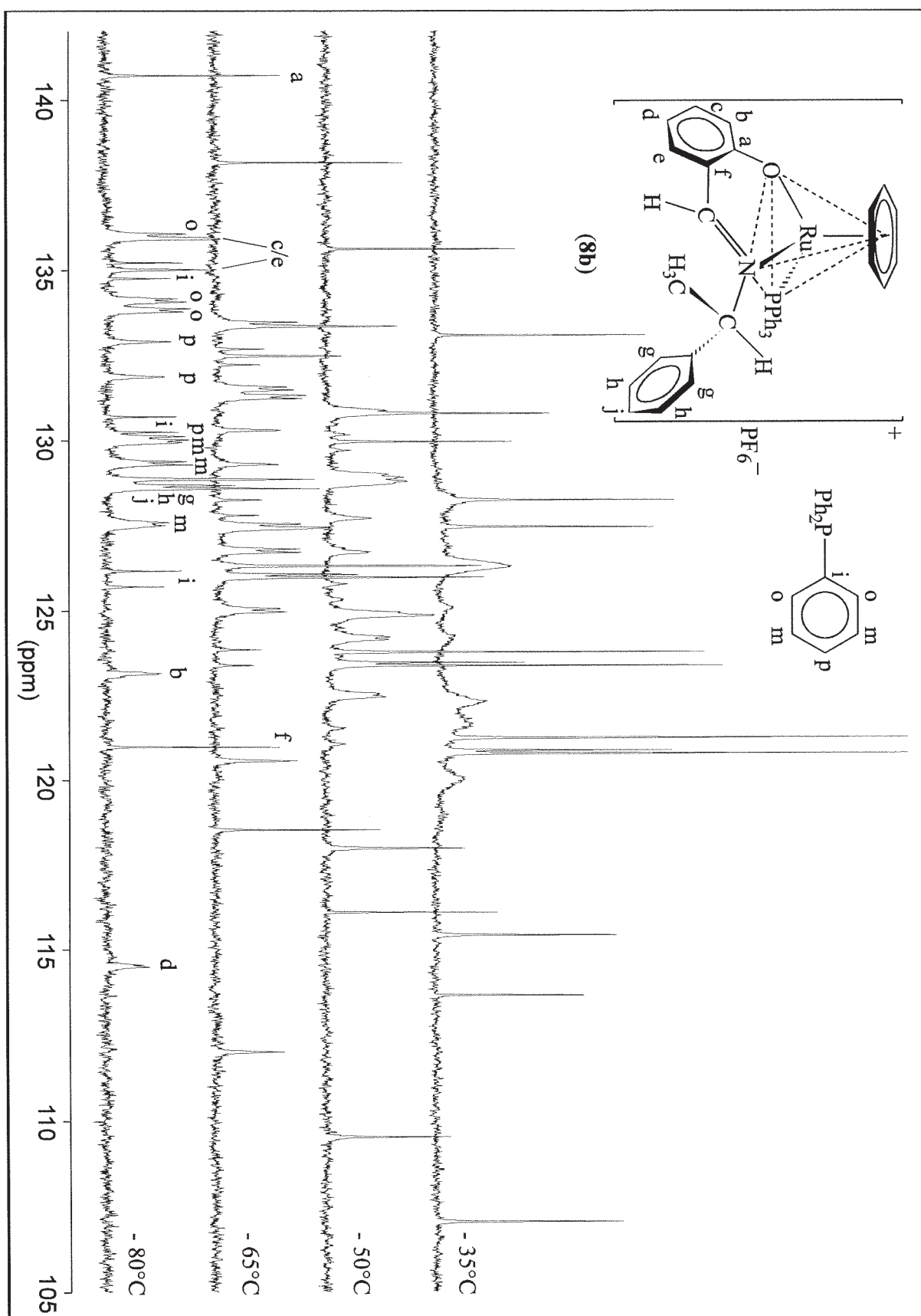


Abb. 15. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren von (8b) (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei variabler Temperatur (x-Offset: 3 ppm, y-Skalierung auf Höhe des Solvenssignal normiert).

Die Quintessenz dieser Ausführungen ist die Feststellung, daß die Rotationsfähigkeit des Triphenylphosphan-Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindungsachse die relative Stabilität der Diastereomeren (**8a**) und (**8b**) zu einem großen Teil mitbestimmt. Beim Diastereomeren (**8b**) führt die Beschleunigung der sterisch gehinderten Rotation zur Entstehung des thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**8a**). In diesem ist die Rotation des Triphenylphosphan-Liganden erheblich weniger eingeschränkt. Damit ist auch die extreme Gleichgewichtslage von 93.4:6.6 bei Raumtemperatur in [D₆]Aceton zugunsten des Diastereomeren (**8a**) erklärt. Ähnliche Gleichgewichtsverteilungen treten auch bei diastereomeren Cyclopentadienyl-Molybdän(II)-dicarbonyl-thioamidat-Komplexen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten auf [80], sowie bei Cyclopentadienyl-Kobalt-iodo-Komplexen mit einer chiralen Schiffischen Base als Chelatligand [42].

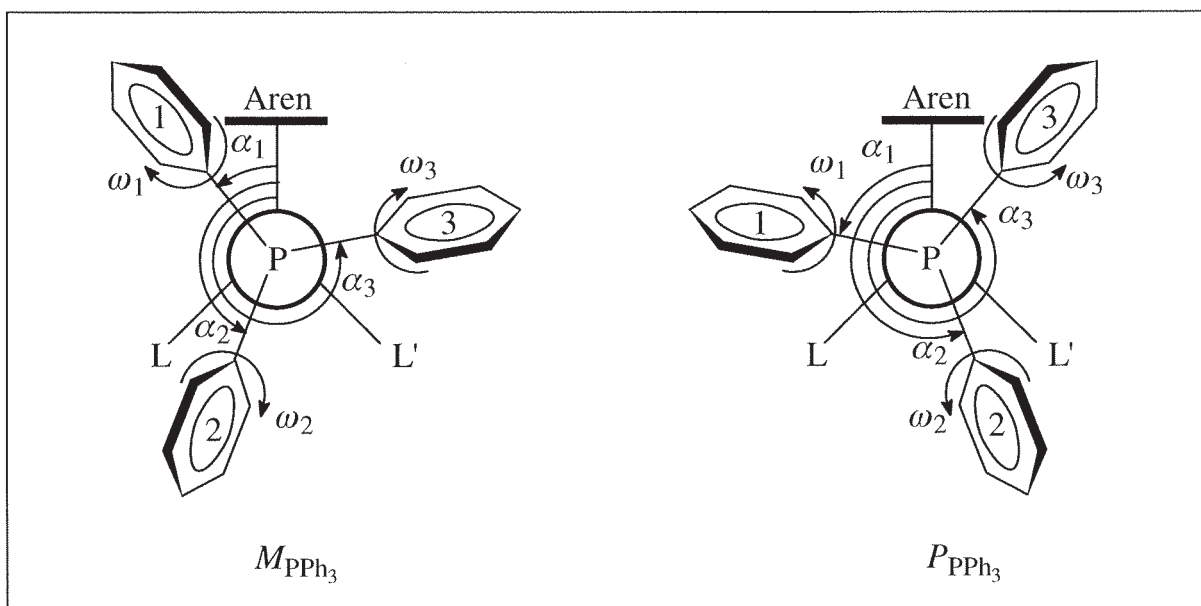
2.4.2.4 Die helikale Struktur des Triphenylphosphan-Liganden - ein häufig vernachlässigter, stereochemischer Faktor der metallorganischen Chemie

Eines der hauptsächlichen Ziele aktueller Forschung auf dem Gebiet der metallorganischen Chemie gilt der Nutzung von chiralen Übergangsmetallkomplexen für die stöchiometrische [22-24, 99] und katalytische [99], enantioselektive, organische Synthese. Obwohl viele mechanistische und chemische [100] Aspekte bei solchen Reaktionen geklärt sind, ist doch wenig bekannt über die tatsächlichen und subtilen Details bei der Übertragung bzw. Vervielfältigung der chiralen Information [100, 101]. Nur geringfügige Unterschiede von wenigen Kilojoule pro Mol spielen eine entscheidende Rolle hinsichtlich der freien Aktivierungsenthalpien bei Entstehung oder Weiterreaktion von möglichen Zwischenstufen oder Übergangszuständen und damit für die stereochemische Selektion [100, 101]. Ohne Zweifel kommt dabei neben den elektronischen auch sterischen Effekten große Bedeutung zu [22-24, 100, 101], aber nur das Konzept der Kegelwinkel hat sich als allgemein anwendbar für eine semiquantitative Bestimmung der sterischen Ansprüche von an Übergangsmetallfragmente koordinierte Phosphanliganden erwiesen [102].

Wenngleich der Triphenylphosphan-Ligand seit langem in der Komplexchemie verwendet wird, ist das Interesse an der ihm, wie auch substituierten Triphenylmethan-Derivaten [103-106] eigenen Fähigkeit, zwei enantiomere, helikale Konfigurationen einzunehmen, erst in jüngster Zeit erwacht [96-98, 107-112]. In Organometallkomplexen wird die Konfiguration der drei Phenylringe im Kristall primär durch intramolekulare, nichtbindende Wechselwirkungen und weniger durch Packungskräfte bestimmt [108-111]. In Halbsandwich-Komplexen verursacht diese helikale Konfiguration der Phenylringe deren Abweichung von einer annähernd gestaffelten Konformation bezüglich der restlichen Liganden [108-111]. Der Grund dafür ist die sterische Hinderung mit den anderen Liganden. Dabei sind die Bindungslängen $P-C_{ipso}$ und die Winkel $C_{ipso}-P-C_{ipso}$ von an Komplexfragmente mit Übergangsmetallen des mittleren Nebengruppenbereichs gebundenem Triphenylphosphan vergleichbar mit denen des freien Phosphans [108, 109, 113].

Mitte der achtziger Jahre wurde die helikale Struktur des Triphenylphosphan-Liganden in einer Vielzahl von metallorganischen Komplexen mit π -gebundenen Arenliganden über ihre hinterlegten Kristallstrukturen erstmals systematisch erfaßt [108]. Eine neuere Studie analysiert die propellerartige Struktur des Triphenylphosphan-Liganden in den Kristallstrukturen von Cyclopentadienylkomplexen mit (S_{Me})-konfigurierten Metallzentren unter stereochemischen Gesichtspunkten [109b]. Es zeigte sich, daß bei einer gegebenen Konfiguration des Metallatoms eine Präferenz für eine der beiden möglichen Propellerkonfigurationen (M_{PPh_3}) bzw. (P_{PPh_3}) im kristallinen Zustand existiert [109b]. Die untersuchte Gruppe von chiralen Cyclopentadienylkomplexen mit (S_{Me})-Konfiguration zerfällt demzufolge in zwei Blöcke, wobei in dem weitaus größeren von beiden der Triphenylphosphan-Ligand mit (M_{PPh_3})- und in der kleineren mit (P_{PPh_3})-Konfiguration vorliegt (Schema 18).

Die über ihr Vorzeichen die Konfiguration des Propellers bestimmenden Verdrillungswinkel ω_{1-3} der Phenylringe um die $C_{ipso}-P$ -Achsen variieren über einen relativ weiten Bereich und sind meist von unterschiedlicher Größe [108, 109b]. Deshalb ist, wie auch in freiem Triphenylphosphan [113], die Abweichung von einer idealen C_3 -Symmetrie die Regel.



Schema 18. Newman-Projektionen der enantiomeren Propellerkonfigurationen von Triphenylphosphan an einem Komplexfragment $(\eta^6\text{-Aren})MLL'$ entlang der P-M-Achse mit den strukturbestimmenden Verdrillungswinkeln α_{1-3} und ω_{1-3} .

Beträgt der Wert eines Winkels ω_i 0 bzw. 180° , so ist der betreffende Phenylring ekliptisch zur Phosphor-Ruthenium-Bindung angeordnet. Für Winkel von $\pm 90^\circ$ nimmt die Normale zur jeweiligen Phenylringebene diese Orientierung ein. Die Winkel α_{1-3} divergieren weniger stark, und die Mittelwerte betragen 49, 161 und 281° für die größere der beiden Gruppen [(M_{PPh_3})-Konfiguration] bzw. 77, 197 und 317° für die kleinere von beiden [(P_{PPh_3})-Konfiguration] (Schema 18) [108, 109a, 109b]. Die charakteristische Abweichung der Phenylringe in Halbsandwich-Komplexen von einer nahezu gestaffelten Konformation bezüglich der anderen Liganden bedingt, daß sich einer flächenexponiert [Ph1 bei (M_{PPh_3})-, Ph3 bei (P_{PPh_3})-Konfiguration] und einer kantenexponiert [Ph3 bei (M_{PPh_3})-, Ph1 bei (P_{PPh_3})-Konfiguration] zum π -gebundenen Arenliganden anordnet.

Komplexfragmente mit einem stereogenen Metallatom bilden mit Triphenylphosphan Diastereomere, die sich nur hinsichtlich der Helizität dieses Liganden unterscheiden. Der auf der Basis von Molecular-Modelling-Studien mit Hilfe von Kraftfeldmethoden berechnete Energieunterschied ist zum Beispiel für den Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_3)]$ mit ca. 4 kJ mol^{-1} nur sehr gering [110]. Gleichwohl tritt in allen bisher beschriebenen Fällen von verschiedenen substituierten Acylkomplexen gleicher Struktur

und mit stereogenen Eisenzentren derselben Konfiguration im festen Zustand nur eines der beiden möglichen Diastereomeren auf, wahrscheinlich das thermodynamisch stabilere [22, 110]. Vermutlich wird die Propellerkonfiguration durch das stereogene Metallzentrum induziert [22, 110].

Der dynamische Prozeß der Helizitätsumkehr des Triphenylphosphan-Propellers in chiralen Halbsandwichkomplexen ist Gegenstand intensiver Untersuchungen [96a-c, 97, 98, 110, 111]. So kann in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch der anderen Liganden die Triphenylphosphan-Rotation um die Phosphor-Metallatomachse in einigen Fällen bei tiefen Temperaturen „eingefroren“ werden. Infolge der resultierenden, chemischen Inäquivalenz der betrachteten Atomkerne kann dieser Prozeß über die Signale für die Phenylringe via ^1H - bzw. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden [96a, 96c, 97, 98, 110, 111]. Die mit Hilfe von DNMR- und Koaleszenzmethoden ermittelten Energiebarrieren liegen z. B. für $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$ und am Arenliganden substituierte Analoga im Bereich von 34-39 kJ mol^{-1} [97, 98, 110], für $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_3)]$ bei 43 kJ mol^{-1} [111] und für $[\text{Cp}^*\text{Rh}\{\text{P}(p\text{-tolyl})_3\}(\text{C}_6\text{D}_5)\text{-Br}]$ bei 66 kJ mol^{-1} [97a].

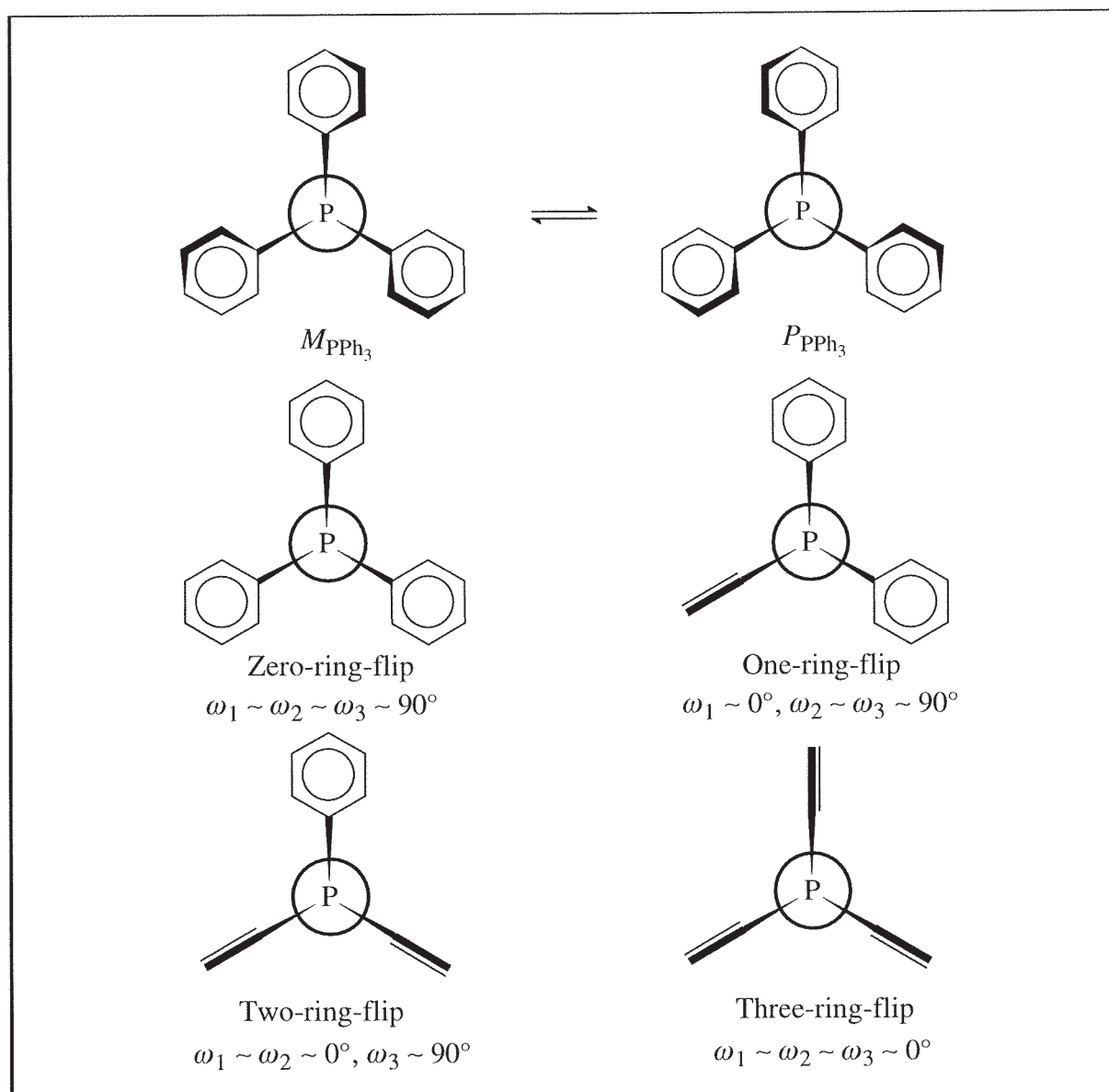
Trotz des relativ niedrigen Niveaus der verwendeten Kraftfeldmethoden stimmen die durch Molecular-Modelling ermittelten Energieschwellen für die Helizitätsumkehr bemerkenswert gut mit den experimentellen überein [96b, 110, 111]. Die Berechnungen ergaben auch relativ geringe Barrieren von ca. 20 kJ mol^{-1} für die Rotation eines der Phenylringe um seine C_{ipso} -P-Bindungsachse. Aufgrund der sterischen Hinderung der *ortho*-Protonen erzwingt dies in einer Art Zahnradmechanismus eine Rotation der anderen Phenylringe und eine Drehung des gesamten Rotors um die Phosphor-Metall-Bindungsachse [96b, 109, 110]. Kontrovers diskutiert wird noch, ob diese Rotation des Triphenylphosphan-Propellers über die sterische Hinderung der sich konzertiert drehenden Phenylringe untereinander und mit den anderen Liganden unabdingbar eine Helizitätsumkehr zur Folge hat. So führt die Drehung des Triphenylphosphan-Liganden am Fragment $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ in die Richtung, die eine mehr "face-on"-Annäherung der Phenylrotorblätter an die übrigen Liganden gestattet, zu keiner Inversion der Helizität. Die Rotation in die entgegengesetzte Richtung mit einer mehr "edge-on"-

orientierten Annäherung der Phenylringe an die restlichen Liganden hat aber eine Helizitätsumkehr zur Folge [111]. Dagegen resultiert aus einer Drehung des Phosphans am Fragment $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)\text{Cr}(\text{CO})_2]$ um volle 360° trotz konzertierter Rotation der Phenylringe wieder die ursprüngliche Propellerkonfiguration [111]. Unabhängige Berechnungen zeigten auch, daß für die Triphenylphosphan-Rotation an stereogenen Metallzentren in die Richtung, die eine mehr "face-on"-Annäherung der Phenylrotorblätter an die übrigen Liganden zuläßt, eine energetische Bevorzugung für eine bestimmte Helizität des Rotors existiert [96b, 110, 111].

Schon frühzeitig wurde versucht, auf der Basis von Symmetriebetrachtungen [104, 105] und rechnerischen Methoden [104, 105] sowie experimentellen Studien [103, 104a, 104b] an substituierten Triphenylmethan-Derivaten den Mechanismus der Helizitätsinversion in diesen Molekülen aufzuklären. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war der Vorschlag sogenannter "flip"-Mechanismen, während derer eine verschiedene Anzahl von Arylringen konzertiert um ihre C_{ipso} -Zentralatomachsen rotieren (Schema 19). Selbst die Drehung nur eines Arylrings in eine bestimmte Richtung bewirkt aufgrund der sterischen Hinderung über die *ortho*-Substituenten, daß die beiden anderen Arylringe gemeinsam in die andere Richtung rotieren [96d, 97, 103-106]. Im Übergangszustand dieses Prozesses, auch "two-ring flip" genannt, ist der erste Arylring annähernd planar, die anderen Ringe dagegen nahezu senkrecht zu einer virtuellen, durch die *ipso*-Kohlenstoffe festgelegten Ebene angeordnet. Dieser Mechanismus ist im Vergleich zu den anderen, theoretisch möglichen (Schema 19), derjenige mit der niedrigsten Aktivierungsenergie [96b, 96c, 97, 103-105, 109b, 110, 111]. Er ist sowohl mit den molekülmechanischen Berechnungen [96b, 104b, 110, 111] als auch theoretischen Überlegungen auf der Basis von Symmetriebetrachtungen [104] in Einklang. Dasselbe Ergebnis liefern Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Untersuchungen [96d, 97, 103, 110, 111]. Der "two-ring flip"-Mechanismus wird auch bei den auf Kraftfeldrechnungen beruhenden Molecular-Modelling-Studien von invertierenden Triphenylphosphan-Helizitäten in metallorganischen Komplexen mit π -gebundenen Arenliganden und dreibeiniger Klavierstuhlgeometrie beobachtet [96b, 110, 111]. Für diese Verbindungen wird ebenfalls eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Tieftempe-

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

ratur-NMR-spektroskopischen Untersuchungen erhalten [96a, 98, 110, 111]. Selbst die systematischen Strukturanalysen auf der Basis hinterlegter Kristallstrukturen ergeben eindeutige Hinweise für die energetische Bevorzugung dieses Prozesses [104c, 109b]. Somit kann der "two-ring flip"-Mechanismus als relativ gut gesichert angenommen werden.



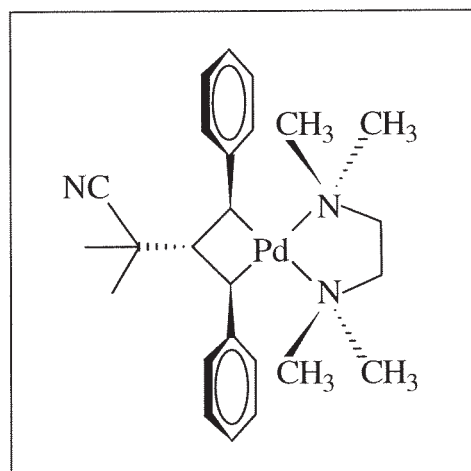
Schema 19. Darstellung der Isomerisierung enantiomerer Triphenylphosphan-Propellerstrukturen und der möglichen, idealisierten "ring flip"-Mechanismen, die diese verursachen (nach [109b]).

Davies et al. veranschlagen für diesen Vorgang am Komplex $[CpFe(CO)(COMe)(PPh_3)]$ auf der Basis ihrer molekülmechanischen Berechnungen und in Übereinstimmung mit ihren DNMR-Messungen ca. $12\text{-}13\text{ kJ mol}^{-1}$, also $7\text{-}8\text{ kJ mol}^{-1}$ weniger als

für die Rotation eines einzelnen Phenylrings [110]. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Baird et al. erhalten [111].

Baird et al. haben darüber hinaus durch einen Vergleich der Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 für die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Signale von freiem und in $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COMe})(\text{PPh}_3)]$ komplex gebundenem Triphenylphosphan nachgewiesen, daß die Phenylringe im freien Phosphan merklich schneller um ihre C_{ipso} -P-Achsen rotieren [111]. Vor kurzem wur-

de ein neues, in 2- und 4-Position mit Phenylringen substituiertes Palladacyclobutan und TMEDA als Chelatligand vorgestellt (Schema 20) [114]. Die Rotation der Phenylringe um ihre Bindungen zu den C_{ipso} -Kohlenstoffatomen ist durch die Methylsubstituenten des TMEDA-Chelatliganden sterisch gehindert. Durch Koaleszenzmessungen wurde eine für derartige Prozesse ungewöhnlich hohe Rotationsbarriere ΔG_c^\ddagger von ca. 42 kJ mol^{-1} ermittelt [114]. Auch für den Fall von Triarylphosphan-Liganden mit in *ortho*-Position substituierten Arylringen sind für die Rotation der aromatischen Ringe um ihre C_{ipso} -Phosphor-Bindungen höhere Aktivierungsbarrieren als für die Rotation der Phosphanliganden um die Phosphor-Metall-Bindungsachse nachgewiesen worden [96d, 97].



Schema 20. Ein vor kurzem isoliertes Palladacyclobutan mit gravierend in ihrer Rotationsfähigkeit eingeschränkten Phenylsubstituenten [114].

Die bisherigen Erläuterungen zu neueren Arbeiten über die Dynamik und Stereochemie von Phosphanliganden mit propellerartiger Struktur machen deutlich, daß der Stellenwert dieser Thematik im Bereich der metallorganischen Chemie möglicherweise bisher verkannt wurde. Angesichts der weiten Verbreitung dieser Liganden sind vor allem die strukturellen Konsequenzen vermutlich von nicht zu unterschätzender Bedeutung. So scheint auch in Kobaltkomplexen des Typs $[\{\text{RO}_2\text{CCH}_2\}\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)]$ die gegenseitige konformative Beeinflussung von prochiralen Esterfunktionen und Helizität des Triphenylphosphan-Liganden eine wesentliche Rolle für die Struktur im kristallinen Zustand zu spielen [112]. In der von Mandal und Chakravarty publizierten

Kristallstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-iPrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6/\text{ClO}_4$ mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration sind zwei unabhängige, komplexe Kationen mit verschiedenen Anionen und unterschiedlicher Helizität des Triphenylphosphan-Liganden, somit also zwei Diastereomere, in der Elementarzelle vorhanden. Über die Stabilität der Propellerkonfiguration des Phosphans in Lösung wurden keine Aussagen gemacht [39a, 39b]. Wie im nächsten Kapitel gezeigt wird, kann die sterische Hinderung der Liganden im Komplexkation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]^+$ zu einer so hohen Energiebarriere für die Inversion der Helizität des Triphenylphosphan-Liganden führen, daß diastereomere Komplexe mit verschiedener Triphenylphosphan-Propellerkonfiguration getrennt erhältlich sind.

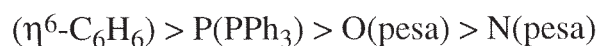
2.4.2.5 Helizitätsumkehr von Triphenylphosphan - die erste kontrollierte Darstellung von metallorganischen Propellerisomeren [53]

In Kapitel 2.4.2.1 wurde bereits beschrieben, daß das Isomere (**8a**) mit dem im ^1H -NMR-Spektrum bei hohem Feld erscheinenden Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden rein in Form roter, tetraedrischer Kristalle erhältlich ist. Entscheidend für die Homogenität der Kristallform war die Aufarbeitung der Reaktionslösungen unterhalb einer Temperatur von -30°C mit Aceton und unter -20°C mit Dichlormethan als Solvens. Eine Erwärmung der zur Kristallisation bereiteten Lösungen von (**8a**) in Chloroform auf mehr als $5\text{-}6^\circ\text{C}$ wurde ebenfalls vermieden. Die Kristallisation bei tieferen Temperaturen als -25°C ergab große, orange und tafelförmige Kristallen, die bei Erwärmung und vor allem bei Entfernung der Mutterlauge innerhalb weniger Minuten trüb wurden und zerfielen.

Durch Aufarbeitung der Reaktionslösungen in Aceton nach Abfiltration des Silberchlorids bei Raumtemperatur waren, wie in Kapitel 2.4.2.2 angedeutet, nach Kristallisation nicht nur Kristalle von tetraedrischem, sondern auch tafelförmigem Habitus erhältlich. Die mikroskopisch bestimmten Anteile waren jedoch nicht konstant. Bei Temperaturen unterhalb von 5°C bereitete Lösungen der roten, tetraedrischen Kristalle

in Chloroform konnten mehr als drei Tage bei ca. -25°C aufbewahrt werden, und erneute Kristallisation ergab wieder nur Kristalle mit tetraedrischem Habitus und roter Färbung. Die Erwärmung der leuchtend rotorangen Lösungen dieser Kristalle für 50 Minuten auf ca. 45°C oder für fünf Stunden auf 12°C bewirkte eine nur in dicker Schicht und bei hoher Konzentration beobachtbare Eindunkelung der Farbe der Lösungen. Durch erneute Kristallisation bei 5°C oder Raumtemperatur wurden in der Mehrzahl rotorange bis rotbraune, tafelförmige Kristalle erhalten. In einigen Fällen der Kristallisation bei 5°C trübten sich die Oberflächen der erhaltenen tafelförmigen Kristalle innerhalb von Stunden, was durch die Kristallisation bei Raumtemperatur vermieden werden konnte. Von beiden, aus einem Kristallisationsansatz erhaltenen Modifikationen (**8a**) und (**8c**) wurde die Kristallstruktur mittels der Röntgenstrukturanalyse bestimmt [(**8a**): tetraedrische Kristallform, (**8c**): tafelförmige Kristalle] [53]. Ein tafelförmiger Kristall einer auf ca. 45°C erwärmten und bei Raumtemperatur kristallisierten Probe wies dieselben Dimensionen der Elementarzelle auf, wie sie für (**8c**) bei der Kristallstrukturbestimmung erhalten wurden und war deshalb mit (**8c**) strukturidentisch. In den Abbildungen 16 und 17 sind die Strukturen der komplexen Kationen in den beiden kristallinen Modifikationen als ORTEP-Darstellungen gezeigt.

Sowohl in der Struktur von (**8a**) (Abb. 16) als auch in derjenigen von (**8c**) (Abb. 17) bestätigt sich die erwartete (S_C)-Konfiguration des asymmetrischen Kohlenstoffatoms. Den Rutheniumzentren kommt in beiden Fällen eine (R_{Ru})-Konfiguration zu. Die Bestimmung der Ligandenprioritäten [13-15] führt zur folgenden Sequenz.



Die Bindungslängen Ru1-N1 und Ru1-O1 gleichen den in den Strukturen von (**4a**) und (**6a**) vorliegenden. Dagegen sind die Abstände zwischen dem Metallatom und den Kohlenstoffatomen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden im Mittel um $0.05\text{-}0.08 \text{ \AA}$ größer als in den beiden anderen Komplexen.

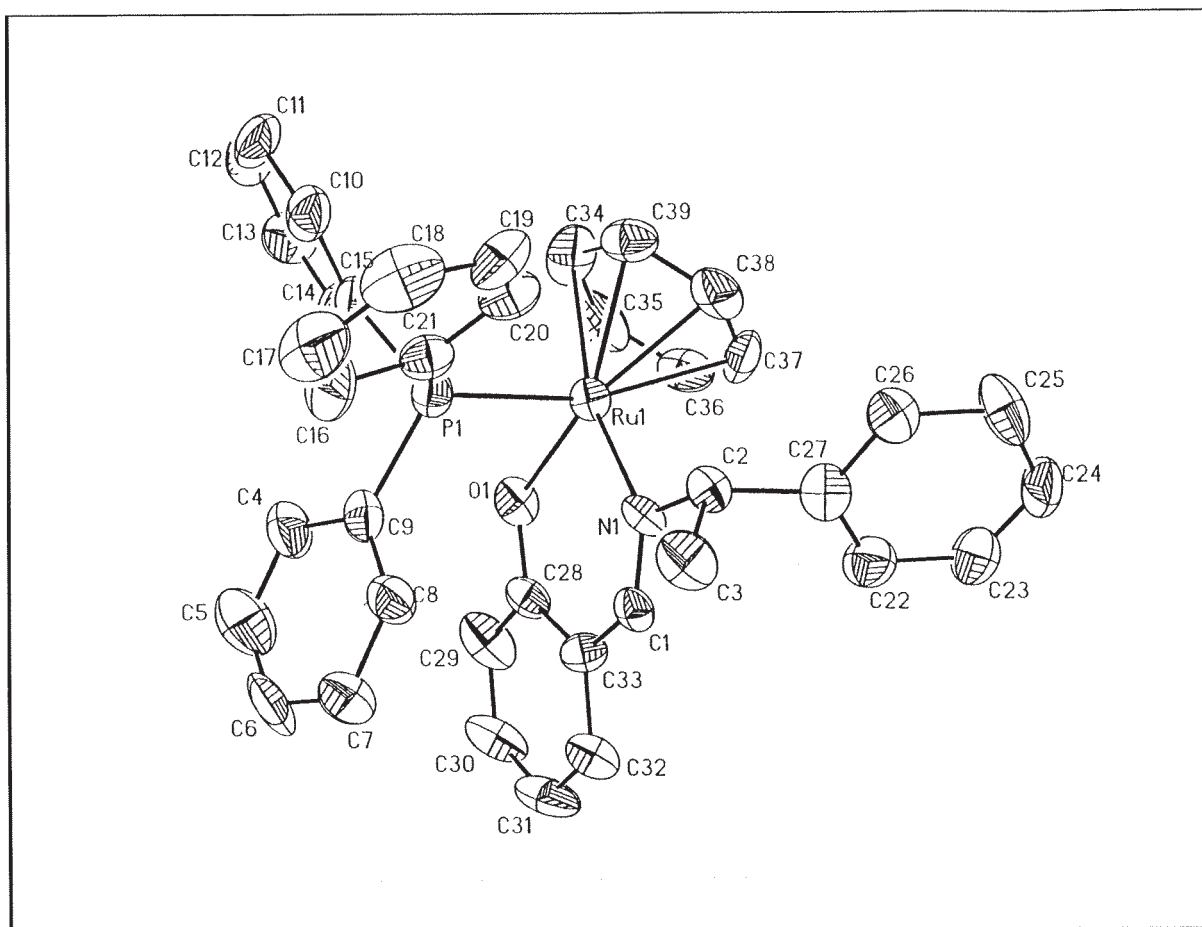


Abb. 16. Kristallstruktur von $(R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, (**8a**) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das PF_6^- -Anion wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: $Ru1-N1$ 2.09(1), $Ru1-O1$ 2.063(8), $Ru1-P1$ 2.392(4), $Ru1-C34$ 2.22(2), $Ru1-C35$ 2.21(2), $Ru1-C36$ 2.28(2), $Ru1-C37$ 2.27(2), $Ru1-C38$ 2.24(1), $Ru1-C39$ 2.21(1), $N1-C1$ 1.28(2); $N1-Ru1-P1$ 88.8(5), $N1-Ru1-O1$ 89.4(4), $O1-Ru1-P1$ 82.3(4).

Der $\eta^6-C_6H_6$ -Ligand in der Struktur der tetraedrischen Kristallform von (**8a**) ist nicht planar, da die Abstände $Ru1-C36$ und $Ru1-C37$ wegen des *trans*-Effekts von Triphenylphosphan um bis zu 0.06 \AA länger als die der anderen $Ru1-C(\text{Aren})$ -Bindungslängen sind [59b]. Eine rein statische Betrachtungsweise des $\eta^6-C_6H_6$ -Liganden ist jedoch nicht vorbehaltlos möglich, da an vielen Komplexen mit π -gebundenen, aromatischen Liganden im Festkörper Aktivierungsbarrieren von zum Teil unter 15 kJ mol^{-1} für die Rotation dieser Liganden um eine virtuelle Achse zwischen dem Zentrum dieser Liganden (Centr) und dem Metallatom nachgewiesen wurden [115].

Das Rutheniumzentrum Ru1 in der Kristallstruktur von **(8c)** (Abb. 17) besitzt dieselbe (R_{Ru})-Konfiguration wie in der Struktur von **(8a)** (Abb. 16). Da die tafelförmigen Kristalle von **(8c)** erst nach Erwärmen der Lösungen tetraedrischer Kristalle von **(8a)** erhalten wurden, stellt diese Modifikation höchstwahrscheinlich die thermodynamisch stabilere dar. Obwohl sich in beiden Strukturen die Phosphor-Ruthenium-Bindungs-längen nicht gravierend von vergleichbaren, publizierten Abständen unterscheiden [35b, 39a, 39b, 59b], ist in **(8c)** der Abstand P1-Ru1 signifikant um 0.037 Å kürzer als in der Struktur von **(8a)**. Die mittlere Bindungslänge der Kohlenstoffatome des η^6 -C₆H₆-Liganden zum Metallatom ist gleichfalls um ca. 0.04 Å kürzer. Dagegen ist in Relation zu **(8a)** der Bindungsabstand Ru1-N1 um 0.04 Å aufgeweitet.

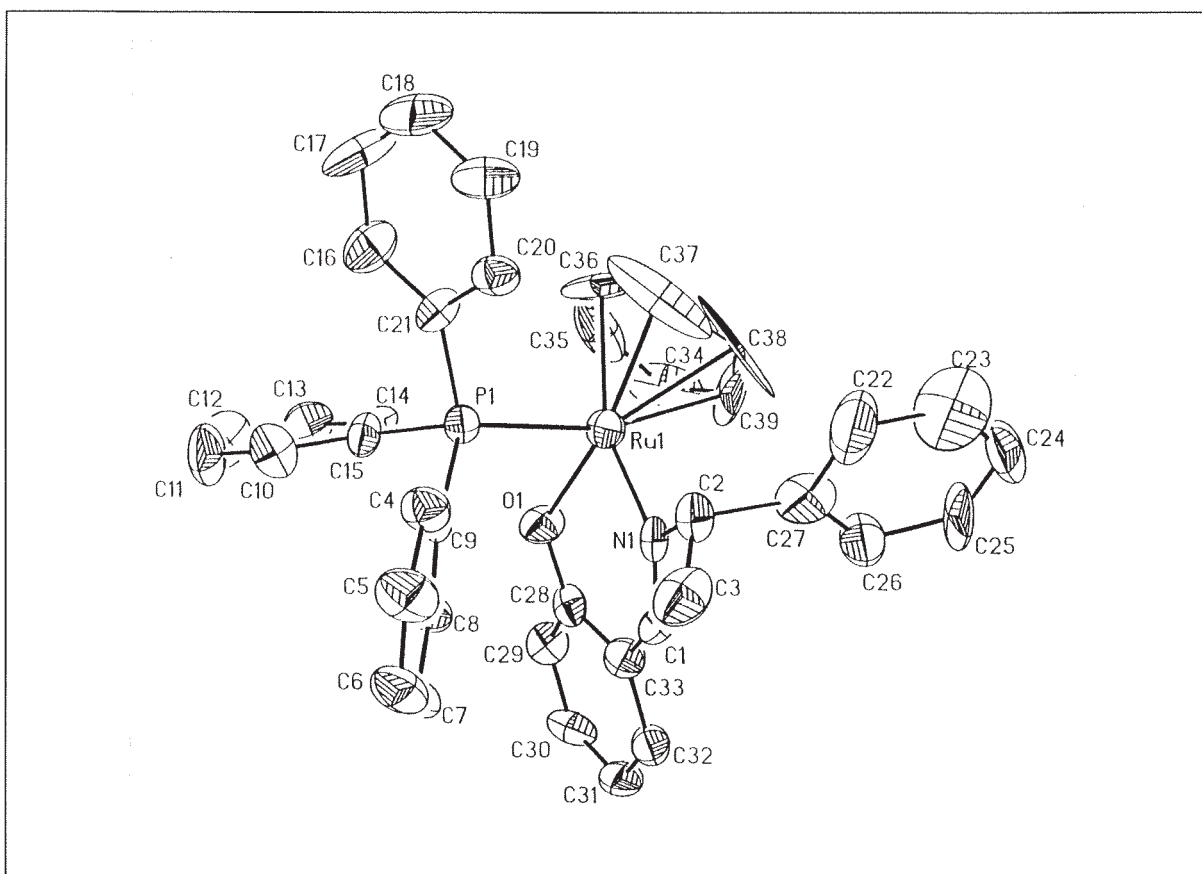


Abb. 17. Kristallstruktur von $(R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, **(8c)** (bezüglich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der lokalisierten Atome siehe Struktur von **(8a)**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in **(8c)**: Ru1-N1 2.13(1), Ru1-O1 2.057(9), Ru1-P1 2.355(4), Ru1-C34 2.18(3), Ru1-C35 2.20(3), Ru1-C36 2.18(4), Ru1-C37 2.21(2), Ru1-C38 2.28(3), Ru1-C39 2.17(4), N1-C1 1.30(2); N1-Ru1-P1 90.6(3), N1-Ru1-O1 86.8(4), O1-Ru1-P1 82.3(2).

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Die kristallographische Dichte für das Isomere (**8c**) ist um 0.02 g cm^{-3} oder 1.4% größer als für (**8a**). Dieser Unterschied ist signifikant [116], und unterstreicht die unter thermodynamischen Gesichtspunkten größere Stabilität von (**8c**) [116, 117]. Die Verdrillung des Chelatrings ist im Kation von (**8c**) etwas größer als im Kation von (**8a**). In Tabelle 3, Kapitel 2.4.2.6 sind die zugrundeliegenden Diederwinkel angegeben.

Die gestreckte Form der thermischen Ellipsoide für die Kohlenstoffatome des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden in der ORTEP-Darstellung der Kristallstruktur von (**8c**) wird durch eine Fehlordnung im Sinne einer Drehung um die sechszählige Achse Ru1-Centr (Centr = Arenligandenzentrum) oder aber eine auch im festen Zustand niedrige Rotationsbarriere dieses Liganden um dieselbe Achse verursacht [115]. Fehlordnungen dieser Art wurden bereits an chiralen wie auch achiralen ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-Komplexen festgestellt [35b, 118].

Aus den beiden Abbildungen 16 und 17 ist eindeutig zu ersehen, daß sich die Kristallstrukturen der zwei kristallinen Modifikationen (**8a**) und (**8c**) nur in der Propellerchiralität des Triphenylphosphan-Liganden unterscheiden, während der Rest der Struktur der Komplexkationen nahezu gleich ist. Die verschiedene Propellerkonfiguration wird aus einer Darstellung mit Blick von den Phosphoratomen auf die stereogenen Rutheniumzentren besser ersichtlich (Abbildung 18). Diese beiden Modifikationen sind das erste Beispiel eines getrennt erhältlichen Paares von im festen Zustand diastereomeren, metallorganischen π -Komplexen aufgrund konformativer Pseudomorphie [117]. Die Pseudomorphie beruht auf der Drehung des Triphenylphosphan-Liganden in (**8c**) um 51.8° um die Ruthenium-Phosphor-Bindungsachse im Vergleich zu (**8a**). Die sterische Hinderung der Phenylringe untereinander und mit den restlichen Liganden erzwingt über die Rotation der Phenyl-„Rotorblätter“ um ihre $C_{ipso}\text{-P}$ -Achsen die Inversion der Helizität des Triphenylphosphan-Rotors von (M_{PPh_3}) in (**8a**) zu (P_{PPh_3}) in (**8c**) und bewirkt die Diastereomerie im festen Zustand.

Mit den Werten von 37.4 , 155.7 und 277° für die Winkel α_{1-3} entspricht die in tetraedrischer Form kristallisierende Modifikation (**8a**) dem größeren der beiden Blöcke, in die die hinsichtlich der Triphenylphosphan-Konfiguration und Konformation untersuchte Gruppe von chiralen Cyclopentadienylkomplexen zerfällt [109b].

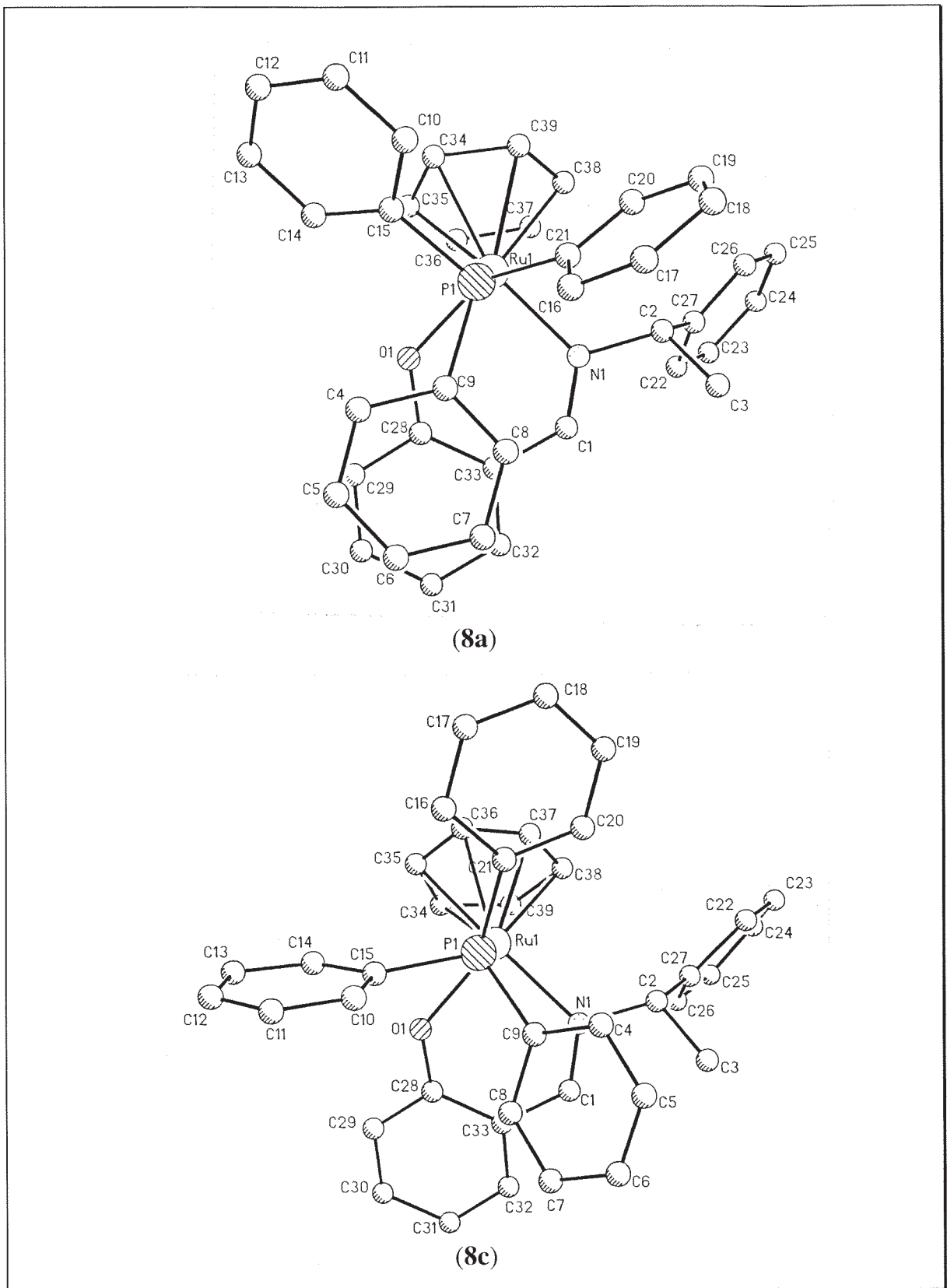


Abb. 18. Kristallstrukturen von $(R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, (8a) und $(R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, (8c) mit Blick entlang der P1-Ru1-Bindung.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Die mit großer Wahrscheinlichkeit thermodynamisch stabilere Modifikation (**8c**) dagegen kann mit den Winkeln α_{1-3} von 89.2, 207.2 und 331° zur oberen Grenze der Verteilung im zweiten, erheblich kleineren der beiden Blöcke gerechnet werden [109b].

Die Verdrillungswinkel ω_{1-3} werden im Sinne der ersten systematischen Analyse der Triphenylphosphan-Propellerkonfiguration in Halbsandwichkomplexen bestimmt und hinsichtlich möglicherweise unebener Ringe korrigiert [108]. Angegeben werden sie in Bezug auf Schema 18, so daß die dort für eine (M_{PPh_3})-Konfiguration gezeigte Drehrichtung Verdrillungswinkel mit positiven Beträgen definiert. Demgemäß betragen die Winkel ω_{1-3} für (**8a**) 123.9, 99.9 und 158.6° und für (**8c**) – 166.0, – 112.7 und – 114.5°.

Eine Konsequenz der unterschiedlichen Triphenylphosphan-Konformation, und deshalb auch der verschiedenen Konfiguration, ist der Wechsel der Kantenorientierung des Phenylrings C16-C21 relativ zum $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden in der Struktur von (**8a**) zu einer Flächenanordnung in (**8c**), wobei für den Phenylring C10-C15 genau die umgekehrten Verhältnisse resultieren. Der Diederwinkel C21-P1-Ru1-Aren(Centr) des kantenexponierten Phenylrings in (**8a**) ist mit 82.4° ($360^\circ - \alpha_3$) etwas kleiner als der Diederwinkel C15-P1-Ru1-Aren(Centr) von 89.2° (α_1) in (**8c**). Somit ist die Entfernung des *ortho*-Wasserstoffatoms an C20 in (**8a**) (2.34 Å) zu den nächstgelegenen Wasserstoffatomen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden geringer als für das entsprechende Wasserstoffatom an C14 in (**8c**) (2.40 Å). Der Abstand in (**8a**) liegt unter der Summe der van-der-Waals-Radien [77, 78]. Wesentlich größer ist jedoch der Unterschied der minimalen H...H Abstände der Methylwasserstoffatome an C3 zu den nächstgelegenen Wasserstoffatomen der Phenylringe des Triphenylphosphan-Liganden. So ist die Entfernung H3...H8 mit nur 2.43 Å erheblich kürzer als der Abstand H3...H5 (3.20 Å) in (**8c**) und liegt damit wieder unter der Summe der van-der-Waals-Radien. Das Gleiche gilt für die Distanz von 2.45 Å zwischen dem Wasserstoffatom an C14 und dem Phenolatsauerstoffatom in (**8c**) und deutet auf eine schwache, stabilisierende H...O-Brückenbindung in dieser Modifikation hin [77, 78]. In ihrer Gesamtheit betrachtet sind in der Kristallstruktur von (**8a**) wohl mehr abstoßende, intramolekulare Wechselwirkungen

zu verzeichnen, was verständlich erscheinen läßt, weshalb das zunächst gebildete (**8a**) gegenüber (**8c**) thermodynamisch instabiler ist.

In beiden Strukturen nähern sich die Phenylringe des Triphenylphosphan-Liganden bei einem koplanaren „Vorbeigleiten“ dem aromatischen System des Chelatrings bis auf eine Entfernung von ca. 3.4 Å, die in der Größenordnung des Schichtabstands in Graphit liegt. So ordnet sich der Phenylring C4-C9 in (**8a**) verschoben parallel zum aromatischen Ring C28-C33 des Chelatrings an. In (**8c**) dagegen liegt der entsprechende Phenylring annähernd koplanar über der Imin-Doppelbindung C1-N1. Beide Orientierungen lassen stabilisierende, anziehende Wechselwirkungen vermuten [82, 83]. Dies ist in Analogie zum bereits erläuterten „β-Phenyl-Effekt“ [42, 43, 72a, 80, 81] auch hinsichtlich der Wechselwirkung von den zum η⁶-C₆H₆-Liganden „face-on“ ausgerichteten Triphenylphosphan-Phenylringen C10-C15 in (**8a**) und C16-C21 in (**8c**) zu erwarten.

Die 1-Phenylethylgruppe nimmt in beiden Strukturen wieder eine Konformation im Hinblick auf die Drehung um die Bindung C2-N1 an, daß sich der Substituent des stereogenen Kohlenstoffzentrums C2 mit dem geringsten Platzbedarf, das Wasserstoffatom, in Richtung auf den sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden orientieren kann. Die dabei auftretenden Winkel, um den das Kohlenstoffatom C3 der Methylgruppe aus der Chelatringebene ausgelenkt wird, betragen für (**8a**) – 44.6° und für (**8c**) – 33.2°. Die Konsequenz dieser Konformation ist wieder eine flächenorientierte Anordnung der Phenylsubstituenten des chiralen Restes im Hinblick auf den η⁶-C₆H₆-Liganden, die abermals ein Indiz für einen „β-Phenyl-Effekt“ darstellt [42, 43, 72a, 80, 81]. Auch die starke Hochfeldverschiebung der Signale für die Wasserstoffatome des η⁶-C₆H₆-Liganden im ¹H-NMR-Spektrum von mehr als 0.6 ppm im Vergleich zum Diastereomeren (**8b**) mit (*S*_{Ru},*S*_C)-Konfiguration spricht für diesen Effekt. Die weiteren, durch die Phenylringe des Phosphanliganden verursachten Bereiche magnetischer Anisotropie tragen zusätzlich zu dieser Signalverschiebung bei. Im Falle diastereomerer Komplexe mit Aminosäureanionen als N,O-Chelatliganden treten derartige Hochfeldverschiebungen aufgrund anisotroper Abschirmung ebenfalls nur bei

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Anwesenheit sich senkrecht orientierender Arylsubstituenten auf [37, 38b]. Die relative Nähe des Methylsubstituenten zu den Phenylringen des Phosphanliganden rechtfertigt die in Kapitel 2.4.2.3 getroffene Interpretation der Hochfeldverschiebung des Dublettsignals für diese Protonengruppe bei tiefen Temperaturen. Die aus den NMR-Messungen gewonnenen Erkenntnisse hinsichtlich der Zusammenhänge zwischen Struktur und Dynamik dieser Moleküle in Lösung werden somit durch die Kristallstrukturen von (**8a**) und (**8b**) gestützt.

Versuche, die im festen Zustand charakterisierten Diastereomeren (**8a**) und (**8c**) auch in Lösung zu unterscheiden, blieben erfolglos [53]. So zeigen beide Modifikationen bis hinab zu Temperaturen von -90°C identische ^1H -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren. In den ersten beiden Fällen sind bei tiefen Temperaturen reversible Verbreiterungen vor allem der Signale für die Atomkerne des Triphenylphosphan-Liganden zu verzeichnen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigen dagegen keinerlei auffällige Temperatureffekte. Die IR-Spektren sind bei Raumtemperatur sowohl in Chloroformlösung als auch in KBr-Matrix identisch. Gleiches gilt innerhalb der Fehlergrenzen für die bei tiefen Temperaturen gemessenen Drehwerte und CD-Spektren sowie die UV-Spektren. Auch in den ^{31}P -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren [119a], von denen in Abbildung 19 nur das für (**8a**) dargestellt ist, können keine Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale festgestellt werden. Die außerordentlich gute Auflösung des Signals für das PF_6 -Anion, die normalerweise nur mit einer ^{19}F -Entkopplung oder durch sehr hohe Probenrotationsfrequenzen erreichbar ist, spricht für eine beachtlich hohe Beweglichkeit dieses Ions im Festkörper [119b]. Die Aufspaltung des Triphenylphosphan-Signals rührt von Rotationsseitenbanden her; die Multiplizität am Fuß der Signale dagegen ist zumindest in Teilen auf die Kombination einer $^1J(\text{Ru},\text{P})$ -Kopplung und Dipol/Quadrupol-Wechselwirkungen zwischen Ruthenium- und Phosphoratom zurückzuführen [119b, 119c].

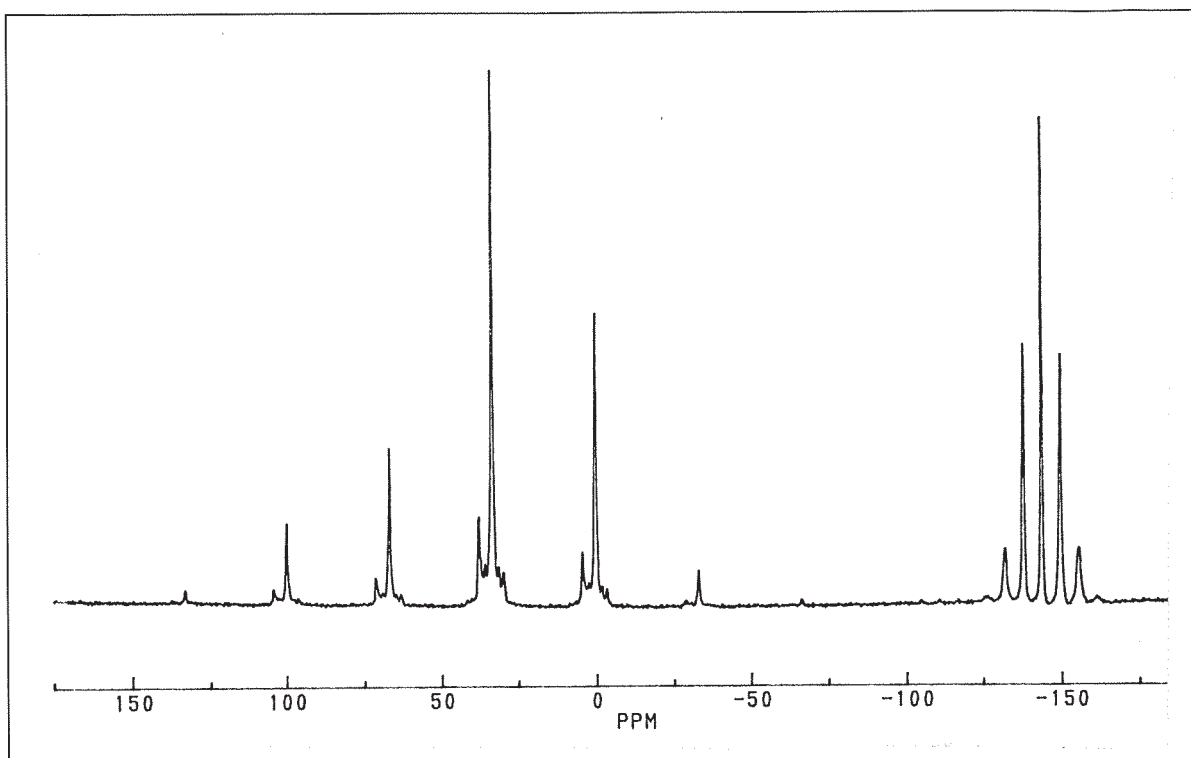


Abb. 19. ^{31}P -CP/MAS-NMR-Spektrum von (**8a**) ($\nu_{\text{rot}} = 3430 \text{ Hz}$).

Eine bei unter -25°C bereitete rote Lösung tetraedrischer Kristalle von (**8a**) in Chloroform war unter Schutzgas bei dieser Temperatur mehr als drei Tage haltbar und lieferte nach Kristallisation bei 5°C wieder in guten Ausbeuten nur Kristalle von (**8a**) mit tetraedrischem Habitus. Trotz der nach NMR-Messungen auch bei diesen Temperaturen ungehinderten Triphenylphosphan-Rotation war also allein durch den Lösungsprozeß keine Inversion der Propellerkonfiguration festzustellen.

Vorraussetzung für diesen Prozeß ist höchstwahrscheinlich die ab 5°C ^1H -NMR-spektroskopisch meßbare Epimerisierung bezüglich des stereogenen Rutheniumzentrums. Wie in Kapitel 2.4.3.4 gezeigt wird, beträgt die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ bei dieser Temperatur 61.4 Minuten. Die Kristallisation von etwa 50% der eingesetzten Menge bei derselben Temperatur erforderte jedoch 1.5-2 Tage, ohne daß mikroskopisch im dann erhaltenen Produkt tafelförmige Kristalle von (**8c**) erkennbar waren. So findet zwar während der Kristallisation eine asymmetrische Umwandlung zweiter Art bezüglich der Inversion der Rutheniumkonfiguration statt, eine Auswirkung auf die Helizität des Triphenylphosphan-Liganden war jedoch nicht feststellbar.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Einige Proben von (**8b**) wurden in Dichlormethan gelöst und definierte Zeiten, die ungefähr zwei bis drei Halbwertszeiten der Epimerisierung von (**8a**) in Chloroform entsprachen, auf 5°C thermostatisiert. Nach Fällung mit Petrolether und Kristallisation des mikrokristallinen Niederschlags aus Chloroform bei 5°C konnten in guten Ausbeuten wieder nur in der Mehrzahl tetraedrische Kristalle von (**8a**) erhalten werden. Kristalle mit mikroskopisch festgestelltem, tafelförmigem Habitus wurden erst erhalten, als Lösungen von (**8a**) in Chloroform mindestens zehn Halbwertszeiten (ca. 300 Minuten) bei einer Temperatur von 12°C gehalten oder aber entsprechend kürzer auf höhere Temperaturen erwärmt wurden. Diese experimentellen Befunde lassen die folgenden Schlüsse zu. Die Epimerisierung bezüglich der Rutheniumkonfiguration scheint eine Voraussetzung für die Helizitätsinversion zu sein, wobei diese erst bei höheren Temperaturen auftritt. Bei relativ tiefer Temperatur kann der Epimerisierungsprozeß (**8a**) \rightleftharpoons (**8b**) also durchaus bereits im Gleichgewicht sein, ohne daß die chirale Information hinsichtlich der Triphenylphosphan-Helizität verlorengeht.

Damit wird deutlich, daß bei der Gleichgewichtseinstellung (**8a**) \rightleftharpoons (**8b**) ausgehend vom Diastereomeren (**8b**) mit unbekannter Propellerkonfiguration entweder zunächst die in (**8b**) bereits bestehende (M_{PPh_3})-Konfiguration des Triphenylphosphan-Liganden erhalten bleibt, oder aber stereospezifisch von zunächst (P_{PPh_3}) nach (M_{PPh_3}) invertiert. Dies würde jedoch aufgrund der höheren thermodynamischen Stabilität der (P_{PPh_3})-Konfiguration des Triphenylphosphan-Liganden in (**8c**) bedeuten, daß die Konfigurationsänderung des Rutheniumatoms nicht unabhängig von einer Propellerinversion ablaufen kann, ja sogar ein konzertierter Mechanismus erforderlich wäre. Das wird allerdings für eher unwahrscheinlich eingestuft. Ein induktiver Einfluß der unbekanntes Triphenylphosphan-Helizität von 5% zugesetztem (**8b**) bei der Kristallisation von (**8a**) auf die Propellerkonfiguration des erhaltenen Produkts konnte ausgeschlossen werden. Nach sechs Tagen Kristallisation bei 5°C resultierten nur Kristalle von tetraedrischer Form in 80% Ausbeute.

Aufgrund der erläuterten Zusammenhänge wird deutlich, daß eine Aufklärung des für die Epimerisierung verantwortlichen Reaktionsmechanismus von entscheidender Be-

deutung ist. Schon zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen erscheint jedoch eine Triphenylphosphan-Dissoziation und nachfolgende Inversion der Rutheniumkonfiguration als Ursache wenig glaubhaft. Wäre dies der Fall, so hätte schon bei der Kristallisation von (**8a**) in Chloroform unter Gleichgewichtsbedingungen zumindest in Teilen auch die in Tafelform kristallisierende Modifikation (**8c**) auftreten müssen.

In der Struktur von (**8a**) schließen die dem Phosphanliganden zugewandten Kohlenstoffatome C34 und C39 des η^6 -C₆H₆-Liganden mit dem Rutheniumatom Ru1 und dem Kohlenstoffatom C33 des Chelatrings Öffnungswinkel von 152 und 166° ein. Die entsprechenden Winkel C36-Ru1-C33 und C37-Ru1-C33 in (**8c**) betragen 153 und 162°. Damit sind die Chelatliganden etwas in Richtung vom Phosphanliganden weg geknickt. Dennoch erwecken nach den röntgenstrukturanalytischen Daten mit Hilfe des Computerprogramms SADIAN [120] angefertigte, maßstabsgetreue Molekülmodelle den Eindruck, daß in beiden Strukturen jeweils zwei Kohlenstoffatome des η^6 -C₆H₆-Liganden, das stereogene Rutheniumzentrum und der Chelatingring nahezu eine Ebene definieren. Diese „Fast-Ebene“ reduziert den zur Verfügung stehenden Raum derart, daß eine Propellerinversion über einen „two-ring flip“-Mechanismus unmöglich erscheint. Zusätzlich ragt mindestens ein Substituent (im Kristall die Methylgruppe) des stereogenen Kohlenstoffzentrums in diese Ebene hinein und behindert wenigstens einen der Phenylringe bei der Inversion. Alle anderen „flip“-Mechanismen erfordern höhere Aktivierungsenergien [96b, 96c, 97, 103-105, 109b, 110, 111]. Somit wird die ungewöhnlich hohe Stabilität der Helizität des Triphenylphosphan-Liganden in der Struktur von (**8a**) verständlich. Selbst die bereits bei 5°C meßbare Änderung der Rutheniumkonfiguration hat keinen Einfluß auf die Propellerkonfiguration der durch Kristallisation aus Chloroform im Laufe von drei Tagen erhaltenen, in tetraedrischer Form kristallisierenden Modifikation (**8a**).

Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei Verwendung von Aceton als Reaktionsmedium. Wie in Kapitel 2.4.3.2 gezeigt wird, verläuft hier die Epimerisierung bereits bei -1°C mit einer vergleichbar großen Halbwertszeit wie in Chloroform bei 12°C. Wurde in diesem Solvens (**8b**) ähnlich lange Zeiträume wie in Chloroform bei ca.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

– 7°C epimerisiert, so waren nach Ausfällung und Kristallisation aus Chloroform/Petrolether nur Gemische mit zwar hauptsächlich tetraedrischen aber auch tafelförmigen Kristallen in wechselnden Anteilen erhältlich. Kinetische Messungen (Kapitel 2.4.3.3, 2.4.3.5) lieferten Hinweise für einen Mechanismus der Epimerisierungsreaktion mit Dissoziation des Phosphans in diesem Solvens.

In den röntgenstrukturanalytischen Pulverdiffraktogrammen von (8a) und (8c) liegen Bereiche vor, in denen jeweils nur eines der beiden Isomeren Interferenz zeigt. Somit ist eine quantitative Analyse [121] der Zusammensetzung von Gemischen beider kristalliner Modifikationen möglich (Abbildung 20). Als interner Standard hat sich Quecksilber(I)-nitrat-monohydrat für geeignet erwiesen.

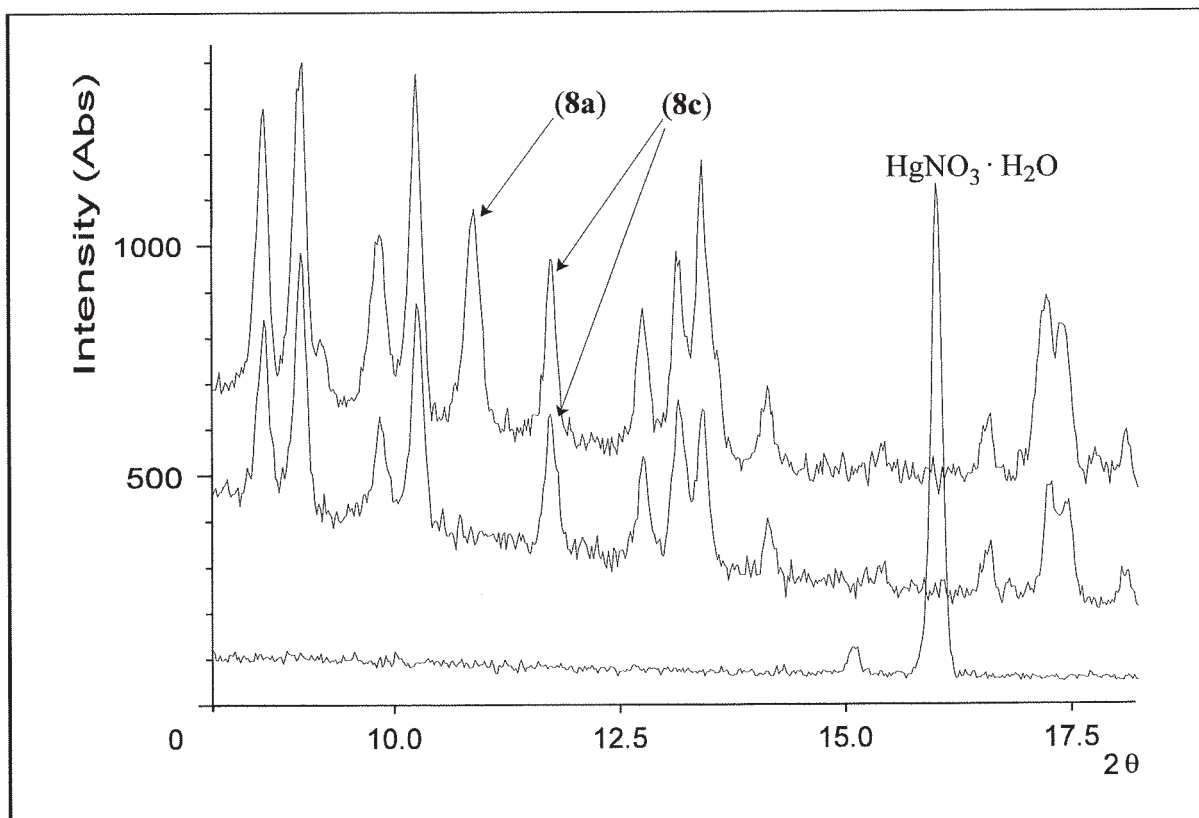


Abb. 20. Pulverdiffraktogramme der Modifikation (8c) mit tafelförmigen Kristallen (untere Spur) und einer Mischung dieser und der in tetraedrischer Form kristallisierenden Modifikation (8a) (obere Spur).

Infolgedessen sollte die Zusammensetzung von Proben, die definierte Zeiten bei verschiedenen Temperaturen der Epimerisierung unterworfen und dann möglichst quantitativ bei konstanten Bedingungen kristallisiert wurden, hinsichtlich der Propelleriso-

meren (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3})-(8a) und (R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-(8c) analytisch erfaßbar sein. Eine Verfolgung der Kinetik der Helizitätsinversion ist damit in den Bereich des Möglichen gerückt [122]. Der Vergleich mit den kinetischen Ergebnissen bezüglich der Konfigurationsänderung der stereogenen Rutheniumzentren bei der Epimerisierung von (8a) in Lösung sollte dann weitere Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen den beiden Prozessen liefern.

2.4.2.6 Die versuchte Kristallisation des Diastereomeren (S_{Ru}, S_C)-[(η^6 -C₆H₆)Ru(pesa)(PPh₃)]PF₆, (8b) - ein überraschendes Ergebnis

Von großem Interesse wäre die Ermittlung der strukturellen Ursachen für die starke Hinderung der Rotation des Triphenylphosphan-Liganden im thermodynamisch instabileren Diastereomeren (8b). Viele Versuche zur Züchtung von Einkristallen dieses Isomeren bei einer Temperatur, die keine Epimerisierung zur Folge hat, scheiterten. Sowohl aus Aceton als auch Dichlormethan wurde bei Temperaturen von – 70 bis – 40°C (8b) nur in Form eines mikrokristallinen Pulver erhalten. Trotz der etwas höheren Polarität von Dichlormethan im Vergleich zu Chloroform wurde von ähnlichen Verhältnissen in Bezug auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung ausgegangen. Daß dem nicht so ist, zeigte das im folgenden beschriebene Experiment mit überraschenden Folgen.

Eine Probe von (S_{Ru}, S_C)-[(η^6 -C₆H₆)Ru(pesa)(PPh₃)]PF₆, (8b) wurde in – 35°C kaltem Dichlormethan gelöst und mit genauso kaltem Petrolether versetzt. Die orange Lösung wurde dann in ein – 20°C kaltes Acetonbad in einem Dewargefäß gegeben und für 62 Stunden der Kristallisation überlassen. Dabei erwärmte sich das Kältebad gegen Ende dieses Zeitraums bis auf 3°C. Dieser Wert liegt jedoch immer noch unter der Temperatur, bei der (8a) im Laufe von 2-6 Tagen durch Kristallisation aus Chloroform mit einheitlichem tetraedrischem Habitus erhalten wurde. Auf diese Weise waren lange, dunkelrote Kristalle von prismatischer Form in einkristalliner Qualität und 13% Ausbeute erhältlich. Das bei – 80°C gemessene ¹H-NMR-Spektrum einer bei – 50°C gelösten Probe zeigte nur dieselben Signale wie für (8a) und (8c) mit (R_{Ru}, S_C)-Kon-

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

figuration. Vor der Kristallisation muß also bereits Epimerisierung in erheblichem Maße stattgefunden haben. Die erhaltenen Kristalle stellen somit eine dritte, kristalline Modifikation (**8d**) mit (R_{Ru})-Konfiguration des Metallatoms dar. Für die Helizität des Triphenylphosphan-Liganden wurde natürlich aufgrund der unter 5°C liegenden Temperatur und der bereits für (**8a**) und (**8c**) beschriebenen Verhältnisse in Chloroform eine (M_{PPh_3})-Konfiguration erwartet. Zur Bestätigung dieser Annahme wurde eine Röntgenstrukturanalyse anhand eines der erhaltenen Kristalle durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, daß in diesem Fall genau ein Moläquivalent Dichlormethan fest im Kristall eingebunden ist (die Kristalle waren ca. sechs Monate ohne merkliche Veränderung an Luft haltbar). Dies verwundert angesichts der Tatsache, daß Dichlormethan nach Wasser das Solvens darstellt, welches am häufigsten in die Kristallstrukturen organischer Moleküle eingebaut wird [123], nicht allzusehr. Jedoch entspricht die Helizität des Phosphanliganden nicht der Erwartung; das Triphenylphosphan ist überraschenderweise (P_{PPh_3})-konfiguriert. In Abbildung 21, wird dies aus einer Darstellung der Kristallstruktur mit Blick entlang der Phosphor-Ruthenium-Bindung deutlich.

Die weiteren Unterschiede oder Übereinstimmungen im Vergleich zu den Strukturen von (**8c**) und (**8a**) sind im folgenden aufgeführt. Die Auslenkung des Kohlenstoffatoms C3 der Methylgruppe am stereogenen Kohlenstoffatom C2 aus der Chelatringebene ähnelt mit -43° mehr dem entsprechenden Wert in der Struktur von (**8a**). Der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ligand ist im Vergleich zu (**8c**) um ca. 30° um die Ruthenium-Centrachse gedreht und gleicht in seiner Lage mehr der Struktur von (**8a**). Die im Vergleich zu (**8a**) und (**8c**) unterschiedliche Orientierung des Phenylsubstituenten in Bezug auf den $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden ist möglicherweise eine Folge hiervon oder aber der wesentlich

Winkel [°]	(8a)	(8c)	(8d)
Ru1-O1-C28-C33	10.4	27.5	35.1
O1-C28-C33-C1	2.9	1.0	- 8.5
C28-C33-C1-N1	- 7.3	- 14.4	- 11.0
C33-C1-N1-Ru1	- 2.4	- 2.1	- 1.4

Tab. 3. Die Verdrillung der Chelatringe in (**8a**), (**8c**) und (**8d**) wird durch die angegebenen Diederwinkel charakterisiert.

stärkeren Verdrillung des Chelatrings. In Tabelle 3 sind die Diederwinkel, die diese Verdrillung charakterisieren, mit den Vergleichswerten für (**8a**) und (**8c**) aufgeführt. Sehr ähnlich zur Struktur von (**8c**) sind die Winkel α_{1-3} mit den Werten 87.2, 207.4 und

327.6°, während die etwas unterschiedlicheren Verdrillungswinkel ω_{1-3} 157.6, 119.8 und 131° betragen. Wie in der Struktur von (8a) sind auch in (8d) die Ruthenium-Kohlenstoff-Bindungen Ru1-C34, Ru1-C38 und Ru1-C39 aufgrund des *trans*-Effekts des Phosphanliganden [59b] um ca. 0.02 Å aufgeweitet. Dagegen sind im Vergleich zu (8a) und (8c) mögliche, stabilisierende oder abstoßende Wechselwirkungen in erheblich geringerem Ausmaß vorhanden, da alle minimalen, nichtbindenden Atomabstände weitaus größer sind.

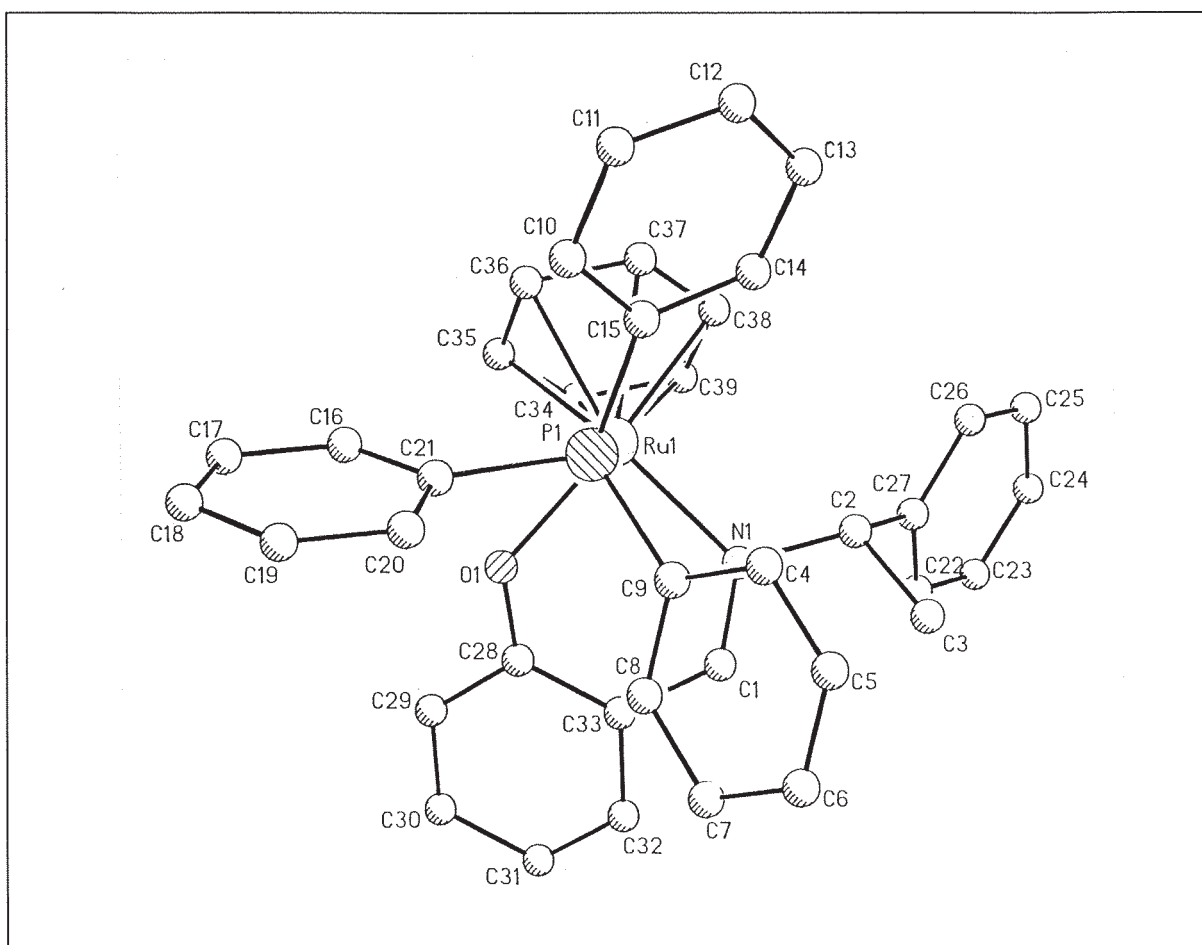
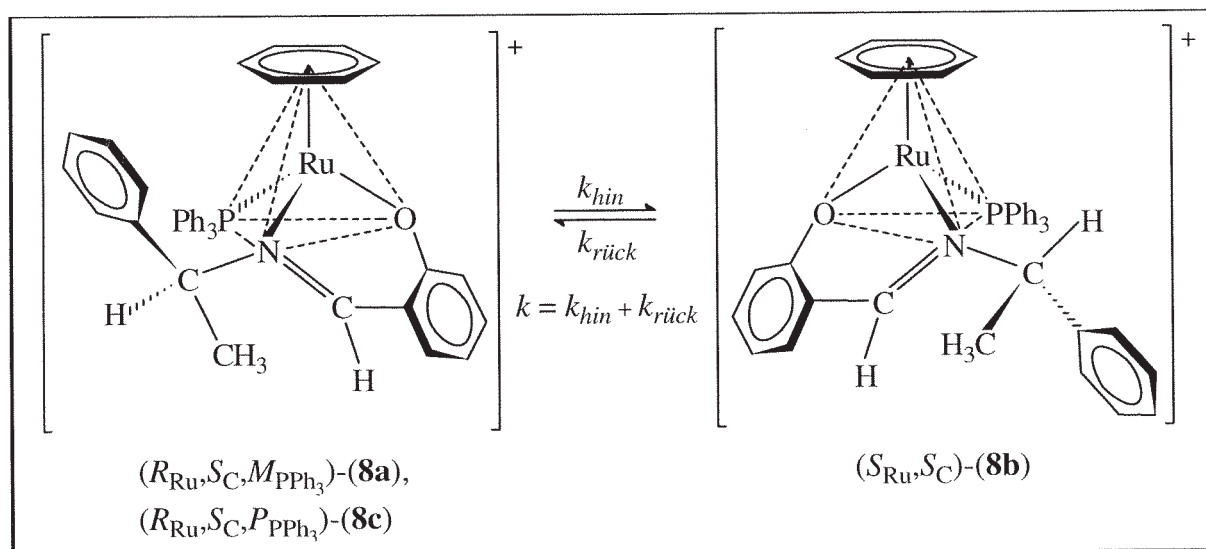


Abb. 21. Kristallstruktur von $(R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6 \cdot CH_2Cl_2$, (8d). Die Wasserstoffatome, das PF_6^- -Anion und das Dichlormethan-Molekül wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in (8d): Ru1-N1 2.097(5), Ru1-O1 2.040(5), Ru1-P1 2.379(3), Ru1-C34 2.234(12), Ru1-C35 2.191(9), Ru1-C36 2.215(7), Ru1-C37 2.218(7), Ru1-C38 2.228(8), Ru1-C39 2.229(11), N1-C1 1.290(8); N1-Ru1-P1 90.3(2), N1-Ru1-O1 88.2(2), O1-Ru1-P1 82.7(2).

2.4.3 Kinetische Untersuchungen zur Epimerisierung diastereomerer Komplexverbindungen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

Wie in den Kapiteln 2.4.2.5 und 2.4.2.6 dargelegt wurde, ist die Aufklärung des Zusammenhangs zwischen der Konfigurationslabilität der Rutheniumzentren und der Helizitätsinversion von koordinativ gebundenem Triphenylphosphan in den Verbindungen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, **(8a)**-**(8d)** von grundlegender Bedeutung. Deshalb wurde die Epimerisierung der diastereomeren Komplexe **(8a)**, **(8b)** und **(8c)**, wie sie in Schema 21 im Formelbild dargelegt ist, unter verschiedenen Bedingungen NMR-spektroskopisch verfolgt.



Schema 21. Epimerisierung der diastereomeren Komplexe **(8a)**, **(8b)** und **(8c)**.

Diese Methode hat sich bei der kinetischen Untersuchung und Quantifizierung von Epimerisierungsprozessen an diastereomeren Organometallkomplexen bewährt [43, 89]. Im Gegensatz zu polarimetrischen Methoden [40] sind mit dieser Analytik auch relativ stabile Zwischen- oder Zersetzungsprodukte, sofern in ausreichender Konzentration vorhanden, detektierbar. Darüber hinaus kann bei genügender Trennung der entsprechenden NMR-Signale der Konzentrationsverlauf von Edukten und Produkten bei Ligandenaustauschreaktionen an den untersuchten, diastereomeren Komplexver-

bindungen verfolgt werden. Dadurch sind unter günstigen Voraussetzungen weitere Informationen über den Reaktionsmechanismus der Epimerisierung zugänglich [89].

Bevor ein bestimmter Mechanismus auf der Grundlage der experimentellen Daten ausgeschlossen oder vorgeschlagen wird, sollen zunächst die möglichen Mechanismen genauer betrachtet werden.

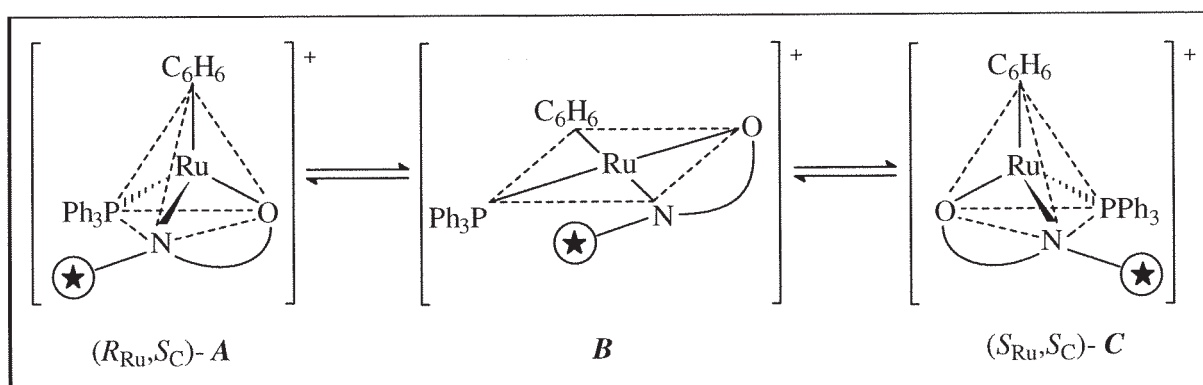
2.4.3.1 Mögliche Mechanismen - eine Diskussion der Grenzen und experimentellen Konsequenzen

Prinzipiell sind bei optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen mit koordinierten Phosphan- und chiralen N,X-Chelatliganden [X = O für **(3a,b)**-**(13)**; X = N für **(14a,b)**-**(16a,b)**] verschiedene Reaktionsmechanismen für die Epimerisierung möglich. Sie werden im folgenden näher beschrieben und in zwei Kategorien eingeteilt [89]. Ihnen allen gemein ist die Tatsache, daß für Ruthenium(II)-Verbindungen die Koordinationszahl sechs in der Regel nicht überschritten wird (Bildung von meist diamagnetischen low-spin-Komplexen mit 18 Valenzelektronen und oktaedrischer Koordinationsgeometrie) [124]. Die in den folgenden Schemata präsentierten, alternativen Mechanismen werden beispielhaft anhand der komplexen Kationen des Verbindungstyps $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ formuliert.

Intramolekulare Mechanismen

A) Inversion der Konfiguration über die Bildung eines aktivierten, planar konfigurierten Komplexes.

In Schema 22 ist der Verlauf der Konfigurationsinversion über einen aktivierten Komplex mit planarer Koordinationsgeometrie dargestellt. Bei dem gezeigten Mechanismus ist der Bruch von koordinativen Bindungen nicht erforderlich. Dieser Mechanismus ist gleichbedeutend mit einer Pseudorotation des Ligandengerüsts [40]. In **B** befinden sich die Atome des Chelatliganden und das Phosphoratom des Phosphanliganden in einer Ebene und das Rutheniumzentrum ist nicht mehr stereogen.



Schema 22. Mechanismus A): Intramolekulare Epimerisierung über einen aktivierten Komplex mit planarer Konfiguration (\odot = (*S*)-1-Phenylethylrest).

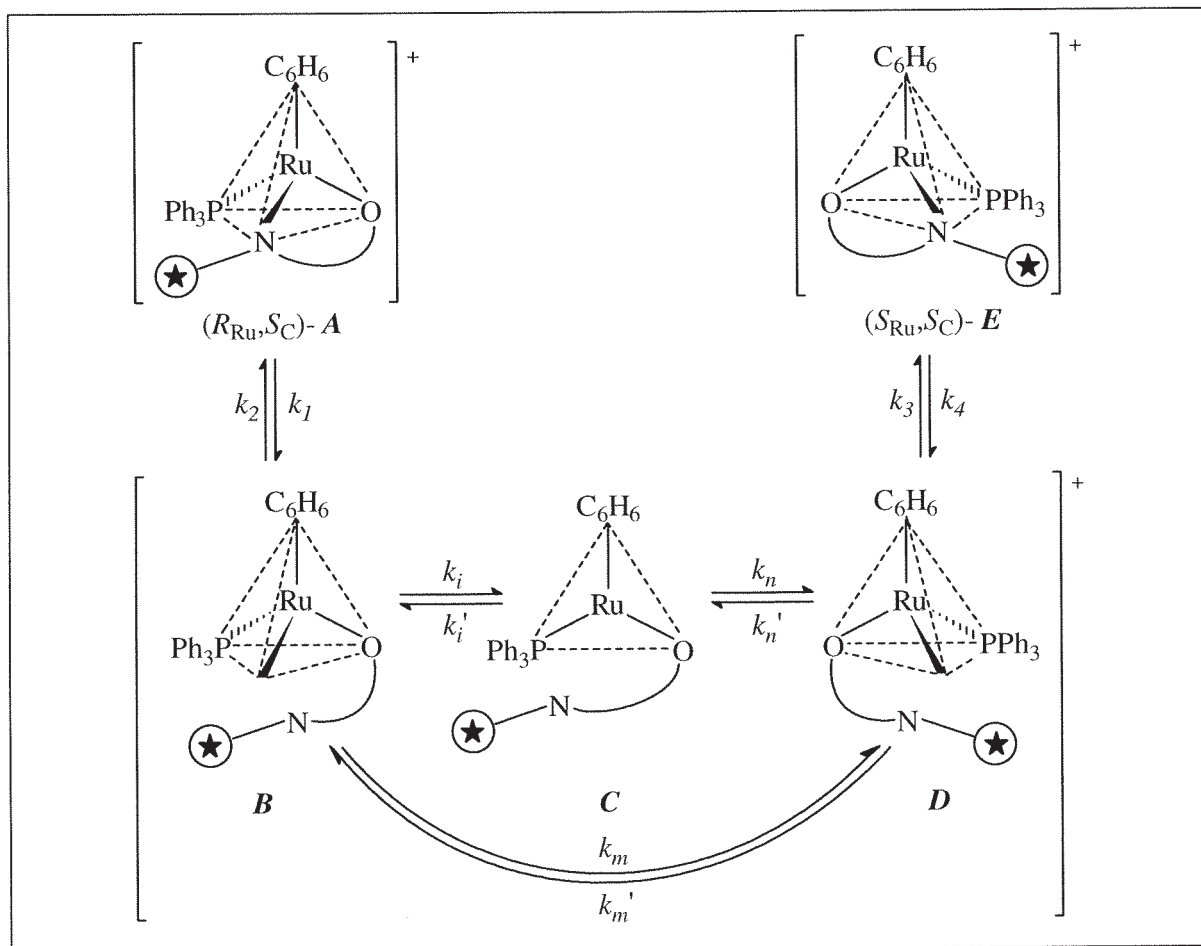
Mit der Annahme, es handelt sich bei **B** nicht um eine Zwischenstufe, sondern um einen Übergangszustand, kann der in Schema 22 gezeigte Ablauf in der allgemeinen Form (1) geschrieben werden.



Nach Formulierung des hieraus folgenden differentiellen Zeitgesetzes ist ein integrales Zeitgesetz von zu Gleichung (I) (Kapitel 2.4.1.3) analoger Form ableitbar [40, 88, 89]. Für den hier beschriebenen Mechanismus ist also die Epimerisierungsreaktion von erster Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante k setzt sich dabei aus der Summe der Anteile k_1 und k_2 zusammen, und ihr Wert ist bei einer Beobachtung der Reaktion ausgehend von **A** genau so groß wie bei Verwendung von **C** als Edukt. Derartige Reaktionen zeichnen sich durch die Unabhängigkeit der experimentell bestimmbar Geschwindigkeitskonstanten von der eingesetzten Konzentration an **A** oder **C** aus. Die Geschwindigkeit der hier betrachteten Reaktion bleibt auch gegenüber Zusätzen von freien Liganden unbeeinflusst. Austauschprozesse mit zugesetzten, potentiellen Liganden ähnlicher Struktur sind, sofern eine Beteiligung assoziativer Mechanismen ausgeschlossen werden kann, nicht zu erwarten.

B) Öffnung des Chelattrings [125a, 125g, 126] und Konfigurationsinversion der chiralen, ungesättigten Zwischenstufen mit pyramidaler Struktur entweder über eine weitere Zwischenstufe mit planarer Geometrie oder aber via einer schnellen, direkten Inversion der Konfiguration.

Schema 23 verdeutlicht einen Reaktionsmechanismus der Epimerisierung mit Öffnung des Chelattrings.



Schema 23. Mechanismus B): Intramolekulare Epimerisierung über die Zwischenstufen **B**-**D** mit geöffnetem Chelatring.

Favorisiert wird hier eine Öffnung des Chelattrings über den Bruch der Bindung zwischen Rutheniumatom und Iminstickstoffatom. Die Lösung der Bindung zwischen Rutheniumatom und Phenolatsauerstoffatom (oder Pyrrolatstickstoffatom, Kapitel 2.5.2 und 2.5.3) sollte wegen der hierfür erforderlichen Ladungstrennung energetisch benachteiligt sein. Zudem sind aufgrund der Substitution des Iminstickstoffatoms mit dem sterisch anspruchsvollen 1-Phenylethylrest abstoßende Wechselwirkungen zwischen dem Phosphanliganden und dieser Seite des Chelattrings zu erwarten. Dies wird durch die Kristallstrukturen der Isomeren von (R_{Ru}, S_C) - $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, (**8a**), (**8c**) und (**8d**) nahegelegt. Weitere Gründe für die Annahme der bevorzugten

keitskonstanten k_m/k_m' kann experimentell nicht unterschieden werden. Die Geschwindigkeitskonstanten k_i/k_i' und k_n/k_n' bzw. k_m/k_m' der an der Inversion der koordinativ ungesättigten Zwischenstufen **B** und **D** beteiligten Reaktionsschritte sollten im Vergleich zu den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_4 der Chelatringöffnung erheblich größer sein. Die Epimerisierungsreaktion ist von erster Ordnung und damit ist die Geschwindigkeitskonstante k unabhängig von der Konzentration des jeweiligen Edukts.

Da die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Teilschritte nicht experimentell erfaßbar sind, kann somit allein aus der Kenntnis von k auch nicht zwischen den bisher diskutierten Mechanismen A) und B) unterschieden werden. Für beide Diastereomere **A** und **E** ergibt sich dieselbe Geschwindigkeitskonstante k ; bei der Beobachtung des Prozesses einmal von **A** und ein anderes mal von **E** aus erhält man zwangsläufig den gleichen Wert.

Eine vollständige Dissoziation des Chelatliganden wird als eher unwahrscheinlich eingestuft. Die Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 für den Chelatringschluß sind bei ähnlichen, literaturbeschriebenen Prozessen erheblich größer als diejenigen, welche den Bruch der zweiten, koordinativen Bindung zum verbliebenen Donoratom des Chelatrings charakterisieren [125a, 125g, 126a]. Die Gleichgewichtsverteilung der Diastereomeren **A** und **E** ist durch deren unterschiedliche thermodynamische Stabilität bestimmt.

Selbstverständlich werden sich die auftretenden, koordinativ ungesättigten Zwischenstufen **B-D** bei Verwendung polarer Solventien mit π - oder σ -Donoreigenschaften oder bei Anwesenheit von potentiellen Donorliganden mit diesen stabilisieren. Die Lebensdauer der hierbei resultierenden Spezies ist in hohem Maße abhängig von der Stabilität der neugeknüpften Bindungen, wobei elektronische aber auch sterische Effekte eine Rolle spielen [71, 126a]. Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation des Solvens sowie Austauschreaktionen bei Zusatz von anderen Liganden werden also bei diesem Prozess im Gegensatz zum Reaktionsmechanismus A) vermutlich auftreten.

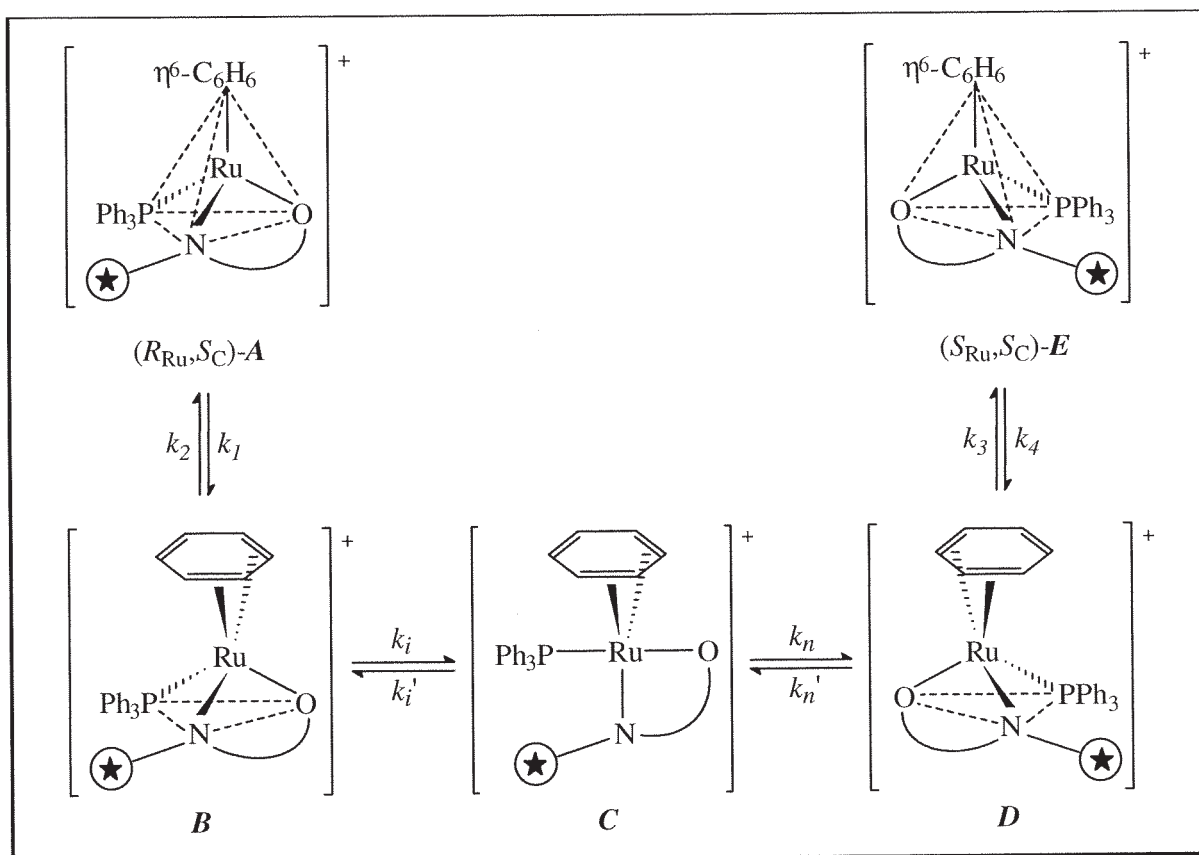
Eine Öffnung des Chelatrings über die Lösung der Bindung zwischen Rutheniumatom und Phenolatsauerstoffatom im Falle von Salicylaldiminat-Chelatliganden kann trotz

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

der erforderlichen Ladungstrennung nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Für Bis(salicylaldiminato)- [129a] und (Salen)kupfer(II)-Komplexe [129b] wurde die Kinetik des Metallionenaustauschs mit durch Neutronenbeschuß aktiviertem Mono(pyridin)kupfer(II)acetat untersucht, und als Übergangszustand wurde eine Spezies mit einem an der Sauerstoffseite geöffneten Chelatingring postuliert [129]. Vor wenigen Jahren wurden auch überraschend stabile Komplexe von monodentaten Aldiminen und dem Fragment $[\text{CpRu}(\text{PPh}_3)\text{L}]^+$ [$\text{L} = \text{CO}, \text{PPh}_3$] dargestellt [130].

C) Wechsel der Haptizität des π -gebundenen Liganden von η^6 nach η^4 und Inversion der Rutheniumkonfiguration über eine Zwischenstufe mit trigonal bipyramidaler Geometrie [125b, 125h].

In Schema 24 ist ein möglicher Mechanismus mit einem Wechsel der Haptizität des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden anschaulich dargestellt.



Schema 24. Mechanismus C): Intramolekulare Epimerisierung über eine trigonal bipyramidale Zwischenstufe und η^4 -koordiniertem Arenliganden.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_4 charakterisieren dabei den Wechsel der Haptizität von η^6 nach η^4 und damit die Entstehung der Zwischenstufen **B** und **D** ausgehend von (R_{Ru}, S_C) -**A** bzw. (S_{Ru}, S_C) -**E**. Dagegen beinhalten die Geschwindigkeitskonstanten k_i/k_i' und k_n/k_n' die Pseudorotation des Ligandengerüsts und die Bildung bzw. das Verschwinden der Zwischenstufe **C**. In dieser befinden sich das Phosphoratom des Triphenylphosphan-Liganden und die Atome des Chelatliganden in einer Ebene. Somit ist das Rutheniumatom in **C** nicht länger stereogen. Bei Rückbildung der η^6 -Koordination ausgehend von der Zwischenstufe **D** entsteht das Diastereomere **E**.

Eine allgemeine Formulierung des in Schema 24 dargestellten Prozesses C) weist dieselbe Gestalt auf wie das für den Mechanismus B) beschriebene Reaktionsmodell (2). Der Mechanismus C) kann somit aufgrund der alleinigen Messung von Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung nicht von den Reaktionsmechanismen A) oder B) unterschieden werden.

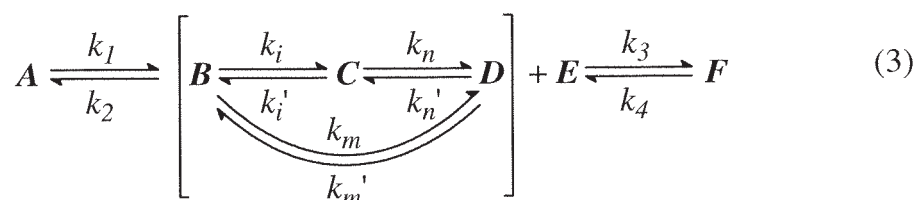
Abschließend zur Betrachtung des Mechanismus C) sei bemerkt, daß optisch aktive Komplexe des Typs $[(\eta^6-C_6H_6)RuX(CH_3)\{Ph_2PNHCH(CH_3)Ph\}]$, $[X = Cl, SnCl_3]$ mit einem chiralen Aminophosphanliganden bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind [35]. Dasselbe trifft für diastereomere η^6 -Aren-Ruthenium(II)-chloro-Komplexe mit chiralen Phosphan- und η^6 -Arenliganden zu [36], während die Konfiguration optisch aktiver η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Verbindungen mit N,O-Chelatliganden wie bei den hier untersuchten Komplexen labil ist [37, 38]. Diese Tatsachen lassen den hypothetischen Mechanismus C) mit einem Wechsel der Haptizität des Arenliganden von η^6 nach η^4 als wenig wahrscheinlich erscheinen. Jüngste, mechanistische Untersuchungen zur H/D-Austauschreaktion an Komplexen des Typs $[(\eta^6-Aren)Ru(H)_2(SiMe_3)_2]$ stützen diese Ansicht [131]. Die Ursache für die Instabilität der Rutheniumkonfiguration in den hier betrachteten η^6 -Aren-Ruthenium(II)-salicylaldiminat-Komplexen liegt wohl eher in der Kombination der Donoratome N,O des Chelatliganden.

Intermolekulare Mechanismen

D) Dissoziation des einzähnigen Phosphanliganden und Durchschwingen oder Einbebnung der 16-Valenzelektronen-Zwischenstufe sowie nachfolgende Wiederanlagerung des Liganden (I_d bzw. im Grenzfall D-Mechanismus).

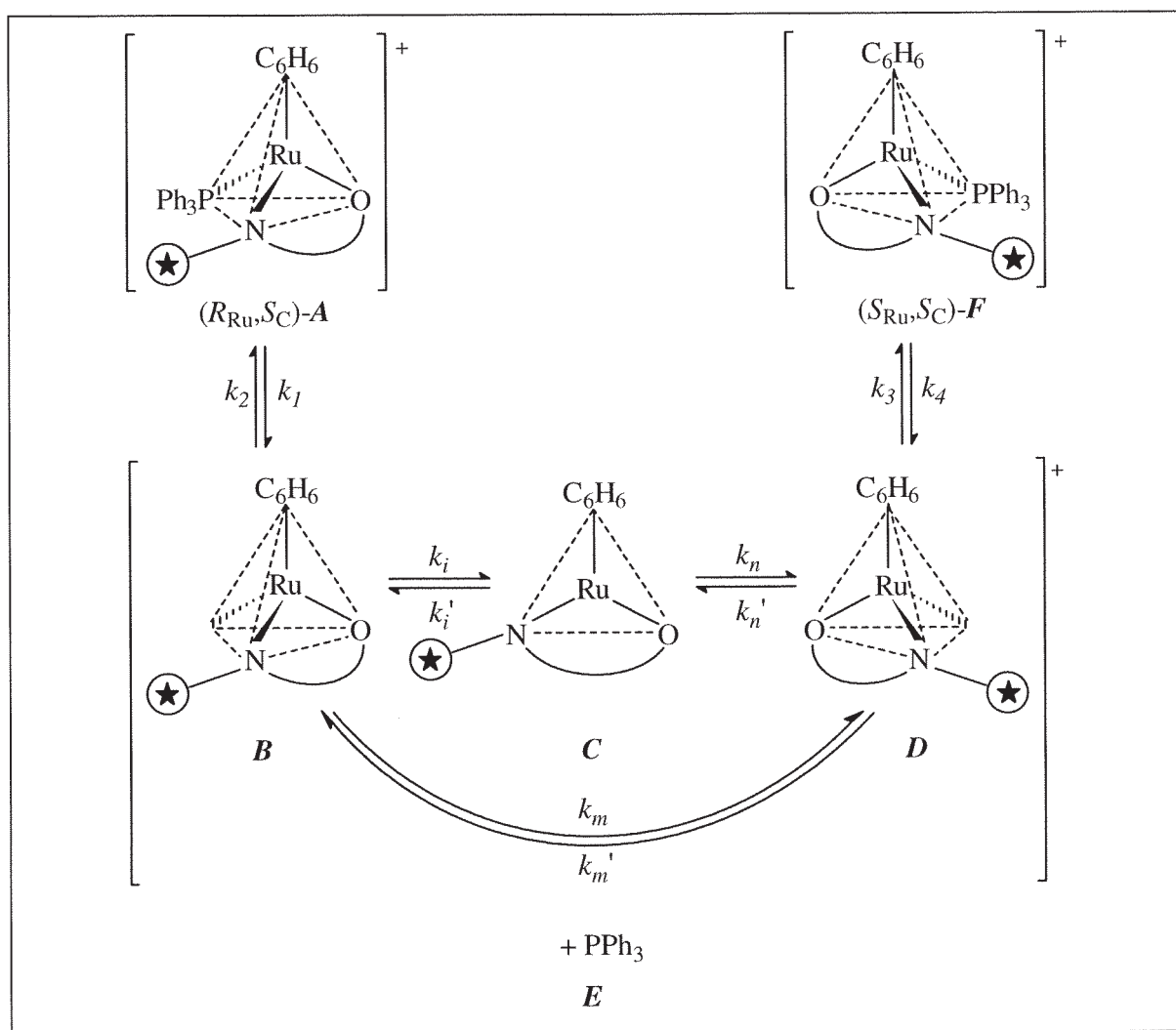
Ein Mechanismus mit Dissoziation des Phosphanliganden als Primärschritt ist in Schema 25 bildhaft skizziert.

Dissoziative Mechanismen dieser Art sind sehr häufig bei chiralen metallorganischen Verbindungen mit Phosphanliganden anzutreffen [132]. Die allgemeine Formulierung für diesen Fall lautet (Ableitung des integralen Zeitgesetzes siehe Anhang III):



Wiederum kann experimentell nicht festgestellt werden, ob **C** mit seiner quasi-planaren (oder trigonal bipyramidalen) Koordinationsgeometrie nur einen Übergangszustand bei der Epimerisierung der chiralen, ungesättigten Zwischenstufen **B** bzw. **D** oder aber eine Zwischenstufe darstellt. Die Reaktion ist in Bezug auf die Edukte **A** oder **F** von erster Ordnung. Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Mechanismen A)-C) sind hier die Rückreaktionen mit den Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 zu den diastereomeren Ausgangskomplexen (R_{Ru}, S_C)-**A** und (S_{Ru}, S_C)-**F** jedoch von zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeit der Reaktion sollte mit der Erhöhung der Konzentration an eingesetztem Edukt sinken, da dann auch die Konzentration von **E** größer ist. Die Epimerisierung wird deshalb auch durch einen Zusatz des Phosphans **E** verlangsamt, wenn die Geschwindigkeitskonstanten k_i und k_n oder k_m bzw. k_i' und k_n' oder k_m' der Epimerisierung der chiralen Zwischenstufen **B** bzw. **D** vergleichbar groß sind wie die Konstanten k_2 bzw. k_3 der Rekombination zum jeweils eingesetzten Edukt. In bestimmten Fällen kann die Konfigurationsstabilität chiraler Zwischenstufen sogar dazu führen, daß Substitutionsreaktionen an optisch aktiven Organometallkomplexen unter

Retention der Metallkonfiguration möglich sind [10-12, 17, 46-48]. Es sei vorweggenommen, daß bei den in dieser Arbeit untersuchten ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-Komplexen mit chiralen Schiffischen Basen als Chelatliganden experimentell keine Verlangsamung der Epimerisierung durch Phosphanzusatz beobachtet wurde.



Schema 25. Mechanismus D): Epimerisierung der Komplexe A bzw. F über die Dissoziation des einzähnigen Phosphanliganden E und die Konfigurationslabilität der ungesättigten Zwischenstufen B und D.

Dominiert die Epimerisierung gegenüber der Rückreaktion zu den Edukten, so hat ein Zusatz von freiem Phosphan E keine oder nur eine sehr geringe Auswirkung auf die Geschwindigkeit der Epimerisierungsreaktion. Definitiv ausgeschlossen werden kann der hier beschriebene Mechanismus, wenn die Epimerisierung bei Zusatz desselben, bereits im Komplex enthaltenen Phosphans schneller verläuft als ohne Zusatz.

Natürlich muß auch für diesen Mechanismus aufgrund der Reaktivität der Zwischenstufen **B** (bzw. **D**) bei Verwendung von koordinationsfähigen Solventien mit der Bildung von Solvatkomplexen und damit merklichen Lösungsmittelleffekten gerechnet werden. Sie sollten umso stärker ausfallen je unterschiedlicher die Polarität bzw. Koordinationsfähigkeit der verwandten Lösungsmittel ist.

Im Regelfall verlaufen Substitutionsreaktionen mit dissoziativem Charakter an chiralen Übergangsmetallkomplexen mit aromatischen Liganden unter Erhalt der Konfiguration [10-12, 17, 46-49]. Die nach Dissoziation eines einzähnigen Liganden bei der Epimerisierung oder Substitution auftretenden Zwischenstufen mit 16 Valenzelektronen und pyramidalen Geometrie weisen somit meist relativ hohe Inversionsbarrieren auf [46, 132b]. Extended Hückel MO-Berechnungen legen nahe, daß die Inversion dieser Zwischenstufen über einen Übergangszustand mit planarer Geometrie erfolgt [47]. Jedoch sind stabile Cyclopentadienylkomplexe [133] und insbesondere (Pentamethyl)cyclopentadienyl-Ruthenium(II)-Komplexe mit planarer Koordinationsgeometrie bekannt [128]. Deshalb ist nicht auszuschließen, daß **C** in Schema 25 eine weitere Zwischenstufe darstellt.

E) Verdrängung eines Liganden bzw. Bruch einer koordinativen Bindung (z. B. Wechsel der Haptizität des Arenliganden von η^6 nach η^4) durch Assoziation eines koordinationsfähigen Moleküls unter gleichzeitiger Inversion der Metallkonfiguration.

Für die zuletzt beschriebenen Mechanismen B)-D) sind auch Alternativen mit Beteiligung assoziativer Schritte denkbar. Somit wären Reaktionen von mindestens zweiter Ordnung zu erwarten. Bei Beteiligung von Solvensmolekülen sind aufgrund ihres hohen Überschusses Reaktionen von pseudo-erster Ordnung wahrscheinlich.

Die experimentell bestimmbare Geschwindigkeitskonstante wäre für diesen Mechanismus abhängig von der Konzentration eventuell zugesetzter Liganden. Schwierig zu unterscheiden sind ausnahmslos Fälle unter direkter Beteiligung von Solvensmolekülen von denjenigen, die nur eine allgemeine, mit der Polarität des Lösungsmittels zunehmende Stabilisierung der Übergangszustände zur Folge haben [125c]. Sogar Kon-

kurrenzreaktionen zwischen assoziativen Prozessen mit Beteiligung von Solvensmolekülen und dissoziativen Mechanismen [134] sowie die Bildung intermolekularer, reaktiver Elektronen-Donor-Akzeptor-Komplexe bei der CO-Insertion an Indenyl-Eisen(II)-Alkylkomplexen via Migration wurden bereits nachgewiesen [135].

Zusammenfassend sei gesagt, daß allein auf der Basis der Messung von Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung der reinen Komplexe keine Rückschlüsse auf den Mechanismus der betrachteten Reaktion möglich sind, da alle beschriebenen Mechanismen von erster oder pseudo-erster Ordnung sind. Hierfür sind Experimente unter Zusatz von freiem Ligand, die Durchführung von Austauschversuchen und die Bestimmung der Aktivierungsparameter nötig.

Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, daß bei kinetischen Untersuchungen von Reaktionen an Metallkomplexen des öfteren auf der Basis umfangreicher Messungen bestimmte Mechanismen postuliert wurden und sich später jedoch Korrekturen als notwendig erwiesen. Die Konsequenz davon ist meist eine größere Komplexität der letztendlich resultierenden Mechanismen [126c, 136]. Aus diesem Grunde können die im folgenden Kapitel beschriebenen Messungen nur dem Versuch dienen zu klären, ob die Epimerisierung der Diastereomeren (R_{Ru}, S_C)- bzw. (S_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, (**8a**) und (**8b**) über einen intramolekularen Umlagerungsprozeß oder aber einen intermolekularen, dissoziativen Mechanismus verläuft. Dies sollte jedoch für eine qualitative Interpretation der mit großer Wahrscheinlichkeit damit verknüpften Helizitätsinversion des koordinierten Triphenylphosphan-Liganden ausreichend sein.

Die wahrscheinliche Beteiligung von, den Reaktionsmechanismus komplizierenden, Teilreaktionen unter Mitwirkung von Solvensmolekülen bleibt im Rahmen dieser Arbeit unberücksichtigt.

2.4.3.2 Epimerisierung von (**8a**), (**8b**) und (**8c**)

Im festen Zustand epimerisieren die Diastereomeren (**8a**), (**8b**) und (**8c**) mit der allgemeinen Formulierung $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$ nicht. Wie bereits in Kapitel

2.4.2.1 und 2.4.2.2 angedeutet, erscheinen bei der ^1H -NMR-spektroskopischen Vermessung von bei tiefen Temperaturen bereiteten Lösungen von (**8a**) und (**8b**) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ab -20°C und in CDCl_3 oberhalb von 0°C die Signale des jeweils anderen Diastereomeren. Durch die ^1H -NMR-spektroskopische Messung des Konzentration-Zeit-Verlaufs anhand geeigneter Signale im Rahmen eines adäquaten Temperaturfensters sollte sich also der Epimerisierungsprozeß mittels der kinetischen Daten quantifizieren lassen. Vorab sei in Erinnerung gerufen, daß das Diastereomere ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**8b**) in CDCl_3 nahezu unlöslich ist, weshalb die beiden Epimeren ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**8a**) und (**8b**) zu vergleichenden Zwecken in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ vermessen wurden. Um eventuelle Stabilitätsunterschiede der Triphenylphosphan-Propellerisomeren ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3}$)-(**8a**) und ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3}$)-(**8c**) aufgrund von z. B. verschiedenen Phosphor-Ruthenium-Bindungsabständen (siehe Kapitel 2.4.2.5) zu überprüfen, wurden diese beiden Isomeren in CDCl_3 vermessen.

In allen Fällen wurden fein vermahlene Proben des jeweils untersuchten Isomeren in ein NMR-Probenröhrchen eingewogen, mit trockenem Stickstoff gesättigt und unter Kühlung bei tiefen Temperaturen in mit Argon gesättigtem und gekühltem Solvens gelöst. Die Entfernung von Spuren an Restgas, insbesondere von Sauerstoff, erfolgte durch mehrmaliges Ausfrieren der Proben im Hochvakuum [95b, 137]. Vor jedem Ausfrieren wurden die Proben nach der Trennung von der Vakuumpumpe bei der Schmelztemperatur des Solvens vorsichtig aufgetaut. Anschließend wurden die Proben in flüssigem Stickstoff ausgefroren, die Röhrchen evakuiert und unter Vakuum abgeschmolzen. Nach dem Auftauen erfolgte die Aufnahme des Startspektrums bei einer Temperatur, die $35\text{--}40^\circ\text{C}$ unterhalb derjenigen lag, bei welcher Epimerisierung gerade noch feststellbar war. Daraufhin wurden die Proben definierte Zeitintervalle in einem Kryostaten thermostatisiert und nach dem Abschrecken wieder bei tiefen Temperaturen vermessen (siehe auch experimenteller Teil, Kapitel 4.3.1). Die für eine quantitative Analyse der Diastereomerenverteilung bestens geeigneten Signale sind die für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden. Das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden des thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**8a**) ist in CDCl_3 ausreichend vom Quartettsignal für das Methinproton getrennt, so daß eine Auswertung über die Inte-

grale der Signalflächen möglich ist. Beispielhaft sind in Abbildung 22 das Startspektrum und das nach 18 Stunden Thermostatisierung aufgenommene Spektrum des Gleichgewichtszustands der Epimerisierung von (R_{Ru}, S_C) -(**8a**) in $CDCl_3$ gezeigt. Die Epimerisierung erfolgte bei einer Badtemperatur des Kryostaten von $(12.0 \pm 0.3)^\circ C$ und einer auf diese Temperatur korrigierten Konzentration von $c(\mathbf{8a,b}) = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ [138].

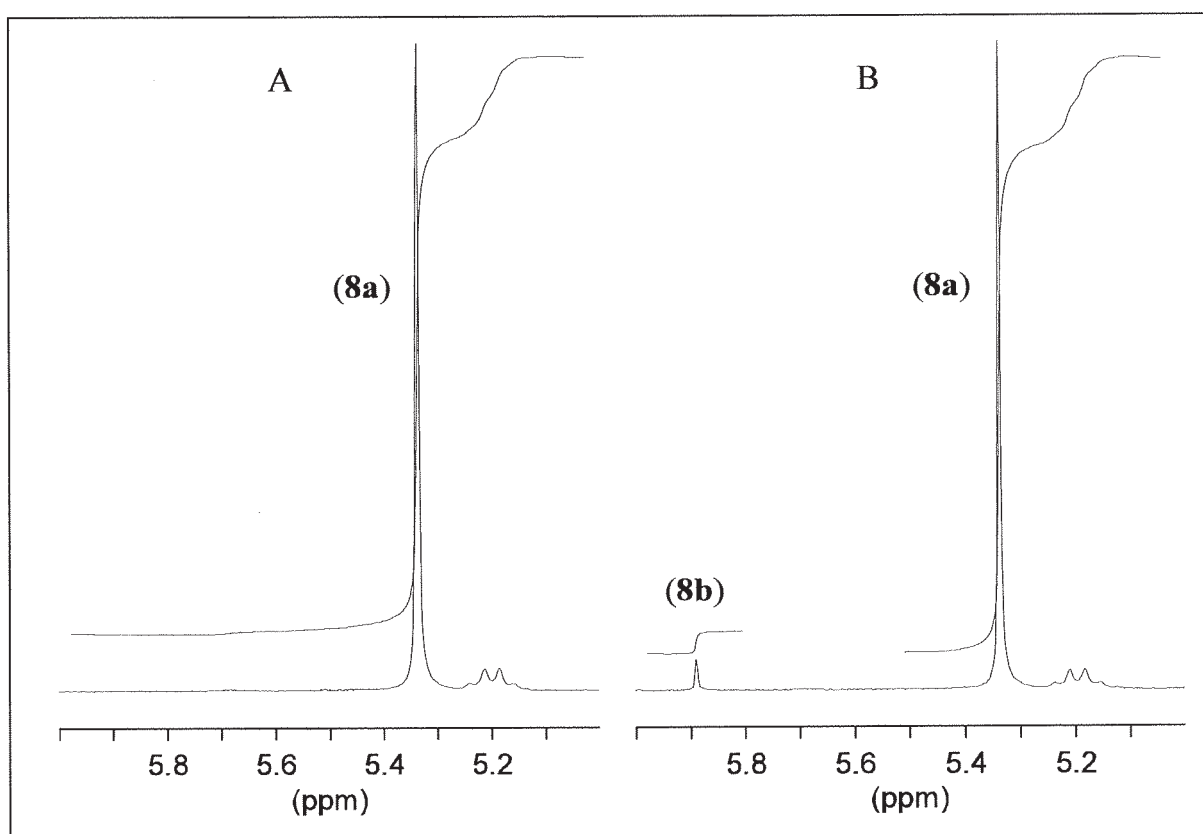


Abb. 22. Start- (A) und Endspektrum (B) der Epimerisierung von (**8a**) [$CDCl_3$, $(12.0 \pm 0.3)^\circ C$, $c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, Meßtemp.: ca. $-35^\circ C$].

Genauso wie die Anteile der Diastereomeren im Verlauf der Reaktion ermittelt wurden, erfolgte auch die Bestimmung der im Gleichgewicht vorliegenden Diastereomerenverteilung. Die in Abbildung 22 gezeigten Signale können über ihre Integration sowie eine bei guter Auflösung erkennbare Spin-Spin-Kopplungskonstante von 0.6-0.7 Hz zwischen den Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden und dem Phosphoratom eindeutig den beiden Diastereomeren (**8a**) und (**8b**) zugewiesen werden. Zu keinem Zeitpunkt der ^1H -NMR-spektroskopischen Verfolgung der Epimerisierungsreaktion waren Zersetzungs- oder Umlagerungsprodukte nachweisbar; die Reaktion verläuft also selektiv.

Die Kinetiken der Epimerisierungsreaktionen wurden in allen Fällen anhand von Gleichung (I) (Kapitel 2.4.1.3) nach erster Ordnung ausgewertet. Die prozentualen Anteile können dabei aufgrund der linearen Abhängigkeit von den Konzentrationen direkt in Gleichung (I) eingesetzt werden. Die für Reaktionen erster Ordnung zu fordernde Linearität wird sehr gut über den gesamten vermessenen Bereich von zwei bis drei Halbwertszeiten erfüllt, wobei diese nach Gleichung (II) (Kapitel 2.4.1.3) errechnet werden. Da die Änderung der Diastereomerenverteilung im Verlauf der Epimerisierung bei Verwendung von (**8a**) als Edukt mit 4-5% nicht allzu groß ausfällt, ist eine genaue Bestimmung der nach mehr als zehn Halbwertszeiten gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen unverzichtbar. Sie wurden zusätzlich zur Ermittlung anhand der Integrale noch durch mehrmalige Planimetrie überprüft und wichen nur um maximal und absolut 0.1% von den durch sorgfältiges Ausmessen der Integrale bestimmten ab.

In Abbildung 23, ist beispielhaft der Konzentrationsverlauf von (**8a**) bei Epimerisierung in CDCl_3 und einer Temperatur von $(12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ sowie die Auswertung nach erster

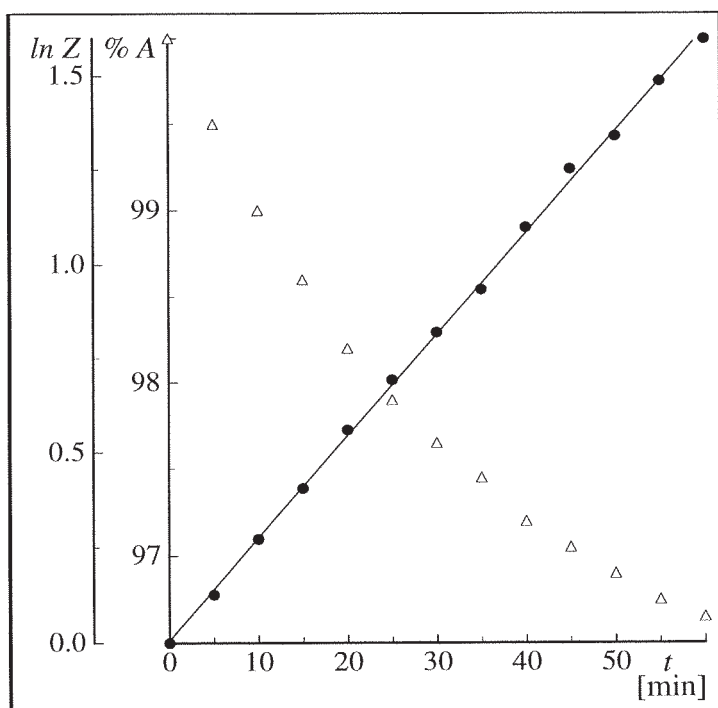


Abb. 23. Kinetik der Epimerisierung von (**8a**) (Δ) mit Auswertung nach erster Ordnung (\bullet) (CDCl_3 , $T = [12.0 \pm 0.3]^\circ\text{C}$, $c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$). Korrelationskoeffizient $r = 0.9995$.

Ordnung dargestellt. Ein merklicher Solvenseffekt ist bei einem Wechsel von CDCl_3 zu dem polareren Lösungsmittel $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ zu verzeichnen. In diesem Solvens verläuft die Epimerisierung mit nahezu derselben Geschwindigkeitskonstanten bei einer um 13°C tieferen Temperatur. Die Änderungen der Diastereomerenverteilung ausgehend von zu mehr als 99.8% isomerenreinem (**8a**) sind nicht sehr groß. Die auf diese Weise in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bestimmte Geschwindigkeitskonstante konnte dennoch durch Mes-

sung der in Abbildung 24 gezeigten Kinetik ausgehend von (**8b**), die denselben Wert ergeben sollte, gut reproduziert werden. In Tabelle 4 sind die anhand der durchgeführten Messungen erhaltenen Daten mit allen wichtigen Angaben aufgelistet. So ergab

die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für die Epimerisierung der beiden Isomeren (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3})-(**8a**) und (R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-(**8c**) mit verschiedener Triphenylphosphan-Konfiguration in $CDCl_3$ innerhalb der Fehlergrenzen die gleichen Werte. Dagegen war für die Messung mit der zehnfach höheren Menge von 100 statt 10 Milligramm an (**8a**) in einem Milliliter $CDCl_3$ zur Überprüfung der Unabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der eingesetzten Konzentration überraschender-

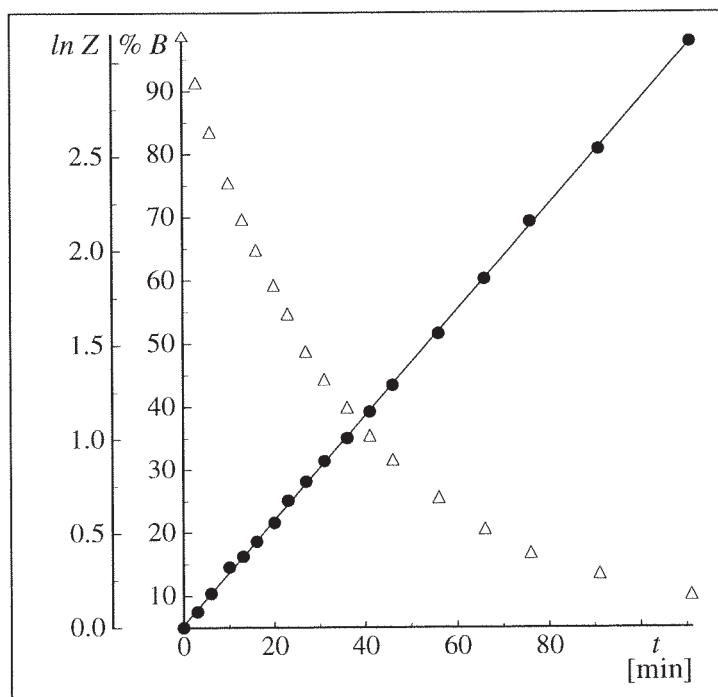


Abb. 24. Kinetik der Epimerisierung von (**8b**) (Δ) mit Auswertung nach erster Ordnung (\bullet) $\{[D_6]Aceton, T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ C, c = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} mol l^{-1}\}$. Korrelationskoeffizient $r = 0.9998$.

Edukt	$k \cdot 10^4 [s^{-1}]$	$\tau_{1/2} [min]$	Solvens	$[A]_\infty : [B]_\infty$
(R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3}) - (8a)	4.64 ± 0.03^a	24.9 ± 0.2	$[D_6]Aceton$	94.0:6.0
	4.49 ± 0.04^b	25.7 ± 0.3	$CDCl_3$	95.8:4.2
	4.28 ± 0.03^c	27.0 ± 0.2	$CDCl_3$	95.8:4.2
(S_{Ru}, S_C) - (8b)	4.65 ± 0.02^a	24.9 ± 0.1	$[D_6]Aceton$	94.0:6.0
(R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3}) - (8c)	4.51 ± 0.03^b	25.6 ± 0.2	$CDCl_3$	95.8:4.2

Tab.4. Kinetische Daten der Epimerisierung der Konfigurationsisomeren (**8a**), (**8b**) und (**8c**) bei verschiedenen Bedingungen. ^a $T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ C, c = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} mol l^{-1}$; ^b $T = (12.0 \pm 0.3)^\circ C, c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} mol l^{-1}$; ^c $c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-1} mol l^{-1}, T$ wie für ^b.

weise eine deutliche Verlangsamung der Reaktion um etwa 5% zu verzeichnen. Diese Abweichung ist zwar klein, liegt aber eindeutig über der Fehlergrenze. Das Lösungsmittel CDCl_3 wurde über Molekularsieb aufbewahrt. Trotzdem waren $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch noch merkliche Anteile an Restwasser im Solvens meßbar. Bei der höheren Konzentration von (**8a**) ist das Verhältnis Wasser:(**8a**) natürlich entsprechend niedriger und ist kaum bestimmbar. Gleichgewichtsreaktionen mit einer Protonierung des Chelatrings sind damit nicht auszuschließen [126a, 126c, 129]. Die Chelatringöffnung und somit die Epimerisierung über den Mechanismus B) würde dadurch begünstigt, was sich bei niedrigen Eduktkonzentrationen in einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit äußert [126a, 126c, 129].

Die Diastereomeren (**8a**) und (**8c**) mit verschiedenen Triphenylphosphan-Helizitäten weisen unterschiedliche thermodynamische Stabilitäten auf. Obgleich sie bei der Epimerisierung dieselbe Zwischenstufe bzw. denselben Übergangszustand durchlaufen, ist für beide im Rahmen der Fehlergrenzen in CDCl_3 dieselbe Geschwindigkeitskonstante zu verzeichnen. Die um $0.037(8) \text{ \AA}$ kürzere und damit wohl stärkere Phosphor-Ruthenium-Bindung in (**8c**) im festen Zustand scheint also nur von untergeordneter Bedeutung für den Prozeß der Epimerisierung in Lösung zu sein. Dies könnte als ein erster Hinweis für einen Mechanismus über die Öffnung des Chelatrings im Solvens CDCl_3 interpretiert werden, da in diesem Fall der Phosphanligand nicht in den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt involviert ist.

2.4.3.3 Epimerisierung von (**8a**) und (**8b**) unter Zusatz von Triphenylphosphan

Wie in Kapitel 2.4.3.1 erläutert, kann die Konfigurationsänderung des Rutheniumzentrums in den Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8a**)-(**8d**) prinzipiell über intra- oder intermolekulare Mechanismen verlaufen. Ein Einfluß von zugesetztem, freiem Triphenylphosphan liefert unter günstigen Umständen Hinweise auf einen der möglichen Mechanismen. Deshalb wurde die Epimerisierung von (**8a**) in CDCl_3 bei denselben Bedingungen wie in Kapitel 2.4.3.2 beschrieben unter Zusatz von Triphenyl-

phosphan untersucht. In Abbildung 25 ist der dabei auftretende Effekt bei steigender Konzentration an zugesetztem Phosphan graphisch dargestellt; die zugrundeliegenden Daten können aus Tabelle 5 entnommen werden. Die Auswertungen aller unter diesen Bedingungen gemessenen Kinetiken nach erster Ordnung liefern jeweils Geraden, die über den gesamten vermessenen Konzentrationsbereich sehr gut die geforderte Linearität erfüllen. Die durchgezogene Kurve in Abbildung 25 stellt keine funktionale Abhängigkeit der Meßdaten dar, sondern soll über eine idealisierte Spline-Anpassung auf der Grundlage der Daten nur eine bestehende Relation verdeutlichen. Klar erkennbar ist eine zunächst mit steigender Zugabe von Triphenylphosphan annähernd lineare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit. Ab einem ungefähr achtfachen Überschuß an Triphenylphosphan tritt jedoch ein Sättigungseffekt ein. Ähnliche Abhängigkeiten treten oft bei

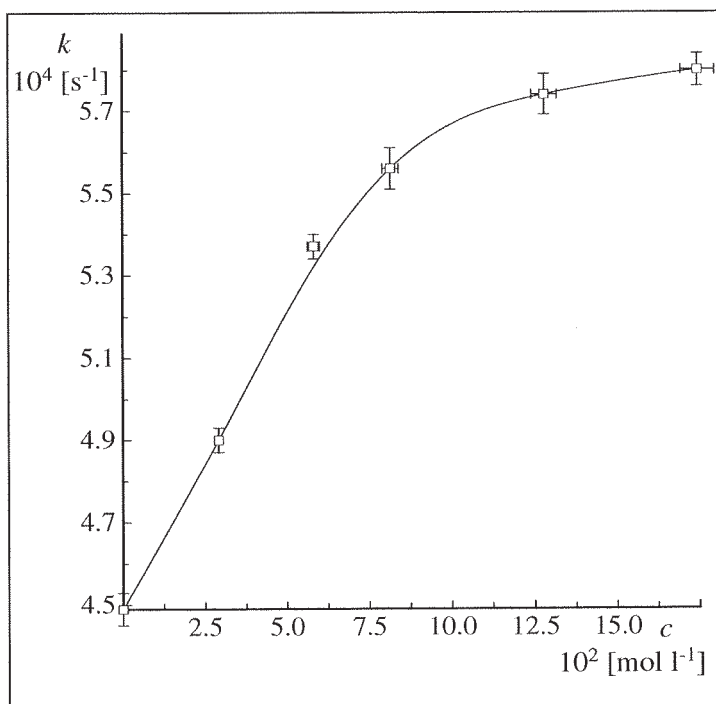


Abb. 25. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung von (8a) von der Konzentration des zugesetzten Triphenylphosphans.

$k \cdot 10^4$ [s ⁻¹]	$c_{\text{(PPh}_3\text{)}} \cdot 10^2$ [mol l ⁻¹]	r
4.49 ± 0.04	0.00	0.9995
4.90 ± 0.03	2.91 ± 0.10	0.9998
5.41 ± 0.04	5.82 ± 0.18	0.9998
5.56 ± 0.06	8.15 ± 0.25	0.9995
5.74 ± 0.05	12.80 ± 0.38	0.9996
5.80 ± 0.04	17.45 ± 0.51	0.9997

Tab. 5. Kinetische Daten der Epimerisierung von (8a) unter Zusatz von Triphenylphosphan [$T = (12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c(8a) = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$ mol l⁻¹]. r = Korrelationskoeffizient für die Auswertung nach erster Ordnung.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Reaktionen auf, in deren Verlauf eine Zwischenstufe durch Solvensmoleküle oder Zusätze S abgefangen wird [125d, 125i, 126a-d, 135, 139]. Meist hängt in einem solchen Fall die experimentell bestimmbare Geschwindigkeitskonstante k_{exp} über das entsprechende integrale Zeitgesetz folgender Form (V) von der Konzentration des Zusatzes S

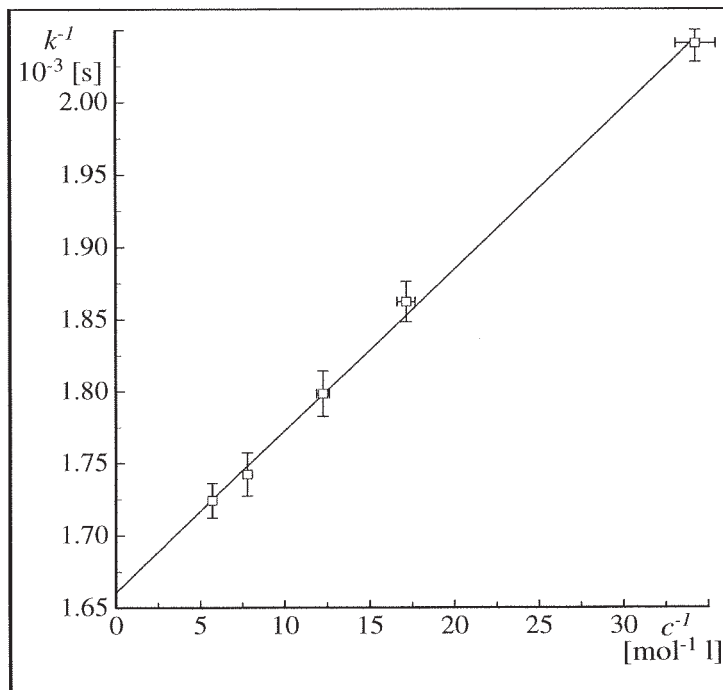


Abb. 26. Auftragung von $k^{-1} = f([PPh_3]^{-1})$, ($r = 0.9990$, $a = (1.66 \pm 0.03) \cdot 10^3 \text{ s}$, $b = (11.3 \pm 1.7) \text{ s mol l}^{-1}$).

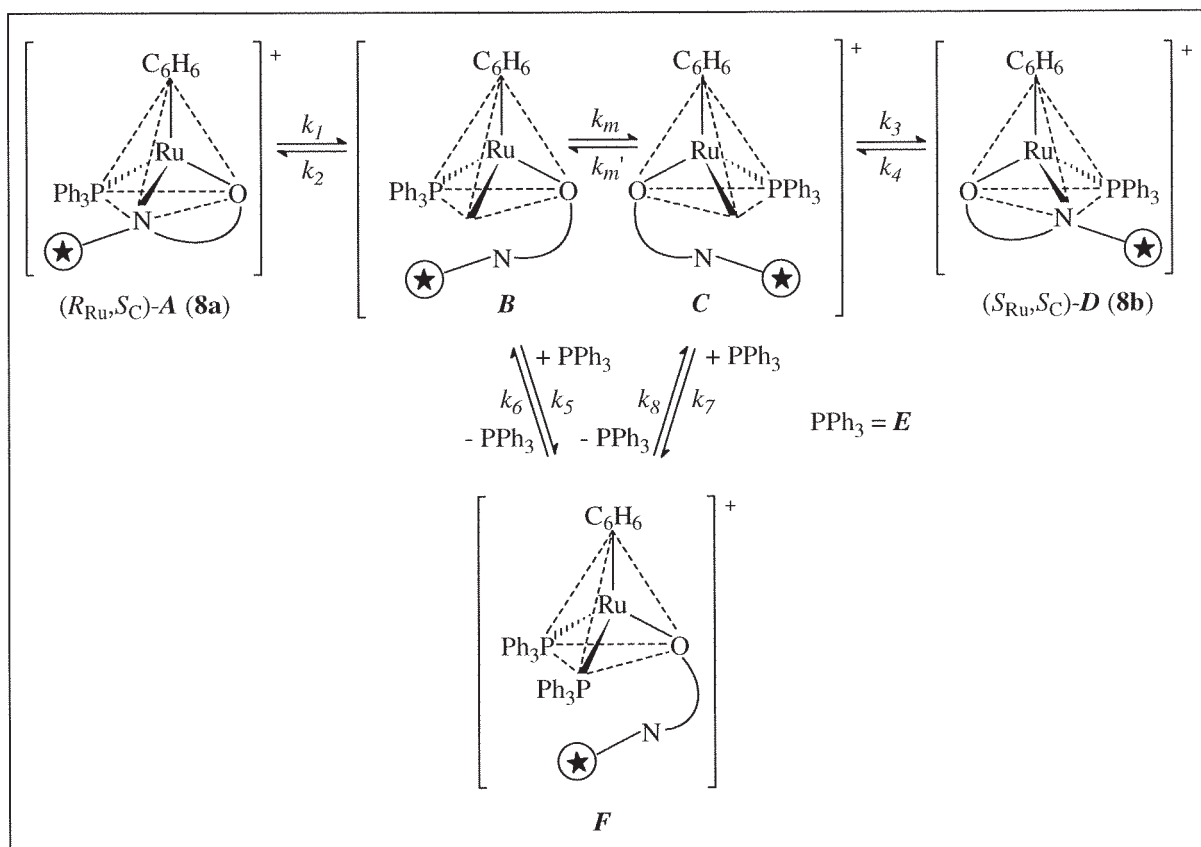
ab. Die Konstanten a und b , die sich aus den Geschwindigkeitskonstanten k_i der Teilreaktionen zusammensetzen, können aus einer korrespondierenden Auftragung bestimmt werden [125d, 125i, 135, 139].

$$k_{exp}^{-1} = a + \frac{b}{[S]} \quad (\text{V})$$

Versuchsweise wurden deshalb die erhaltenen Meßwerte in ihre entsprechenden Kehrwerte überführt und analog zu dieser Gleichung aufgetragen; das Ergebnis ist in Abbildung 26 gezeigt.

Der experimentelle Verlauf ist im Rahmen der Fehlergrenzen linear. Somit scheint eine zu Gleichung (V) analoge Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Konzentration des zugesetzten Triphenylphosphans vorzuliegen. Der dabei zugängliche Konzentrationsbereich ist durch die Löslichkeit von Triphenylphosphan in CDCl_3 limitiert. Damit wird deutlich, daß ein intermolekularer, dissoziativer Mechanismus D) mit der Abspaltung des Phosphans als geschwindigkeitsbestimmendem Primärschritt in CDCl_3 zweifelsfrei ausgeschlossen werden kann. Bei Vorliegen dieses Mechanismus wäre entweder eine Verlangsamung der Epimerisierung oder aber kein Einfluß auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung zu erwarten.

Mit den bisherigen Erkenntnissen ist eine Unterscheidung zwischen den verbleibenden, intramolekularen Mechanismen B) mit Chelatringöffnung und C) mit einem Wechsel der Haptizität des Arenliganden nicht möglich. Auch assoziative Mechanismen können nicht ausgeschlossen werden. In Schema 26 ist jedoch ein Mechanismus B2) als Erklärungsversuch auf der Grundlage des Prozesses B) dargelegt.



Schema 26. Eine neue Zwischenstufe **F** bewirkt möglicherweise die Beschleunigung der Epimerisierung durch Triphenylphosphan-Zusatz [Mechanismus B2)].

Die bei Zusatz von Triphenylphosphan mögliche neue Zwischenstufe **F** entsteht durch Koordination von Triphenylphosphan an die durch Chelatringöffnung freiwerdende Koordinationsstelle. Das Rutheniumzentrum in **F** wäre damit nicht länger stereogen, und die beiden Phosphanliganden würden deshalb mit nahezu der gleichen Wahrscheinlichkeit dissoziieren. Somit erfolgt die Bildung von $(S_{Ru}, S_C)\text{-D}$ durch den darauffolgenden Chelatringschluß im Vergleich zur Epimerisierung ohne Phosphanzusatz bevorzugt. In Abbildung 27 ist ein qualitatives Energieniveauschema für die Epimerisierung von $(R_{Ru}, S_C)\text{-A} \rightleftharpoons (R_{Ru}, S_C)\text{-D}$ mit und ohne Phosphanzusatz dargestellt.

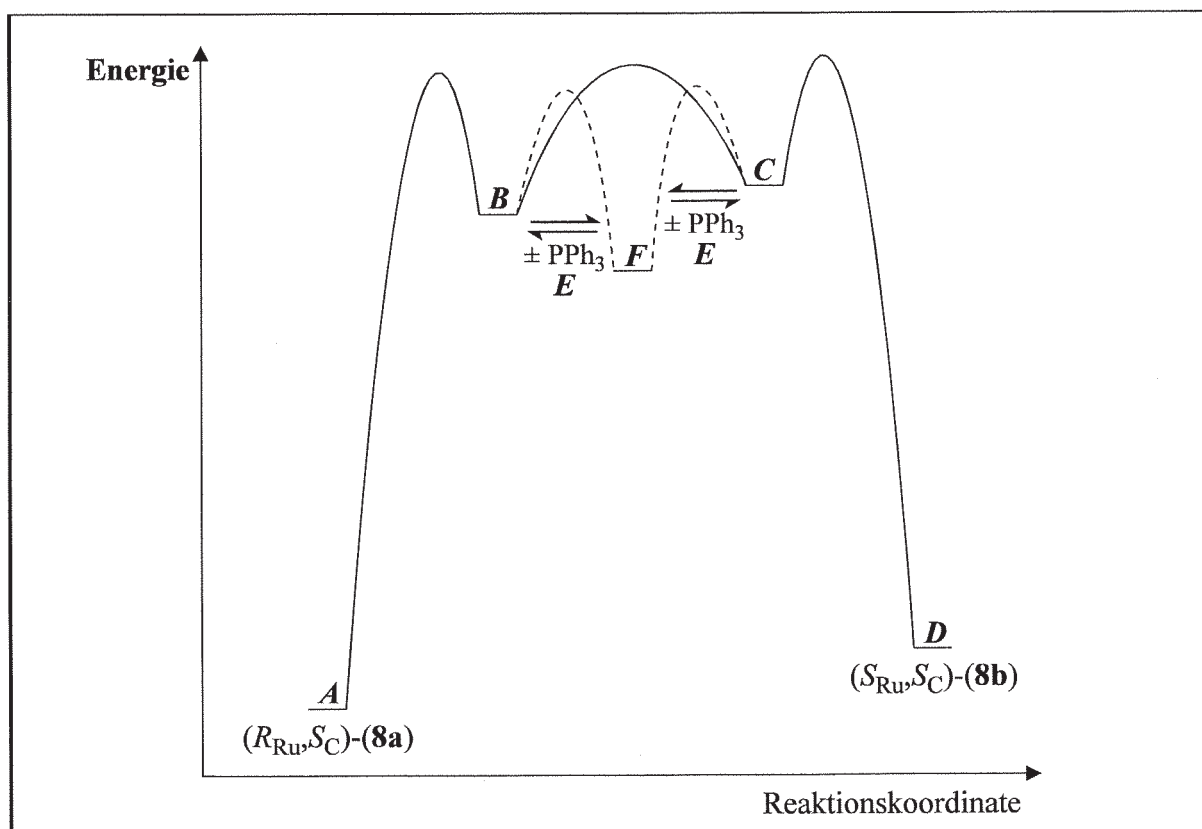


Abb. 27. Qualitatives Energieniveauschema für die Epimerisierung von **(8a)** bzw. **(8b)** mit und ohne Triphenylphosphan-Zusatz. — Epimerisierung ohne Phosphanzusatz, --- Epimerisierung mit Phosphanzusatz über die neue Zwischenstufe **F**.

Erstaunlicherweise zeigte sich bei einer in entsprechender Weise durchgeführten Messung mit (S_{Ru}, S_C) -**(8b)** in $[D_6]$ Aceton unter Zusatz eines fünffachen Überschusses an Triphenylphosphan kein vergleichbarer Effekt. Hier wurde in sehr guter Übereinstimmung dieselbe Geschwindigkeitskonstante wie ohne Phosphanzusatz erhalten [$T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c(\mathbf{8b}) = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $k = (4.62 \pm 0.02) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$; vgl. Tab. 4, zweite und fünfte Zeile]. Unter der Voraussetzung, daß auch in Aceton ein Mechanismus mit Chelatringöffnung vorliegt, läßt dies darauf schließen, daß die Solvensmoleküle hier erfolgreich mit dem zugesetzten Phosphan um die freie Koordinationsstelle konkurrieren. Die Bildung der Zwischenstufe **F** und damit eine Beschleunigung der Epimerisierung wird dadurch verhindert. Stabile $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)$ -Ruthenium(II)-Solvatkomplexe mit Aceton als Ligand sind bereits bekannt [59b, 60]. Eine andere Erklärung für das Fehlen einer Beschleunigung der Epimerisierung bei Phosphanzusatz in Aceton wäre ein Wechsel des Reaktionsmechanismus. Bei einer schnellen Inversion der chi-

ralen, ungesättigten Zwischenstufen im Reaktionsmechanismus D) mit Phosphandissoziation als Primärschritt läßt ein Zusatz an Triphenylphosphan die Reaktionsgeschwindigkeit gleichfalls unbeeinflußt. Für das Vorliegen eines solchen Mechanismus in $[D_6]$ Aceton wurden später weitere Hinweise gefunden.

2.4.3.4 Bestimmung der Aktivierungsparameter der Epimerisierung von **(8a)** in $CDCl_3$

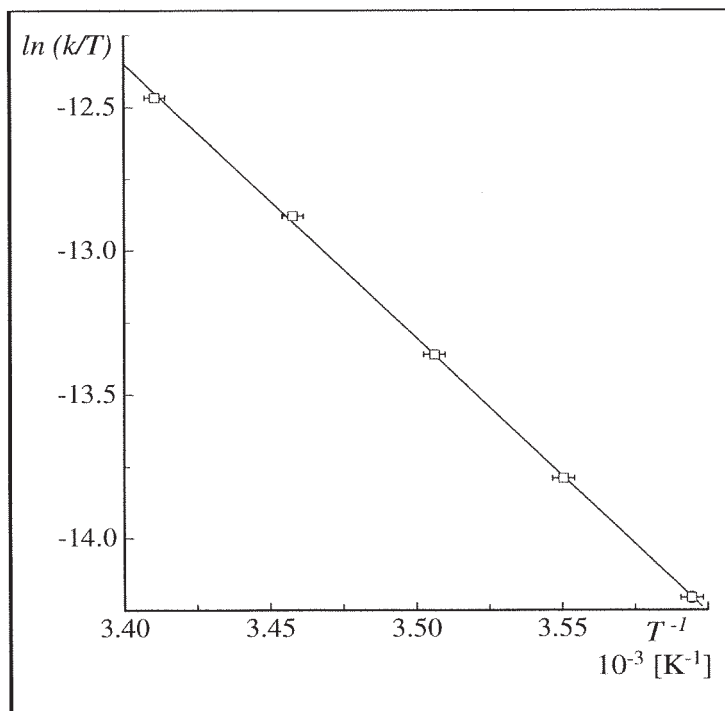
Die Verknüpfung der Eyring'schen Theorie des aktivierten Komplexes mit der klassischen Thermodynamik ermöglicht anhand von Gleichung (VI) und der Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten k über einen möglichst großen Temperaturbereich die Ermittlung der molaren Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und der molaren Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger [90, 91b, 93, 94, 95a].

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right) = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln\left(\frac{k_B}{h}\right) \quad (\text{VI})$$

Im allgemeinen weisen dissoziative, metallorganische Reaktionen hohe, positive Aktivierungsentropien [125f, 132a, 132b, 132d, 140-142] auf, da im Übergangszustand bei relativ weit fortgeschrittenem Bindungsbruch eine Zunahme von Translations- und Rotationsfreiheitsgraden zu verzeichnen ist. Assoziative Reaktionen dagegen ergeben meist stark negative ΔS^\ddagger -Werte [125f, 141], während für intramolekulare Reaktionen in der Regel, je nach der Struktur des Übergangszustands, kleinere positive oder negative Aktivierungsentropien bestimmt wurden.

Als Kriterium für eine eindeutige Zuordnung von assoziativen oder dissoziativen Reaktionsmechanismen wird ein positiver bzw. negativer Wert für die Aktivierungsentropie von im Betrag ca. $40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ angesehen [125f, 141]. Auf dieser Basis sind daher zusätzliche Hinweise über den Charakter einer Reaktion erhältlich. Vor allem bei Verwendung polarer, aprotischer Lösemittel und Betrachtung von Reaktionen ionischer Komponenten können Solvenseffekte aufgrund der möglichen Organisation von Solvenskäfigen um den Übergangszustand oder um die Zwischenstufen auf-

treten. Deshalb ist eine äußerst vorsichtige Interpretation von Aktivierungsparametern bei der Charakterisierung eines Mechanismus dringend geboten [125c, 141]. Die mögliche Koordination von Solvensmolekülen in einer Zwischenstufe sollte dabei einen noch größeren Effekt auf die Aktivierungsentropie haben als reine Solvationsphänomene.



Zur Ermittlung der Aktivierungsparameter der Epimerisierung von (R_{Ru}, S_C) -**(8a)** wurden die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktion bei fünf verschiedenen Temperaturen im Bereich von 5–20°C bestimmt. In Abbildung 28 ist die anhand der ermittelten Daten erfolgte Auftragung nach Gleichung (VI) dargestellt. Die experimentellen und die daraus berechneten Daten sind in Tabelle 6 angegeben. Die Berechnung der Fehler erfolgte wie im Anhang I aufgeführt.

Abb. 28. Eyring-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsentropie für die Epimerisierung von **(8a)** in $CDCl_3$. Korrelationskoeffizient $r = 0.9998$.

$T \text{ [}^\circ\text{C]}$	20.0 ± 0.3	16.0 ± 0.3	12.0 ± 0.3	8.5 ± 0.3	5.0 ± 0.3
$k \cdot 10^4 \text{ [s}^{-1}\text{]}$	11.3 ± 0.1	7.83 ± 0.08	4.49 ± 0.04	2.89 ± 0.04	1.88 ± 0.02
$\tau_{1/2} \text{ [min]}$	10.2 ± 0.1	15.7 ± 0.2	25.7 ± 0.3	40.1 ± 0.5	61.4 ± 0.5
$\Delta G_T^\ddagger \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$	88.3 ± 0.1	88.1 ± 0.1	88.0 ± 0.1	87.9 ± 0.1	87.8 ± 0.1
$[A_\infty] \text{ [%]}$	95.3 ± 0.1	95.6 ± 0.1	95.8 ± 0.1	96.4 ± 0.1	96.5 ± 0.1

Tab. 6. Kinetische Daten der Epimerisierung von **(8a)** in $CDCl_3$ bei variabler Temperatur [$c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$].

Die Bestimmung des Fehlers der Aktivierungsentropie geschieht aufgrund der relativ wenigen Meßpunkte und des vergleichsweise kleinen Temperaturfensters nicht über Regressionsmethoden, sondern nach dem Größtfehlerverfahren durch Heranziehung der Extremgeradensteigungen (für Aktivierungsentropiebestimmungen sind Regressionsverfahren nur bei weit größeren Temperaturbereichen und damit verbunden erheblich mehr Meßpunkten plausibel). Der so bestimmte Wert für die Aktivierungsentropie liegt mit $\Delta S^\ddagger = -(32 \pm 15) \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [$\Delta H^\ddagger = (79 \pm 4) \text{ kJ mol}^{-1}$] nicht unterhalb der bereits erwähnten Grenze von $-40 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, weshalb die Zuweisung eines Mechanismus anhand allein dieses Kriteriums mit Vorsicht zu betrachten ist. Berücksichtigt man jedoch die bisherigen Ergebnisse, so kann dieser negative Wert durchaus als ein weiteres Indiz für einen intramolekularen Mechanismus gewertet werden. Prozesse wie die Mechanismen A) (Pseudorotation), B) (Chelatringöffnung) und C) (Wechsel der Haptizität des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden) weisen im Regelfall negative Aktivierungsentropien auf, die im Bereich des experimentell bestimmten Wertes liegen [40, 126a]. Ein intermolekularer, dissoziativer Mechanismus würde im Betrag weitaus höhere, positive Werte von bis zu $100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ [89, 132a-c, 140, 142] ergeben, die selbst starke Solvata-tionseffekte nicht bis zu dem hier erhaltenen Wert absenken sollten. Dagegen ist für Mechanismen mit einem assoziativen Primärschritt, hier durch Angriff eines Solvensmoleküls, meist mit erheblich größeren, negativen Werten zu rechnen [141]. Somit kommt zu den bisherigen Anhaltspunkten, die für einen Mechanismus B) mit Öffnung des Chelatrings im Primärschritt sprechen, eine weiterer hinzu. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Aktivierungsentropie der Epimerisierung von (**8a**) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nicht bestimmt.

2.4.3.5 Kinetik und Computersimulation der Austauschreaktion von Triphenylphosphan gegen Tri(*p*-tolyl)phosphan

Um weitere Informationen über den Charakter der Epimerisierungsreaktion von (**8a**) bzw. (**8b**) zu erhalten, wurde die Möglichkeit eines Phosphanaustauschs in Lösung untersucht. Als in Lösung anzubietendes Triarylphosphan wurde Tri(*p*-tolyl)phosphan

gewählt. Dieses Phosphan ist nach dem Konzept der Kegelwinkel [102] wohl ähnlich raumerfüllend hinsichtlich einer Bindung an das Komplexfragment $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]^+$ wie Triphenylphosphan. Um zu klären, ob ausgewählte NMR-Signale für eine qualitative oder besser noch quantitative Detektion ausreichend getrennt sind, wurde zunächst das Diastereomeregemisch (**9a,b**) des zu erwartenden Austauschproduktes in Analogie zum Edukt (**8a,b**) synthetisiert. Anhand von NMR-spektroskopischen Vorversuchen konnte gezeigt werden, daß in CDCl_3 die ^1H - und die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie als Methoden zur quantitativen Analyse von (**9a,b**) neben (**8a,b**) geeignet sind, während in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nur die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie eine für die getrennte Integration genügend große Signalseparation gewährleistet. Es sei noch angemerkt, daß die Verbindung (**9a**) dieselben Verbreiterungen in den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Tiefemperatur-NMR-Spektren für die Atomkerne des Phosphanliganden zeigt, wie dies bereits für (**8a**) diskutiert wurde [Diastereomerenverhältnis ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**9a**):($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**9b**) im Gleichgewicht 93:7 in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 21°C; 96.7:3.3 in CDCl_3 , 12°C].

Mit (**8a**) als Edukt belegten erste, ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen in CDCl_3 unter Zusatz eines fünffachen Überschusses an Tri(*p*-tolyl)phosphan mit einem einzigen Probenröhrchen das Vorliegen eines Austauschprozesses [53]. Die Beobachtung der Austauschreaktion unter denselben Bedingungen wie die reine Epimerisierung von (**8a**) bei $(12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ erfolgte jedoch aufgrund des erheblichen Zeitbedarfs nicht bis zum Gleichgewicht. Dies führte, wie sich später zeigen sollte, wegen der somit möglichen Auswertung nach erster Ordnung irrtümlich zur Annahme eines intermolekularen Prozesses mit Dissoziation von Triphenylphosphan als geschwindigkeitsbestimmendem Primärschritt [53].

Für eine zweite Messung bis zum Gleichgewicht wurde bei einer Temperatur von ca. -35°C eine Stammlösung derselben Konzentration an (**8a**) wie bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung sowie der fünffachen Konzentration an Tri(*p*-tolyl)phosphan in CDCl_3 bereitet. Insgesamt 19 Proben dieser Lösung wurden unter Kühlung in NMR-Röhrchen gefüllt. Von diesen Proben wurde die erste definierte, von 40 bis zu 60 Minuten ansteigende Zeitintervalle bei $(12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ thermostatisiert und nach dem Abschrecken ^1H -NMR-spektroskopisch bei einer Pro-

benraumtemperatur von -35°C vermessen. Bei der Meßtemperatur kam die Reaktion definitiv zum Erliegen. Die restlichen Proben wurden für zunehmend längere Zeitspannen im Thermostatenbad belassen und nach Entnahme bis zur eigentlichen Messung in flüssigem Stickstoff aufbewahrt (zur Probenvorbereitung siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.3.2). Anhand der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden konnten die Diastereomeren (**8a**), (**9a**) und (**9b**) getrennt identifiziert und über die Integration der Signale quantitativ erfaßt werden. Einige ausgewählte Teilspektren vom Beginn bis zum Ende der Reaktion sind zur Verdeutlichung in Abbildung 29 gezeigt. Als Referenz für die Skalierung der Spektren in y-Richtung diente die Höhe des TMS-Signals.

Deutlich zu erkennen ist, daß zu keinem Zeitpunkt der Austauschreaktion das thermodynamisch instabilere Epimere ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**8b**) zum eingesetzten Diastereomeren ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**8a**) detektierbar ist. Dies bedeutet, daß jedes komplexe Kation von (**8a**) vor der eigentlichen Epimerisierung zu (**8b**) von freiem Tri(*p*-tolyl)phosphan abgefangen wird. Zu Beginn der Reaktion erfolgt die Bildung von ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**9a**) und ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**9b**) nahezu im Verhältnis von 1:1. Die Diastereomeren (**9a,b**) sind thermodynamisch stabiler als das Diastereomerenpaar des Edukts, da selbst im Gleichgewicht kein (**8b**) nachzuweisen ist und auch (**8a**) nur noch in weit geringerem Maße als dem zu erwartenden, statistischen Verhältnis von (**8a,b**):(**9a,b**) = 1:5 vorliegt. Der Austauschgrad ist mit 96.4% demzufolge nahezu quantitativ und nur mit einer größeren Stabilität der Phosphor-Ruthenium-Bindung in den Diastereomeren (**9a,b**) erklärbar. Da sterische Unterschiede im Vergleich zu Triphenylphosphan kaum vorliegen, muß die Ursache hierfür in der aufgrund des positiven, induktiven Effekts der drei Methylsubstituenten größeren σ -Donorfähigkeit von Tri(*p*-tolyl)phosphan liegen [102, 142].

Für hohe Umsätze zeigte sich eine deutliche Abweichung von der für eine Reaktion erster Ordnung zu fordernden Linearität, da nunmehr freies Triphenylphosphan mit dem zugesetzten, substituierten Phosphan konkurriert. Somit ist erwiesen, daß die Reaktion prinzipiell höherer Ordnung ist und nur zu Beginn bei einem Überschuß an zugesetztem Phosphan die Bedingungen für eine Reaktion pseudo-erster Ordnung erfüllt sind.

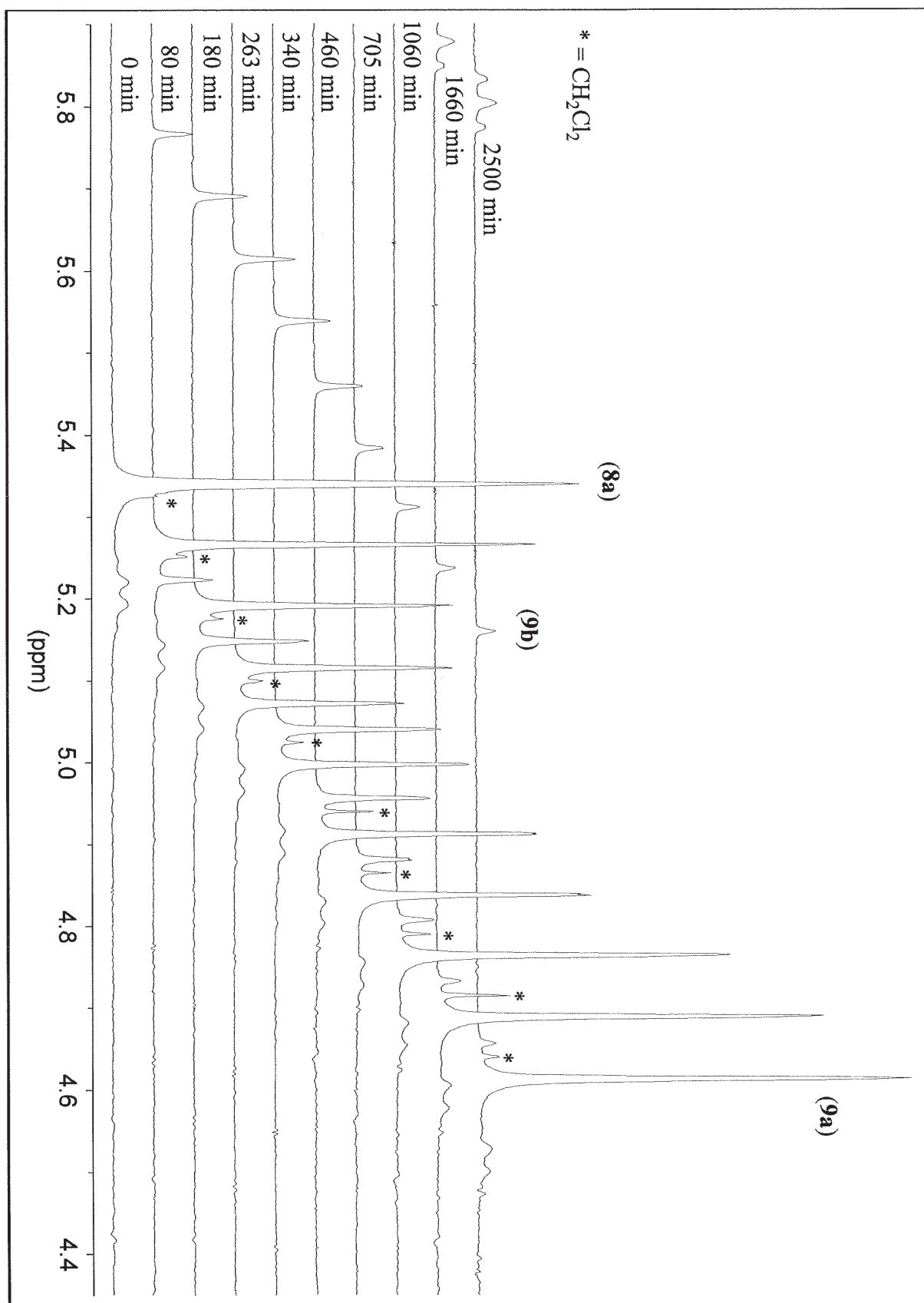
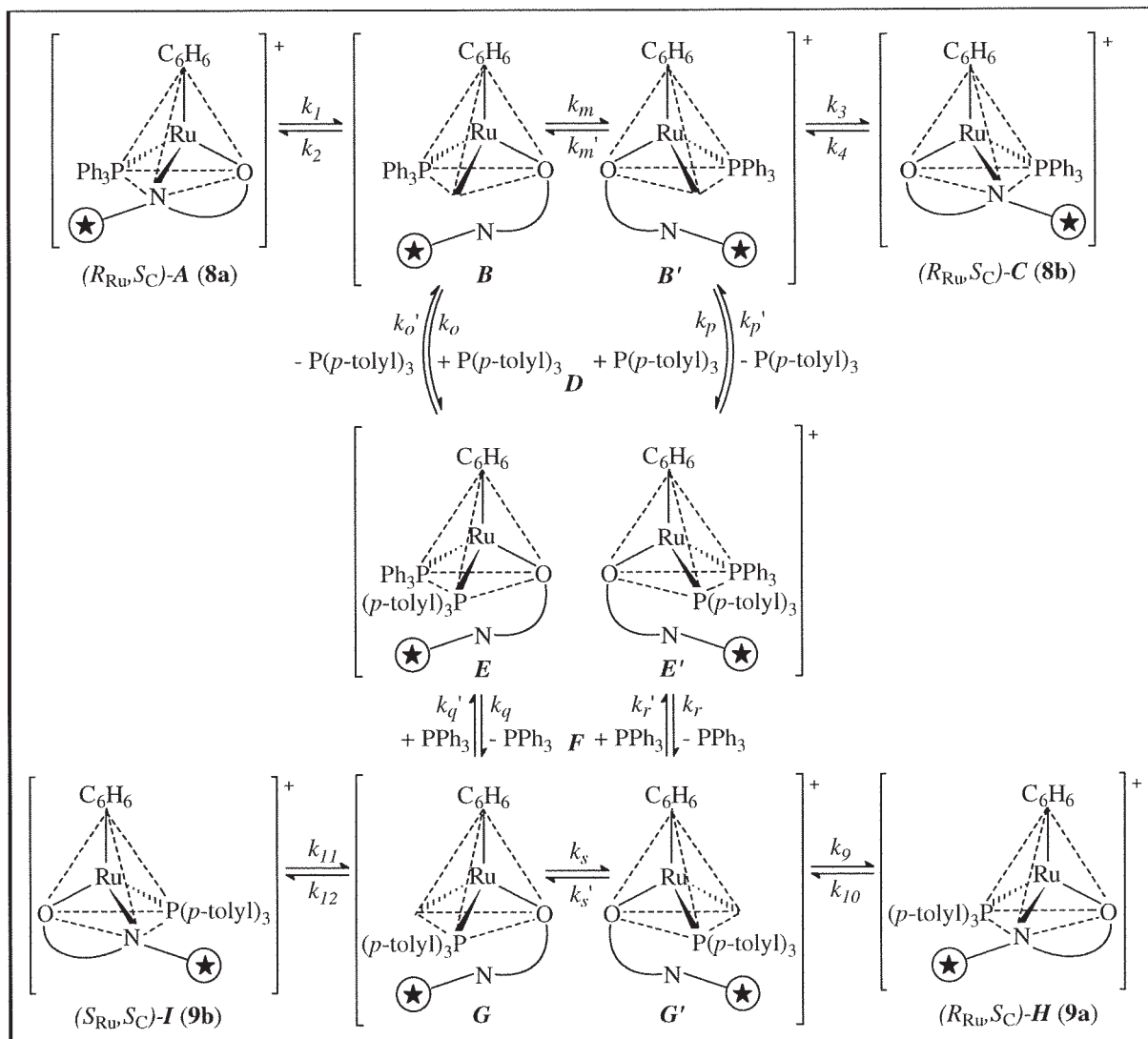


Abb. 29. $^1\text{H-NMR}$ -Teilspektren des Phosphanaustauschs an (8a) mit $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ [$c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2}$ bzw. $(5.81 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ bei $(12 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, offset = 0.075 ppm].

Die bisher aus der Verfolgung der Austauschreaktion gewonnenen Erkenntnisse bieten noch keine Möglichkeit, definitiv zwischen den Reaktionsmechanismen B) mit Chelatringöffnung und D) mit Dissoziation des Phosphans bei der Epimerisierung zu unterscheiden. Deshalb wurden die Zeitabhängigkeiten der Konzentrationen aller beteiligten Spezies mit Hilfe des Programms SIMFIT (Version 1.0 α) untersucht [143, 144]. Die Anteile der freien Phosphane wurden dabei aufgrund mangelnder Auflösung der entsprechenden $^1\text{H-NMR}$ -Signale über die Massenbilanz bestimmt. Mit diesem Programm können experimentelle Konzentration-Zeit-Verläufe nach beliebigen Reaktionsmodellen kinetisch ausgewertet werden. Dabei wurde erwartet, daß für die beiden zur Diskussion stehenden Mechanismen eine unterschiedlich gute Übereinstimmung der nach einer Optimierung simulierten Konzentration-Zeit-Verläufe mit den Meßdaten zu verzeichnen sein sollte. Das Programm übersetzt die eingegebenen Reaktionsgleichungen in das zugehörige Differentialgleichungssystem und dessen Ableitung nach den Konzentrationen (Jacobi-Matrix). Die Integration kann wahlweise nach einem Runge-Kutta- oder aber einem modifizierten Gear-Algorithmus [144, 145] erfolgen, und für die nichtlineare Optimierung (Kurvenanpassung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate) stehen der Simplex- und der Newton-Raphson-Algorithmus [144, 145] zur Verfügung. Als Ausgabedaten werden die berechneten Kurven, deren Kovarianzen und die Geschwindigkeitskonstanten sowie deren Fehler erhalten [143, 144]. Ähnliche Simulationsprogramme wurden erfolgreich zur Bestätigung und Untersuchung von prognostizierten Reaktionsmechanismen verwendet [146].

Als Eingabeparameter fungieren in dem hier untersuchten Fall neben dem Reaktionsmodell die prozentualen Anteile aller beteiligten Spezies sowie ein multiplikativer Faktor zu deren programminternen Umrechnung in das Konzentrationsmaß Molarität. Bei der Ermittlung dieses Faktors wurde die Korrektur der Konzentrationen über die tabellierten Temperaturabhängigkeiten der Dichte für die verwendeten Solventien [138] auf die jeweilige Thermostatisierungstemperatur berücksichtigt. Für die Simulation der Austauschreaktion war die Entwicklung chemisch sinnvoller Abwandlungen der in Kapitel 2.4.3.1 und 2.4.3.3 vorgestellten Mechanismen der Epimerisationsreaktion auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse notwendig. In Schema 27 ist ein von B2)

(Kapitel 2.4.3.3) abgeleiteter Mechanismus B3) dargelegt. Vernachlässigt bei der Ableitung des Mechanismus B3) wurde die Möglichkeit der Existenz von Übergangszuständen oder Zwischenstufen mit quasi-planarer (oder trigonal bipyramidaler) Koordinationsgeometrie.



Schema 27. Ein möglicher Mechanismus B3) des Phosphanaustauschs mit Chelatringöffnung als Primärschritt [\odot] = (S)-1-Phenylethylrest].

Ebenfalls unberücksichtigt blieb die bei der Epimerisierung von (8a) unter Triphenylphosphan-Zusatz angenommene Bildung einer achiralen Zwischenstufe mit zwei koordinierten Triphenylphosphan-Liganden [Mechanismus B2), Kapitel 2.4.3.3]. Die entsprechenden, diastereomeren Addukte E und E' mit zwei verschiedenen Phosphanliganden sollten wegen des Überschusses an Tri(*p*-tolyl)phosphan und der höheren thermodynamischen Stabilität der Austauschprodukte $H = (9a)$ und $I = (9b)$ bevorzugt

entstehen. Die auch bei hohen Umsätzen fehlende Präsenz des Diastereomeren (**8b**) spricht für die Zulässigkeit dieser Annahme. In Abbildung 30 ist ein qualitatives Energieniveauschema für die Austauschreaktion unter Berücksichtigung der erläuterten Annahmen dargestellt.

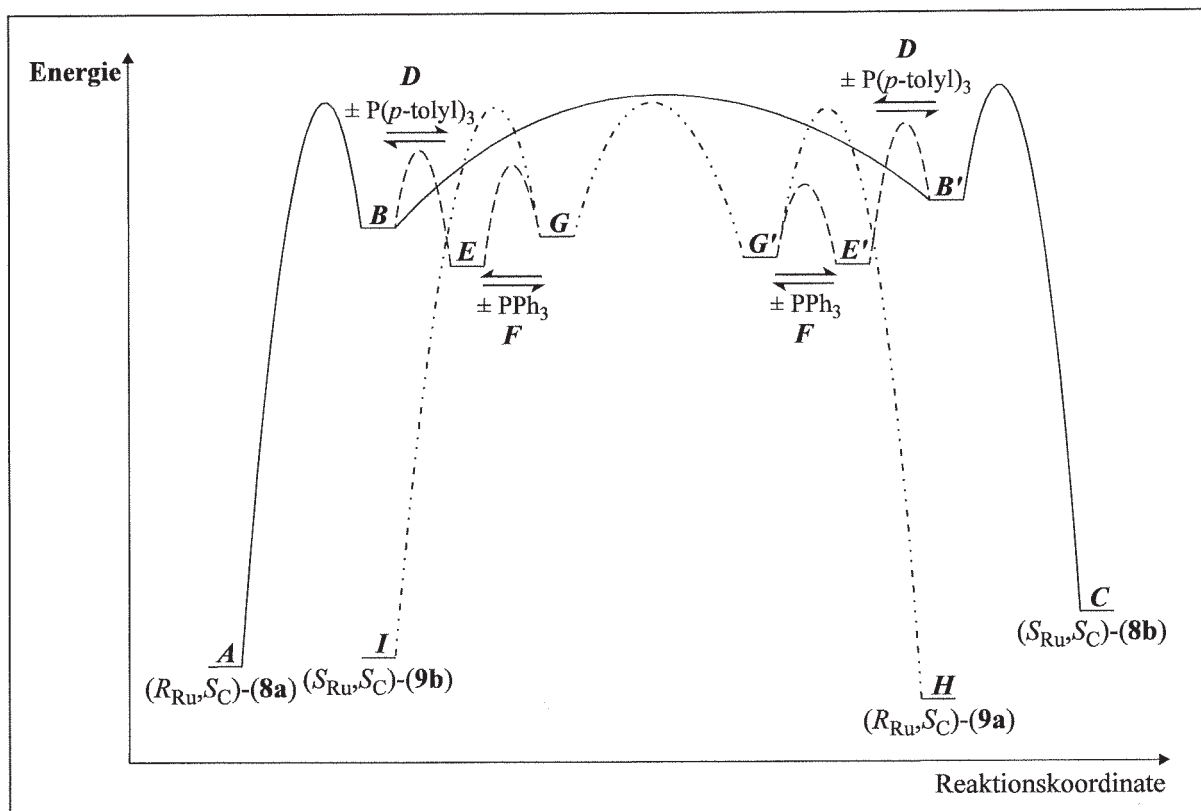
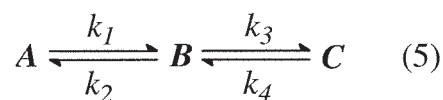
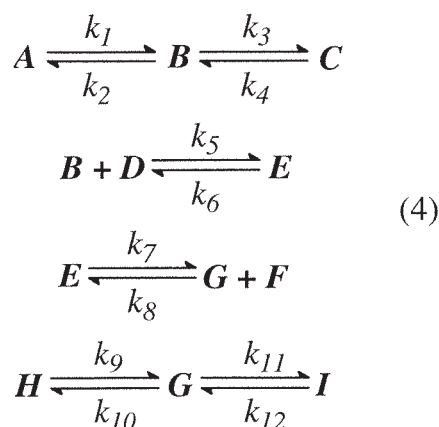


Abb. 30. Qualitatives Energieniveauschema für den Phosphaustausch bei einem Mechanismus B3) mit Chelatringöffnung als Primärschritt. — Diastereomergleichgewicht (**8a**) \rightleftharpoons (**8b**), - - - Koordination bzw. Dissoziation von $P(p\text{-tolyl})_3$ und PPh_3 an die chiralen Zwischenstufen mit geöffnetem Chelating, - - · - - Diastereomergleichgewicht (**9a**) \rightleftharpoons (**9b**).

Das Programm SIMFIT kann in der Version 1.0 α im Verlauf einer Simulation nur maximal zwölf unabhängige Geschwindigkeitskonstanten optimieren. Deshalb mußte für die Eingabe eines Reaktionsmodells der Mechanismus B3) mit den folgenden Annahmen vereinfacht werden. Die chiralen, ungesättigten Zwischenstufen **B** und **B'** sowie **G** und **G'** mit labilen Konfigurationen liegen in nicht meßbar kleinen Konzentrationen vor, und die beiden diastereomeren Zwischenstufen **E** und **E'** mit zwei verschiedenen Phosphanliganden befinden sich in einem schnellen Gleichgewicht mit **B** und **B'** sowie **G** und **G'**. Die diastereomeren Zwischenstufen **E** und **E'** wurden zu einer Zwischen-

stufe **E** zusammengefaßt. Die chiralen, ungesättigten Zwischenstufen **B** und **B'** bzw. **G** und **G'** der beiden Epimerisierungsgleichgewichte wurden ebenfalls als je eine Zwischenstufe **B** bzw. **G** betrachtet. Zusätzliche Gleichgewichte über möglicherweise in geringer Konzentration vorliegende Zwischenstufen mit zwei gleichen Phosphanliganden, die zur Epimerisierung beitragen [vgl. Kapitel 4.2.3.3, Mechanismus B2)], wurden in die Optimierung der Geschwindigkeitskonstanten für die Epimerisierungsreaktionen verlagert. Mit diesen Annahmen ist das folgende Reaktionsmodell (4) ein vereinfachter Eingabemechanismus für das Simulationsprogramm.



Um die Rigidität des resultierenden Systems von Differentialgleichungen weiter zu erhöhen, und so zum einen die Rechenzeit und zum anderen die Wahrscheinlichkeit einer Optimierung zu einem nur relativen und damit weniger sinnvollen Minimum [145] zu mindern, wurde die Epimerisierungsreaktion von (8a) unter Beibehaltung der erläuterten Vereinfachungen nach dem Reaktionsmodell (5) simuliert (Abb. 31). Als Ergebnis wurden die optimierten Geschwindigkeitskonstanten k_1 - k_4 erhalten, die dann als Eingabedaten während der Simulation der Austauschreaktion nach dem Reaktionsmodell (4) konstant gehalten werden konnten.

Ferner mußten für eine erste Programmausführung Schätzwerte für die zu optimierenden Geschwindigkeitskonstanten eingegeben werden. Nach einem ersten, abgeschlossenen Minimierungszyklus wurden die optimierten Daten für eine erneute Berechnung wieder als Eingabeparameter benutzt. Diese Prozedur wurde solange wiederholt, bis keine Verbesserung, sowohl der graphischen Übereinstimmung des Fits mit den Meßwerten als auch der Fehler der Geschwindigkeitskonstanten, mehr erreichbar war.

Bei der Anwendung von Simulationsverfahren besteht zu keinem Zeitpunkt eine uneingeschränkte Gewißheit, ob tatsächlich das absolute Minimum erreicht ist [145]. Die

Lage des Minimums, welches zuerst erreicht wird, ist darüber hinaus abhängig von den Schätzwerten [145]. Aus diesen Gründen wurden die geschätzten Geschwindigkeitskonstanten über einen weiten Bereich variiert [145].

In Abbildung 31 ist das Ergebnis der Simulation der Epimerisierungsreaktion von **(8a)** nach dem Reaktionsmodell (5) graphisch dargestellt; die Werte der optimierten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die aus der Simulation der Epimerisierungsreaktion nach dem Reaktionsmodell (6) erhaltenen Daten sind gleichfalls in Tabelle 7 aufgelistet. Dieses Modell wurde aus dem Mechanismus D) mit Phosphandissoziation abgeleitet, wobei die chiralen Zwischenstufen wieder als eine Zwischenstufe **B** betrachtet wurden [vgl. Kapitel 2.4.3.1, in (6) ist $A = \text{(8a)}$, $C = \text{PPh}_3$, $D = \text{(8b)}$]. Eine graphische

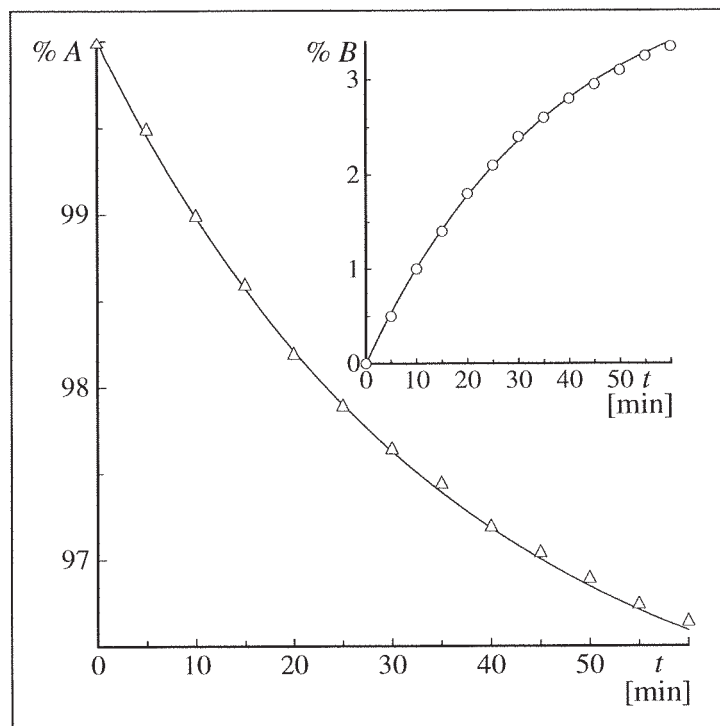
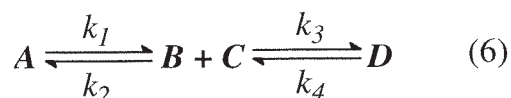


Abb. 31. Konzentrationsverlauf der Epimerisierung von **(8a)** (Δ), \circ (**(8b)**), — : Simulation [CDCl_3 , $T = (12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$].



Auftragung unterscheidet sich optisch in ihrer Güte nicht von der durch eine Optimierung der Simulation nach dem Reaktionsmodell (5) angepaßten Funktion (Abb. 31).

Wie aus den in Tabelle 7 aufgeführten Daten deutlich wird, sind beide Reaktionsmodelle (5) und (6) für die Mechanismen B) und D) auf die Epimerisierungsreaktion von **(8a)** in CDCl_3 gut anwendbar. Die Größenordnung der optimierten Geschwindigkeitskonstanten ist realistisch [125a, 126a, 126b]. Darüber hinaus wird bestätigt, daß in beiden Fällen der Bruch einer koordinativen Bindung den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (k_1 bzw. k_4) darstellt.

Reaktionsmodell	(5)	(6)
k_1 [s ⁻¹]	$(1.480 \pm 0.009) \cdot 10^{-4}$	$(3.370 \pm 0.001) \cdot 10^{-5}$
k_2 [s ⁻¹] bzw. [mol ⁻¹ s ⁻¹]	$(3.130 \pm 0.002) \cdot 10^{-1}$	$(2.36 \pm 0.20) \cdot 10^4$
k_3 [s ⁻¹] bzw. [mol ⁻¹ s ⁻¹]	$(4.640 \pm 0.002) \cdot 10^{-2}$	$(3.24 \pm 0.22) \cdot 10^4$
k_4 [s ⁻¹]	$(5.040 \pm 0.004) \cdot 10^{-4}$	$(1.08 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}$
Abweichung (Covarianz) [%]	0.050	0.046

Tab. 7. Ergebnisse der Simulation der Epimerisierungsreaktion von (8a) nach den Reaktionsmodellen (5) [Mechanismus B), Chelatringöffnung] und (6) [Mechanismus D), Phosphandissoziation] [CDCl₃, T = (12.0 ± 0.3)°C, c (8a) = (1.16 ± 0.02) · 10⁻² mol l⁻¹].

Aus dem Mechanismus D) der Epimerisierungsreaktion mit einer Phosphandissoziation als geschwindigkeitsbestimmendem Primärschritt wurde der in Schema 28 dargestellte Mechanismus D2) der Austauschreaktion abgeleitet. In Abbildung 32 ist ein qualitatives Energieniveauschema für diesen Mechanismus dargestellt.

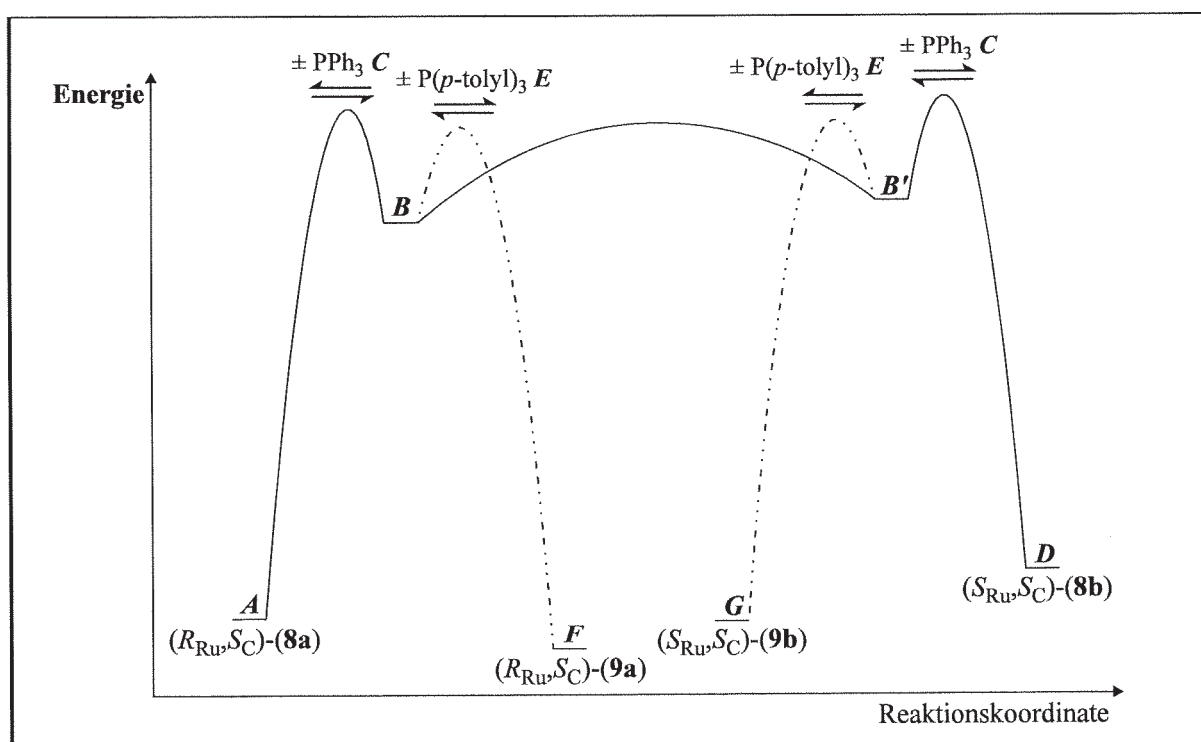
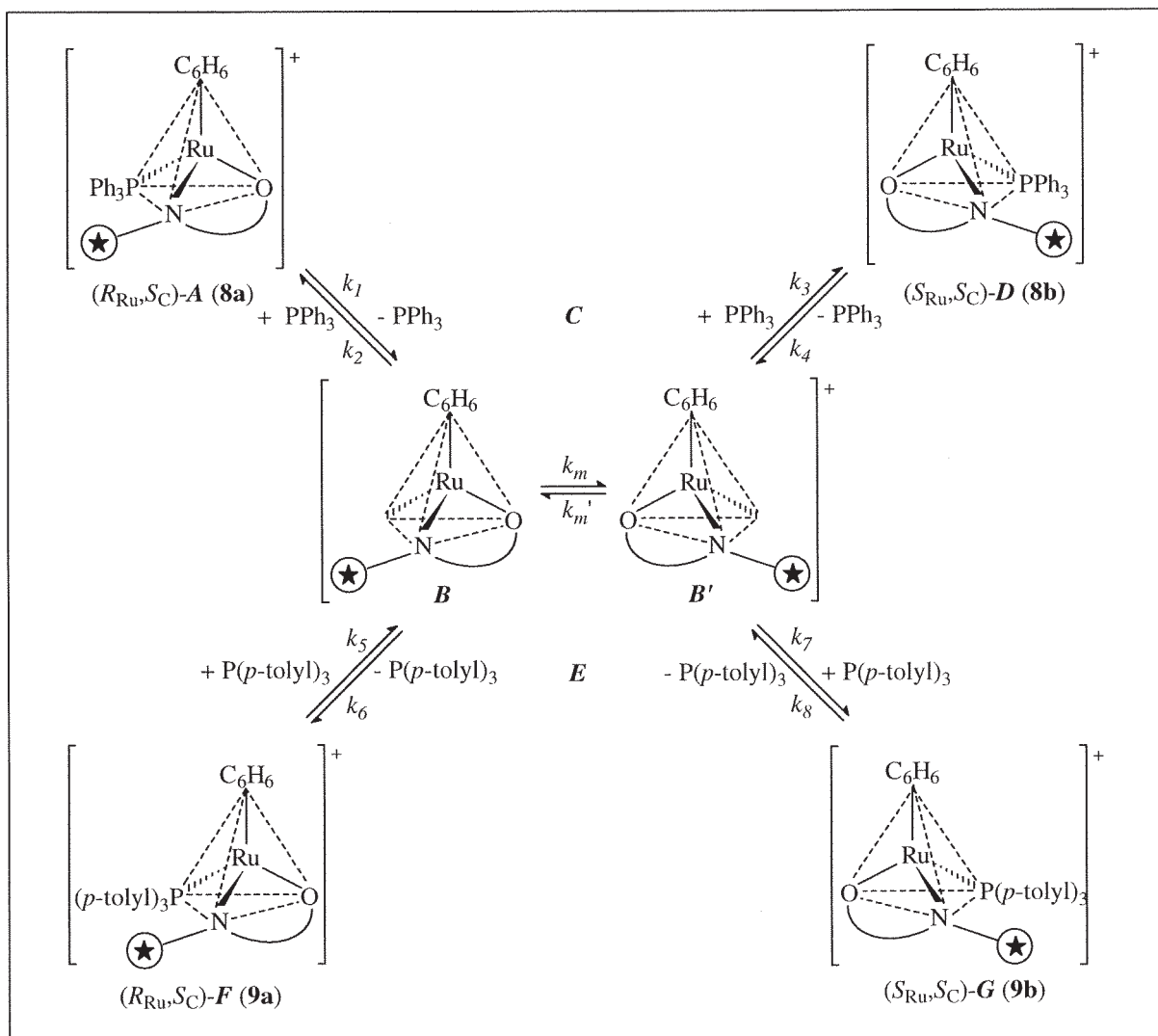
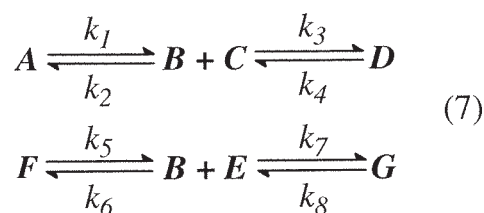


Abb. 32. Qualitatives Energieniveauschema für den Phosphanaustausch bei einem Mechanismus D2) mit Phosphandissoziation als Primärschritt. — Koordination bzw. Dissoziation von PPh₃, - - - Koordination bzw. Dissoziation von P(p-tolyl)₃.



Schema 28. Ein möglicher Mechanismus D2) des Phosphanaustauschs mit Dissoziation der Phosphanliganden als Primärschritt [\star] = (S)-1-Phenylethylrest].

Der Mechanismus D2) wurde auf dieselbe Weise behandelt wie für den Mechanismus B3) mit Chelatringöffnung beschrieben. Wieder wurde die mögliche Existenz einer Zwischenstufe oder eines Übergangszustandes mit quasi-planarer Koordinationsgeometrie vernachlässigt. Die chiralen Zwischenstufen **B** und **B'** wurden wieder als eine Zwischenstufe **B** behandelt. Weitere vereinfachende Annahmen zur Formulierung des Reaktionsmodells (7) für die Simulation der Austauschkinetik nach diesem Mechanismus waren nicht erforderlich.



Wie erwartet, wird die Güte der Übereinstimmung der simulierten Konzentration-Zeit-Abhängigkeiten mit den Meßdaten entscheidend durch den Charakter der Rückreaktionen der Zwischenstufen beeinflusst [intramolekular für B3) und intermolekular für D2)]. Die experimentellen Konzentration-Zeit-Verläufe waren deutlich besser mit dem Reaktionsmodell (4) für den Mechanismus B3) zu simulieren als mit dem Reaktionsmodell (7) für den Mechanismus D2) (Abb. 33, 34). Die Bildung des thermodynamisch instabileren Austauschprodukts (**9b**) erfolgt zu Beginn der Reaktion kinetisch kontrolliert (Abb. 33). Mit zunehmender Reaktionsdauer invertiert dessen Metallkonfiguration, und es bildet sich (**9a**). Die Simulation der Reaktion nach dem Reaktionsmodell (4) ergab für die Konzentration des nicht detektierbaren Diastereomeren (**8b**) über die gesamte Meßdauer hinweg den Wert Null. Für das Reaktionsmodell (7) des Mechanismus D2) wurde dagegen eine durchschnittliche Konzentration von 10^{-10} mol l⁻¹ erhalten, die natürlich mit NMR-Methoden ebenfalls nicht meßbar ist.

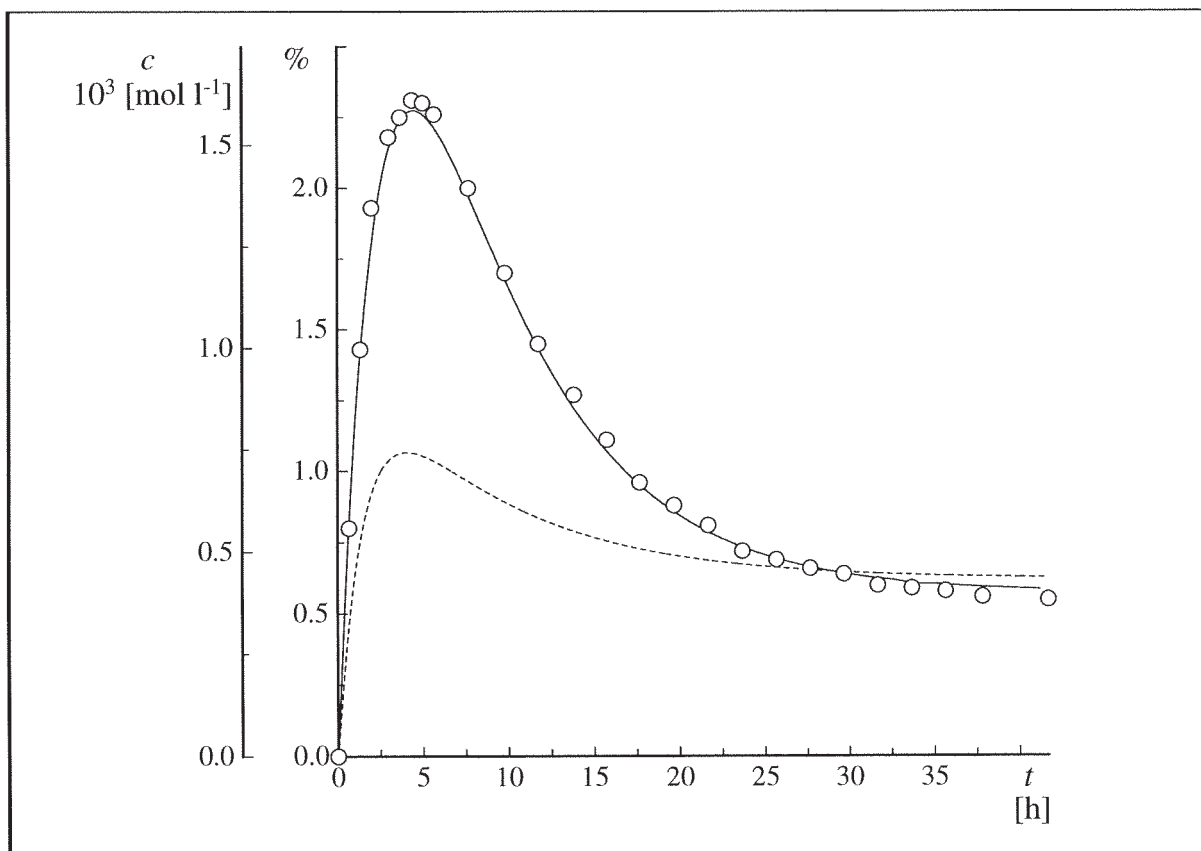


Abb. 33. Simulation der Phosphanaustauschreaktion mit (**8a**) in CDCl_3 [$T = (12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c(\mathbf{8a}) = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $c \text{ P}(p\text{-tolyl})_3 = (5.81 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\circ = (\mathbf{9b})$]. Reaktionsmodelle: — (4), Mechanismus B3); ----- (7), Mechanismus D2).

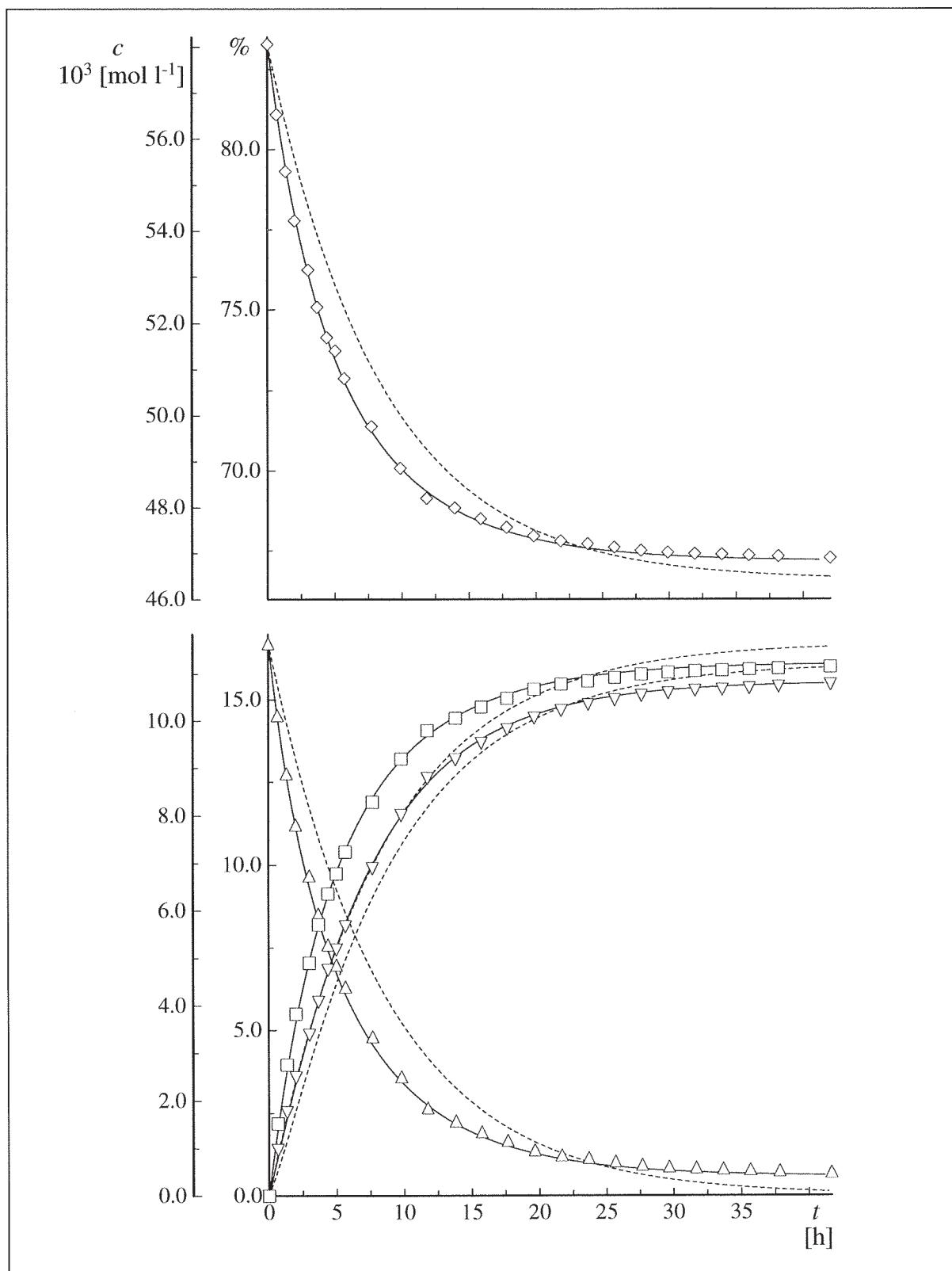


Abb. 34. Simulation der Phosphanaustauschreaktion mit (8a) in CDCl_3 [$T = (12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c(8a) = (1.16 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $c \text{P}(p\text{-tolyl})_3 = (5.81 \pm 0.03) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\diamond = \text{P}(p\text{-tolyl})_3$, $\triangle = (8a)$, $\square = \text{PPh}_3$, $\nabla = (9a)$]. Reaktionsmodelle: — (4), Mechanismus B3), - - - - (7), Mechanismus D2).

In Tabelle 8 sind die durch Optimierung der Simulationen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_5 - k_{12} bzw. k_5 - k_8 für beide Reaktionsmechanismen aufgeführt; die Geschwindigkeitskonstanten k_1 - k_4 sind bereits in Tabelle 7 angegeben.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_8 des Reaktionsmodells (4) repräsentieren für den Mechanismus B3) die Bildung der chiralen, mit zwei verschiedenen Phosphanliganden koordinierten Zwischenstufen **E** (Schema 27: k_o/k_p und k_q/k_r). Sie sind im Rahmen ihrer Fehler gleich groß. Dies trifft auch auf k_6 und k_7 (Schema 27: k_o'/k_p' und k_q'/k_r') zu, welche für den Zerfall der Zwischenstufe **E** stehen und um zwei bis drei Zehnerpotenzen größer sind.

Reaktionsmodell	(4)	(7)
k_5 [mol ⁻¹ s ⁻¹]	6.7 ± 0.7	$(1.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-5}$
k_6 [s ⁻¹]	$(9.3 \pm 2.3) \cdot 10^2$	$(1.2 \pm 6.1) \cdot 10^9$
k_7 [s ⁻¹]	$(1.13 \pm 0.21) \cdot 10^3$	$(1.2 \pm 5.5) \cdot 10^9$
k_8 [mol ⁻¹ s ⁻¹]	6.0 ± 1.4	$(3.5 \pm 7.0) \cdot 10^{-4}$
k_9 [s ⁻¹]	$(6.11 \pm 0.44) \cdot 10^{-6}$	—
k_{10} [s ⁻¹]	$(6.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-2}$	—
k_{11} [s ⁻¹]	$(5.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-2}$	—
k_{12} [s ⁻¹]	$(1.42 \pm 0.09) \cdot 10^{-4}$	—
Abweichung [%]	0.442	5.551

Tab. 8. Durch Optimierung der Simulationen der Phosphan-austauschkinetik von (8a) in CDCl₃ erhaltene Geschwindigkeitskonstanten.

Ähnliche Absolutwerte und Relationen untereinander, wie für das Gleichgewicht (8a) $A \rightleftharpoons (8b) C$, wurden für die das Gleichgewicht (9a) $H \rightleftharpoons (9b) I$ tragenden Geschwindigkeitskonstanten k_9 - k_{12} erhalten. Die für dieses Gleichgewicht aus den berechneten Werten bestimmte Gleichgewichtskonstante $K = k_1k_3/k_2k_4$ beträgt 0.04 ± 0.02 und stimmt damit relativ gut mit der aus dem Gleichgewichtsspektrum ermittel-

ten mit dem Wert 0.033 ± 0.002 überein. In den im Vergleich zu k_1 und k_4 kleineren Geschwindigkeitskonstanten k_9 und k_{12} der Chelatringöffnung [vgl. Reaktionsmodell (5)], spiegelt sich auch die größere thermodynamische Stabilität von (**9a,b**) wieder.

Die Simulation der Austauschkinetik nach dem Reaktionsmodell (7) ergibt die Geschwindigkeitskonstanten k_5 und k_8 für die Dissoziation des substituierten Phosphans mit einer zu k_1 und k_4 ähnlichen Größenordnung wie bei der Simulation der Epimerisierung von (**8a,b**) nach dem Reaktionsmodell (6). Die Geschwindigkeitskonstanten k_6 und k_7 der Rückreaktionen sind dagegen im Vergleich zur Epimerisierung um fünf Zehnerpotenzen größer. Dies erscheint jedoch selbst unter Berücksichtigung einer größeren σ -Donorfähigkeit von Tri(*p*-tolyl)phosphan als wenig einleuchtend.

Die Optimierung der Simulation nach dem Mechanismus D2) mit Dissoziation des Triphenylphosphan-Liganden konnte trotz zahlreicher Versuche mit einer Variation der geschätzten Eingangsdaten über einen weiten Bereich nicht verbessert werden. In allen Fällen, in denen für das Reaktionsmodell (4) des Mechanismus B3) zu Beginn noch eine ähnlich schlechte Übereinstimmung vorhanden war, gelang die Optimierung trotzdem in einer einzigen Programmausführung. Hieraus kann geschlossen werden, daß das Reaktionsmodell (7) für den Mechanismus D2) mit Phosphandissoziation im Gegensatz zum Reaktionsmodell (4) des Prozesses B3) mit Chelatringöffnung in CDCl_3 nicht an die Meßwerte anzupassen ist. Dieses Ergebnis der Simulationen stützt damit unter Berücksichtigung der negativen Aktivierungsentropie und der Beschleunigung der Epimerisierung von (**8a**) bei Triphenylphosphan-Zusatz in CDCl_3 einen Reaktionsmechanismus der Epimerisierung mit Chelatringöffnung. Zu einem wesentlichen Teil mitverantwortlich für die in diesem Fall so deutliche Möglichkeit der Differenzierung zwischen verschiedenen Reaktionsmechanismen mit Simulations- und Optimierungsmethoden sind die unterschiedlichen Reaktionsordnungen der an der Produktbildung beteiligten Reaktionsschritte.

Eine vergleichbare Untersuchung der Phosphanaustauschreaktion in CDCl_3 ausgehend vom thermodynamisch instabileren Diastereomeren ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**8b**) ist aufgrund dessen Unlöslichkeit in diesem Solvens nicht möglich. Deshalb wurde die Reaktion zu vergleichenden Zwecken mit den beiden Diastereomeren ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3}$)-(**8a**) und ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-

(**8b**) im Lösungsmittel [D₆]Aceton durchgeführt. Dazu wurden genau abgewogene Mengen von (**8a**) bzw. (**8b**) mit Stickstoff gesättigt und mit definierten Volumina einer auf tiefe Temperaturen gekühlten Lösung bekannter Konzentration von Tri(*p*-tolyl)-phosphan versetzt. Das Solvens wurde zuvor ausgiebig mit Argon gesättigt. Von der Lösung wurden dann unter Stickstoffschutz bei Temperaturen zwischen – 60 und – 70°C mehrere Proben in NMR-Röhrchen gefüllt und mit durch Parafilm gesicherten Septas verschlossen (zur Probenvorbereitung siehe Experimenteller Teil, Kap. 4.3.2). Da das zugesetzte Phosphan sich als in [D₆]Aceton relativ schwerlöslich erwies, konnte die Austauschreaktion hier nur mit einem Substrat/Phosphan-Verhältnis von 1:1 durchgeführt werden [*c* (**8a**) bzw. (**8b**) und *c* P(*p*-tolyl)₃ = (1.21 ± 0.02) · 10⁻² mol l⁻¹]. Die Thermostatisierung der Proben erfolgte bei derselben Temperatur wie im Falle der Verfolgung der reinen Epimerisierungsreaktion geschehen.

Als analytische Methode erwies sich in [D₆]Aceton die ¹H-NMR-Spektroskopie als ungeeignet. Das Signal der Protonen des η⁶-C₆H₆-Liganden von (**8b**) ist bei der erforderlichen Meßtemperatur von – 45°C mit dem Signal für das Proton H⁴ am aromatischen Kern des Salicylaldimins von (**8a**) überlagert. Aus diesem Grunde wurde die Integration über die ³¹P-Signale komplex gebundener Phosphorkerne als entsprechende Informationsquelle zur quantitativen Analyse der Produktzusammensetzung genutzt. Für die Messungen wurde eine ³¹P{¹H}-"inverse gated decoupled"-Pulssequenz [74d, 91c] verwandt, um den Aufbau unterschiedlicher Kern-Overhauser-Effekte (NOE) während der Dauer der Beobachtungsimpulse und der Datenaufnahme zu vermeiden. Um jedoch eine vollständige Relaxation der Kernspins nach der Datenakkumulation und vor jedem Impuls zu gewährleisten, und aufgrund der im Vergleich zu ¹H-Kernen größeren longitudinalen Relaxationszeit *T*₁ waren Meßzeiten von bis zu 40 Minuten erforderlich. Die spektrale Trennung der Signale für die vier auftretenden Diastereomeren (**8a**), (**8b**), (**9a**) und (**9b**) erwies sich als hervorragend geeignet für eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung des Reaktionsgemisches.

Im Unterschied zur Messung mit (**8a**) waren mit (**8b**) aufgrund dessen geringeren thermodynamischen Stabilität zu Beginn wesentlich kürzere Thermostatisierungsintervalle von 2.5-20 Minuten nötig. Die Konzentrationen von nicht koordinativ gebunde-

nen Phosphanliganden wurden wieder über die Massenbilanzen ermittelt. Der Grund hierfür ist, daß diese im Vergleich zu ihren komplex gebundenen Pendants unterschiedliche "long-range"-Kopplungs- sowie restliche NOE-Effekte aufweisen können. In den Abbildungen 35 und 36 sind ausgewählte, gespreizte Teilspektren über den gesamten Zeitraum der beiden Austauschreaktionen dargestellt. Das in seiner Intensität konzentrationsunabhängige Septettsignal des PF_6^- -Anions erwies sich für die Standardisierung der Spektren in y-Richtung als sehr hilfreich. In den Spektren der Reaktion ausgehend von (**8b**) sind die Signale für die freien Arylphosphane verbreitert, was nicht erklärt werden kann (Abb. 35).

Vor allem aus den in Abbildung 35 gezeigten Spektren der Austauschreaktion mit $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -(**8b**) als Edukt ist deutlich ersichtlich, daß sich zu Beginn der Reaktion die beiden diastereomeren Austauschprodukte $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -(**9a**) und $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -(**9b**) wieder kinetisch kontrolliert etwa im Verhältnis 1:1 bilden. Dabei ist deren beider Konzentration erheblich größer als diejenige des Produkts der Epimerisierung $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -(**8a**). Somit ist auch bei einem nur stöchiometrischen Zusatz von Tri(*p*-tolyl)phosphan die Austauschreaktion beträchtlich schneller als die Epimerisierung.

Sowohl für die Reaktion mit (**8a**) (Abb. 36) als auch mit (**8b**) (Abb. 35) als Edukt wurde für das Gleichgewicht im Rahmen der Fehler die gleiche Konzentrationsverteilung der an der Reaktion beteiligten Spezies ermittelt.

Wie für die Messung der Austauschkinetik in CDCl_3 können auch bei diesen in $[\text{D}_6]$ Aceton durchgeführten Austauschreaktionen zu keinem Zeitpunkt andere Zwischen- oder Zerfallsprodukte neben den diastereomeren Komplexen (**8a,b**) und (**9a,b**) nachgewiesen werden. Die Reaktion verläuft also auch in diesem Lösungsmittel selektiv. Die Simulation der beobachteten Konzentration-Zeit-Verläufe für die auftretenden, diastereomeren Komplexe und die freien Phosphane erfolgte in genau derselben Weise und unter Anwendung derselben Reaktionsmodelle, wie bereits für (**8a**) als Edukt in CDCl_3 beschrieben.

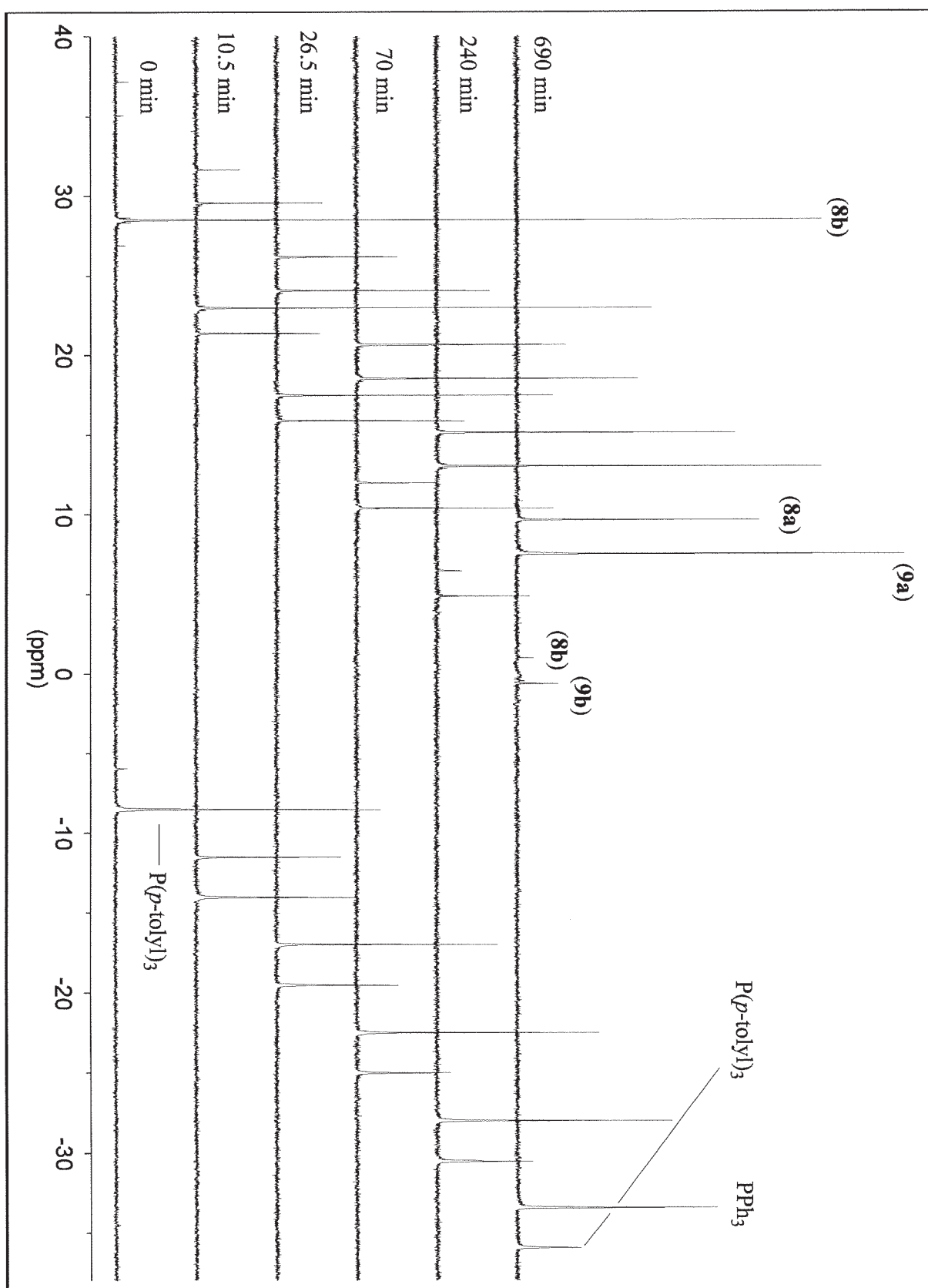


Abb. 35. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren des Phosphanaustauschs von (8b) mit $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ [$c = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ für beide Komponenten bei $-(12 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, offset = 5.5 ppm].

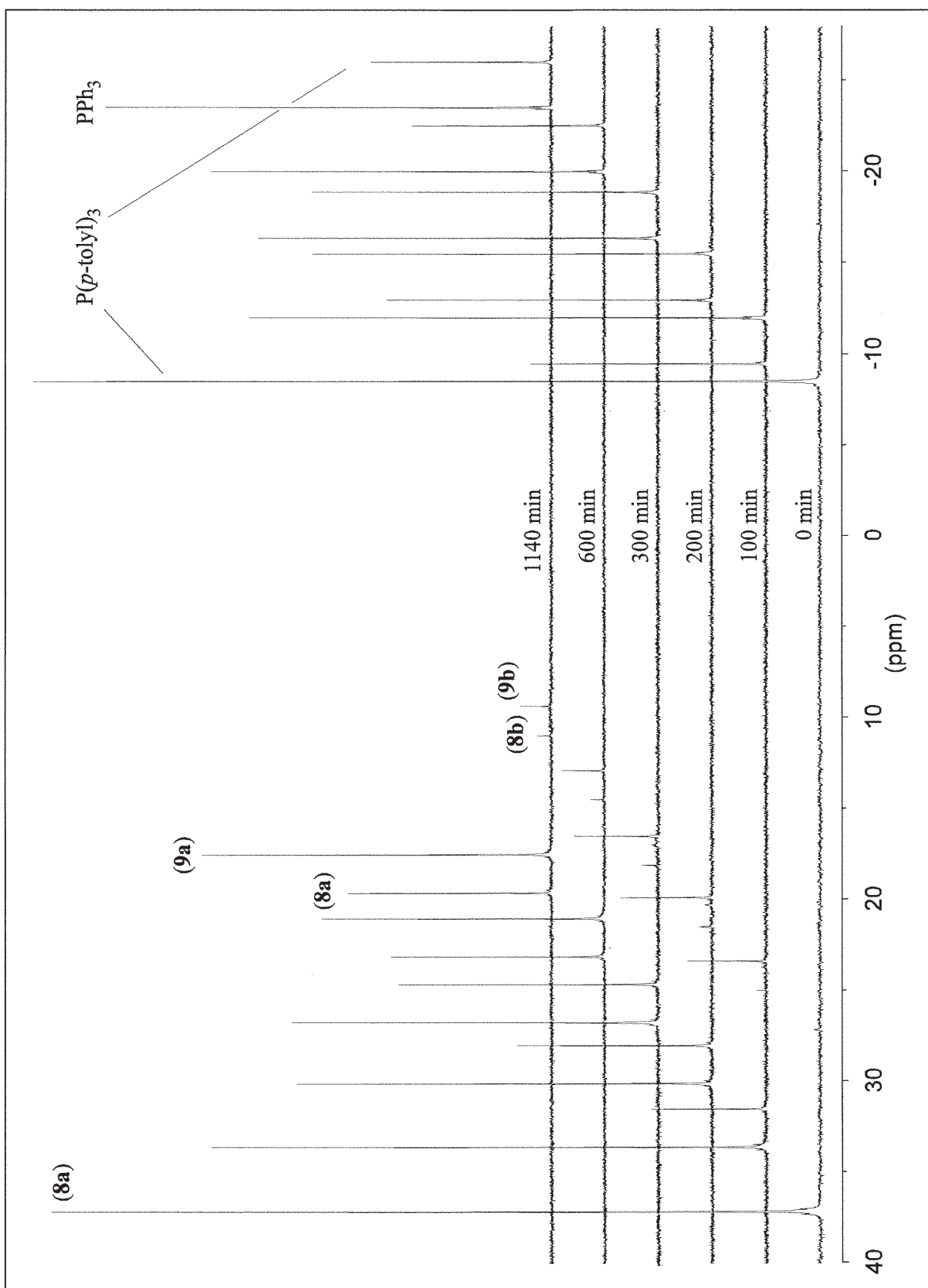


Abb. 36. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren des Phosphanaustauschs von (8a) mit $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ [$c = (1.21 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ für beide Komponenten bei $-(12 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, offset = 3.5 ppm].

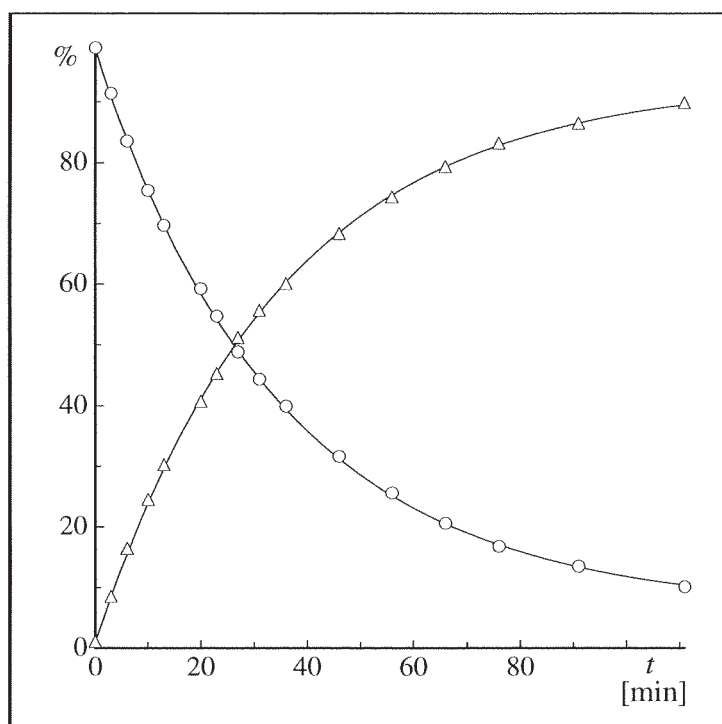


Abb. 37. Konzentrationsverlauf der Epimerisierung von **(8b)** (O), [**(8a)**], —: Simulation $\{[D_6]Aceton, T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ C, c = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} mol l^{-1}\}$.

In Abbildung 37 ist beispielhaft das Ergebnis der Simulation der Epimerisierungsreaktion von **(8b)** in $[D_6]Aceton$ dargestellt. Wieder konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen den beiden Reaktionsmodellen (5) und (6) für die in Frage kommenden Reaktionsmechanismen B) und D) hinsichtlich der Güte der Übereinstimmung mit den experimentellen Konzentration-Zeit-Verläufen festgestellt werden. Die Simulation der Epimerisierungsreaktion nach den beiden Reaktionsmodellen (4) und (5) mit **(8b)** als Edukt

lieferte optimierte Geschwindigkeitskonstanten, die unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen relativ gut mit den anhand der Epimerisierung von **(8a)** bestimmten übereinstimmen. Die für beide Kinetiken erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten k_1-k_4 sind in Tabelle 9 aufgeführt. Für die Simulation der Austauschreaktionen wurden die durch die Simulation der Epimerisierung von **(8b)** optimierten Geschwindigkeitskonstanten als unveränderliche Größen verwendet. In diesem Fall ist die Epimerisierungsreaktion über einen wesentlich breiteren Konzentrationsbereich beobachtbar.

Im folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Simulation der Austauschreaktion von (S_{Ru}, S_C) -**(8b)** als Edukt mit Tri(*p*-tolyl)phosphan in $[D_6]Aceton$ erläutert. Die daraus erhaltenen, optimierten, den Reaktionsmodellen (4) und (7) für die Mechanismen B3) und D2) zugrundeliegenden Geschwindigkeitskonstanten werden dann ohne jegliche Optimierung für eine Simulation der gemessenen Konzentration-Zeit-Verläufe der Austauschreaktion ausgehend von (R_{Ru}, S_C) -**(8a)** benutzt. Ist dann für eines der Reaktionsmodelle (4) oder (7) eine gute graphische Übereinstimmung mit den experimen-

Reaktionsmodell	(5)	(6)
k_1 [s ⁻¹]	(3.770 ± 0.0001) · 10 ^{-5a} (4.030 ± 0.001) · 10 ^{-5b}	(5.03 ± 0.22) · 10 ^{-5a} (5.260 ± 0.002) · 10 ^{-5b}
k_2 [s ⁻¹] bzw. [mol ⁻¹ s ⁻¹]	(6.200 ± 0.0002) · 10 ^{-2a} (6.190 ± 0.001) · 10 ^{-2b}	(2.45 ± 0.25) · 10 ^{4a} (2.210 ± 0.009) · 10 ^{4b}
k_3 [s ⁻¹] bzw. [mol ⁻¹ s ⁻¹]	(2.200 ± 0.0006) · 10 ^{-1a} (2.18 ± 0.01) · 10 ^{-1b}	(3.36 ± 0.31) · 10 ^{4a} (3.220 ± 0.004) · 10 ^{4b}
k_4 [s ⁻¹]	(2.170 ± 0.004) · 10 ^{-3a} (2.02 ± 0.001) · 10 ^{-3b}	(1.11 ± 0.27) · 10 ^{-3a} (1.090 ± 0.003) · 10 ^{-3b}
Abweichung [%] (Covarianz)	0.125 ^a 0.675 ^b	0.124 ^a 0.698 ^b

Tab. 9. Ergebnisse der Simulation der Epimerisierung von **(8a)**^a bzw. **(8b)**^b nach den Reaktionsmodellen (5) [Mechanismus B), Chelatringöffnung] und (6) [Mechanismus D), Phosphandissoziation] {[D₆]Aceton, T = -(1.0 ± 0.3)°C, c (**8a**) bzw. (**8b**) = (1.21 ± 0.02) · 10⁻² mol l⁻¹}.

tellen Konzentration-Zeit-Verläufen zu verzeichnen, so ist dieses Modell in sich schlüssig. Der jeweils zugrundeliegende Mechanismus B3) mit Chelatringöffnung oder D2) mit Phosphandissoziation für die Austauschreaktion wird dann als wahrscheinlicher betrachtet.

Wie in Abbildung 38 deutlich zu erkennen ist, wird der experimentelle Konzentrationsverlauf des Epimerisierungsprodukts (R_{Ru}, S_C)-**(8a)** bei Messung in [D₆]Aceton überraschenderweise besser durch das Reaktionsmodell (7) für den Mechanismus D2) simuliert. Für das kinetisch kontrolliert entstehende Austauschprodukt (S_{Ru}, S_C)-**(9b)** dagegen ist die graphische Übereinstimmung für beide Reaktionsmodelle nahezu gleich gut. Die in Abbildung 39 erkennbaren, lokalen Extrema der Konzentration-Zeit-Verläufe für die freien Triarylphosphane sowie der Konzentrationsabfall für das thermodynamisch instabilere Diastereomere (S_{Ru}, S_C)-**(8b)** werden gleichfalls besser nach

dem Reaktionsmodell (7) angenähert. Der qualitative Unterschied der graphischen Übereinstimmung aller nach Optimierung simulierten Konzentration-Zeit-Verläufe mit den Meßwerten wird auch aus den in Tabelle 10 angegebenen Abweichungen für die beiden verschiedenen Reaktionsmodelle deutlich.

Dieses Ergebnis überraschte zunächst, da erwartet wurde, daß, wie im Falle der Messung in CDCl_3 , eine bessere Übereinstimmung mit dem aus dem Reaktionsmechanismus B3) entwickelten Reaktionsmodell (4) vorliegen sollte. In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit der Epimerisierung von **(8b)** im Gegensatz zur Beschleunigung der Epimerisierung von **(8a)** in CDCl_3 unbeeinflusst. Dieser Befund könnte jedoch ebenfalls mit einem Wechsel des Reaktionsmechanismus bei Änderung des Solvens von CDCl_3 zu $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ interpretiert werden.

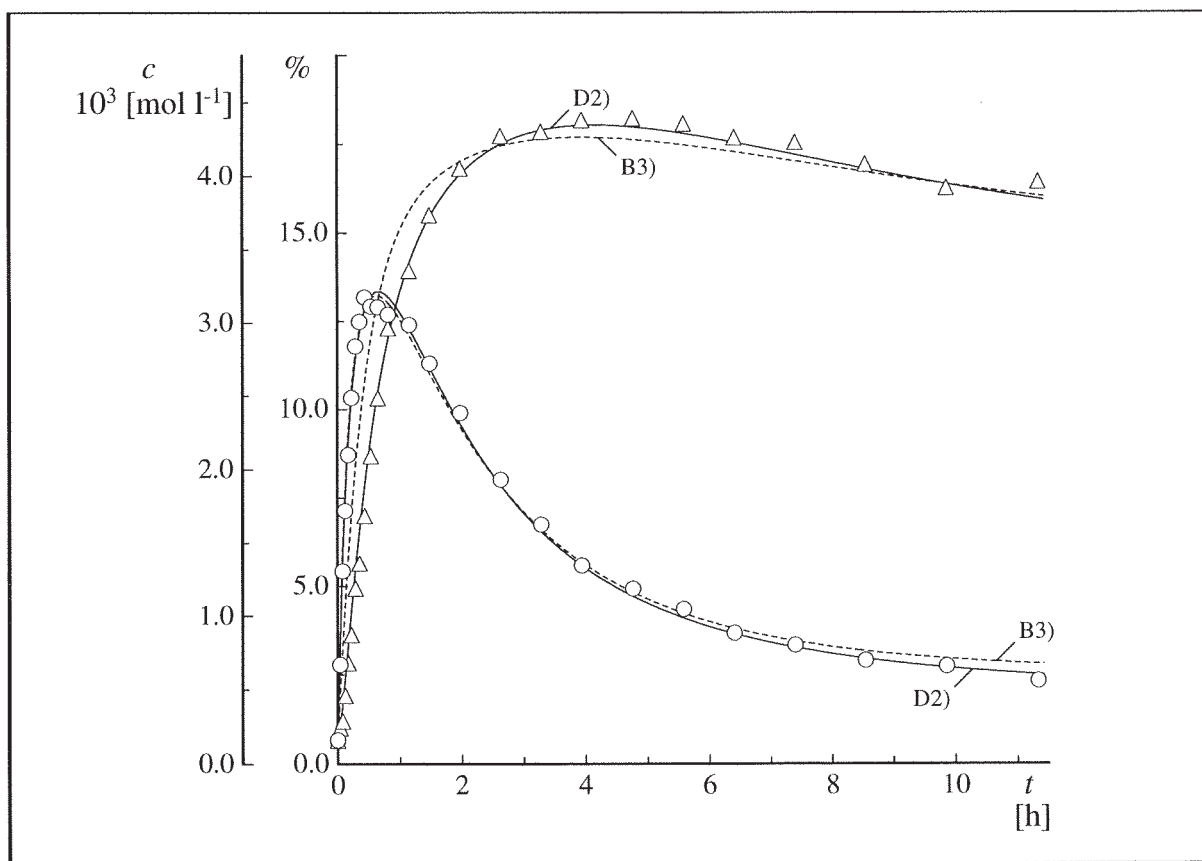


Abb. 38. Simulation der Phosphanaustauschreaktion mit **(8b)** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ [$T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, $c(\text{8b})$ und $c P(p\text{-tolyl})_3 = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\Delta = (\text{8a})$, $\circ = (\text{9b})$]. Reaktionsmodelle: — (7), Mechanismus D2); - - - (4), Mechanismus B3).

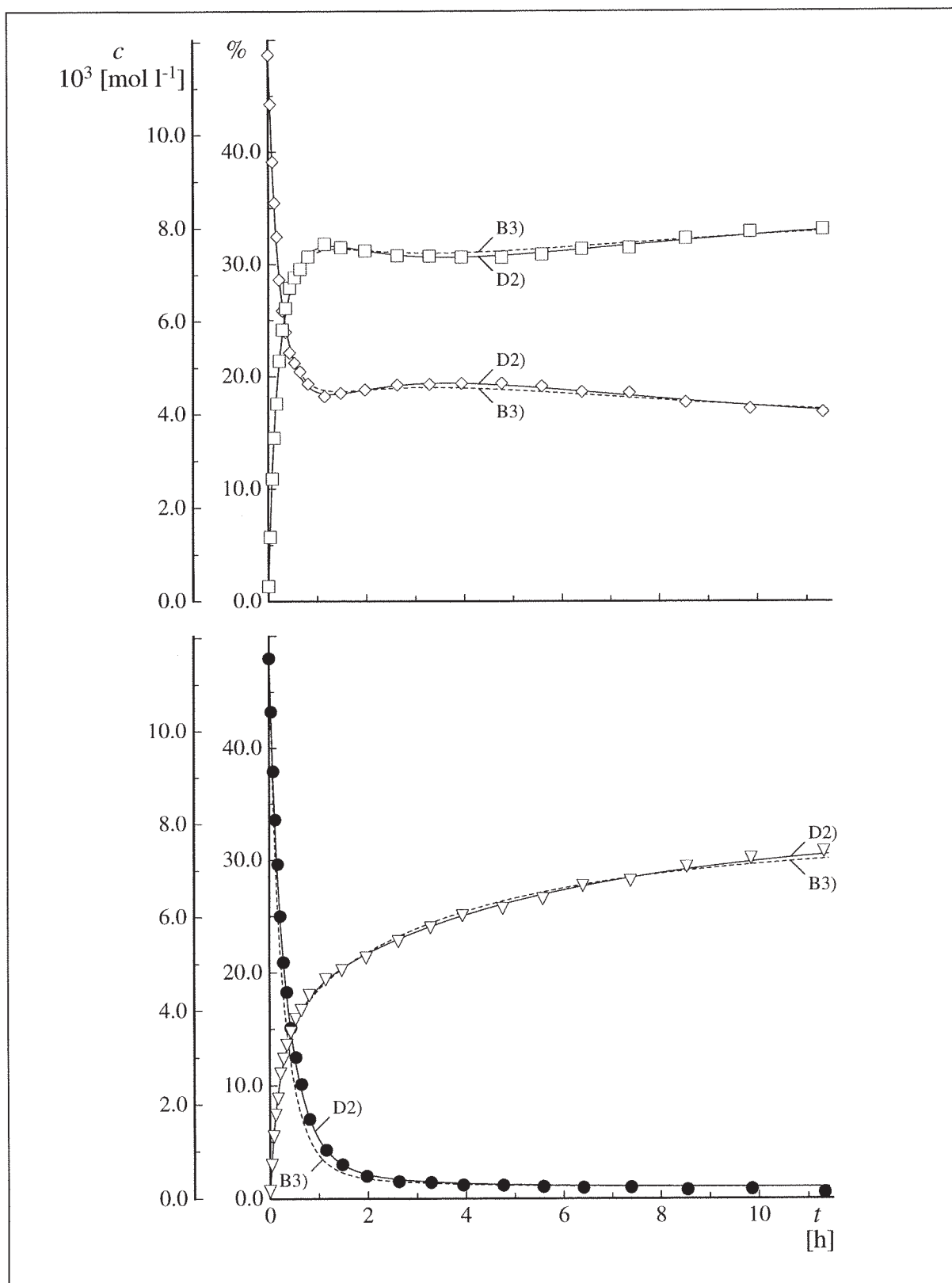


Abb. 39. Simulation der Phosphanaustauschreaktion mit (8b) in $[D_6]$ Aceton [$T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$, c (8a) und $c P(p\text{-tolyl})_3 = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\diamond = P(p\text{-tolyl})_3$, $\square = PPh_3$, $\bullet = (8b)$, $\nabla = (9a)$]. Reaktionsmodelle: — (7), Mechanismus D2); - - - - (4), Mechanismus B3).

Reaktionsmodell	(4)	(7)
k_5 [mol ⁻¹ s ⁻¹]	$(3.44 \pm 0.4) \cdot 10^1$	$(9.59 \pm 0.54) \cdot 10^{-6}$
k_6 [s ⁻¹]	$(4.3 \pm 3.3) \cdot 10^4$	$(2.23 \pm 0.03) \cdot 10^4$
k_7 [s ⁻¹]	$(1.1 \pm 0.9) \cdot 10^6$	$(2.37 \pm 0.06) \cdot 10^4$
k_8 [mol ⁻¹ s ⁻¹]	$(3.2 \pm 2.4) \cdot 10^3$	$(1.81 \pm 0.05) \cdot 10^{-4}$
k_9 [s ⁻¹]	$(1.35 \pm 0.34) \cdot 10^{-5}$	—
k_{10} [s ⁻¹]	$(3.7 \pm 1.9) \cdot 10^{-1}$	—
k_{11} [s ⁻¹]	$(4.1 \pm 2.1) \cdot 10^{-1}$	—
k_{12} [s ⁻¹]	$(1.99 \pm 0.24) \cdot 10^{-4}$	—
Abweichung [%]	4.668	1.934

Tab. 10. Durch Optimierung der Simulation der Phosphanaustauschkinetik von **(8b)** in [D₆]Aceton erhaltene Geschwindigkeitskonstanten.

Die Geschwindigkeitskonstanten k_6 und k_7 für die Rekoordination des Tri(*p*-tolyl)-phosphans sind nach der Simulation der Austauschkinetik mit **(8b)** als Edukt in [D₆]Aceton mit dem Reaktionsmodell (7) [Mechanismus D2)] erwartungsgemäß nahezu gleich groß wie die Geschwindigkeitskonstanten k_3 und k_4 der Rückbildung von (*R*_{Ru},*S*_C)-**(8a)** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**(8b)** bei Simulation der Epimerisierungsreaktion nach dem Reaktionsmodell (5) [Mechanismus D), Kapitel 2.4.3.1]. Die gleichen, bei der Simulation der Epimerisierungskinetik nach dem Reaktionsmodell (5) und der Austauschkinetik nach dem Reaktionsmodell (7) in CDCl₃ erhaltenen Konstanten unterscheiden sich dagegen von den hier erhaltenen um fünf Zehnerpotenzen. Für das Reaktionsmodell (4) des Mechanismus B3) sind zwar die das Gleichgewicht **(9a)** *H* \rightleftharpoons **(9b)** *I* definierenden Geschwindigkeitskonstanten k_9 - k_{12} von einer zum Gleichgewicht **(8a)** *A* \rightleftharpoons **(8b)** *C* vergleichbaren Größe. Die Geschwindigkeitskonstanten k_5 - k_8 , welche das Entstehen und den Zerfall der Zwischenstufe mit zwei koordinierten Phosphanliganden kontrollieren, sind dagegen wider Erwarten nicht paarweise ähnlich.

Die Konzentration-Zeit-Verläufe der Phosphanaustauschreaktion von (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3}) -**(8a)** wurden nach beiden Reaktionsmodellen mit den durch Simulation der Kinetik mit **(8b)** als Edukt optimierten Geschwindigkeitskonstanten simuliert. Dabei wurde auf jegliche Optimierung verzichtet. Dies sollte ein letzter Test für die richtige Beschreibung der Reaktion durch das Reaktionsmodell (7) für den Mechanismus D2) mit Phosphandissoziation in $[D_6]$ Aceton sein. Die Probenvorbereitung erfolgte auf die genau dieselbe Weise mit Einstellung der gleichen Konzentrationen wie bereits für die Austauschreaktion mit (S_{Ru}, S_C) -**(8b)** als Edukt beschrieben. In den Abbildungen 40 und 41 sind die gemessenen und berechneten Konzentration-Zeit-Verläufe aller im Verlauf der Phosphanaustauschreaktion direkt und indirekt beobachtbaren Produkte graphisch dargestellt.

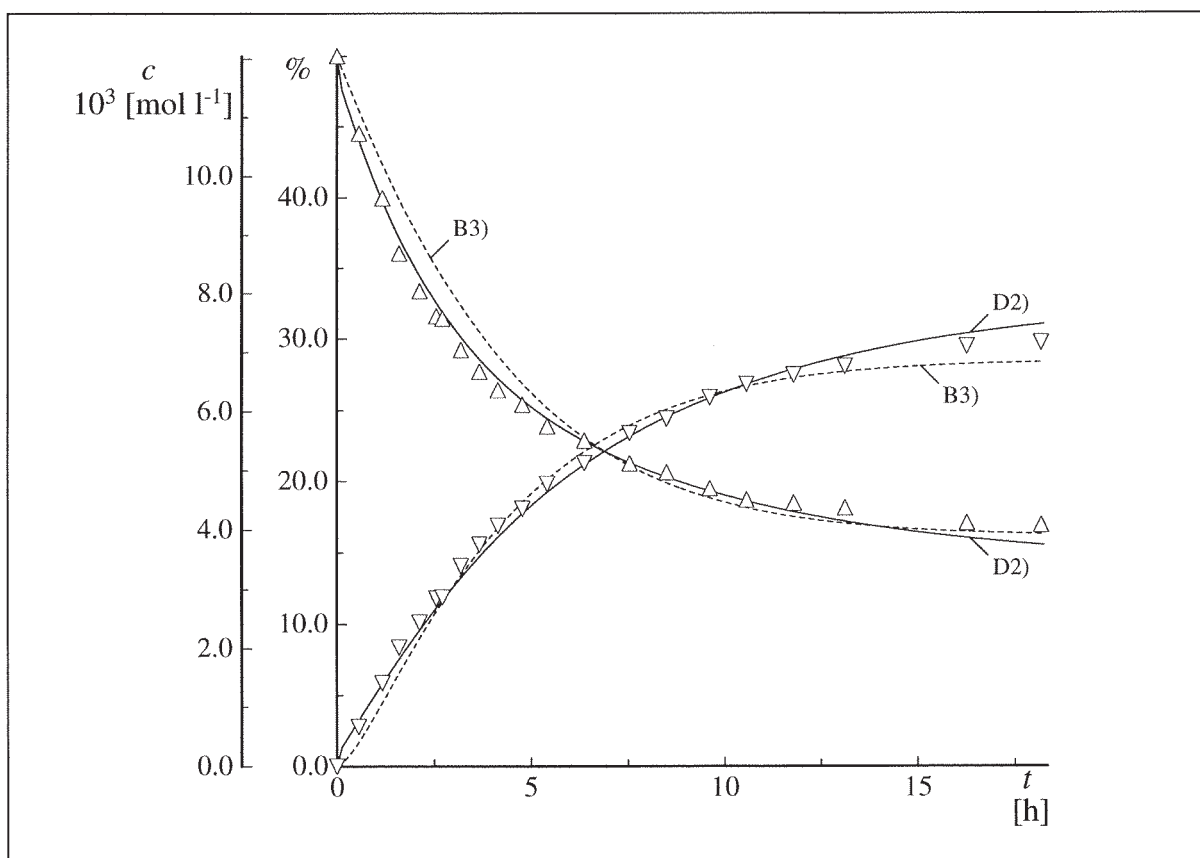


Abb. 40. Simulation der Konzentration-Zeit-Verläufe mit **(8a)** als Edukt $\{[D_6]$ Aceton, $T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ C$, c **(8a)** und c $P(p\text{-tolyl})_3 = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$, $\triangle =$ **(8a)**, $\nabla =$ **(9a)**. Reaktionsmodelle: — (7), Mechanismus D2); - - - (4), Mechanismus B3).

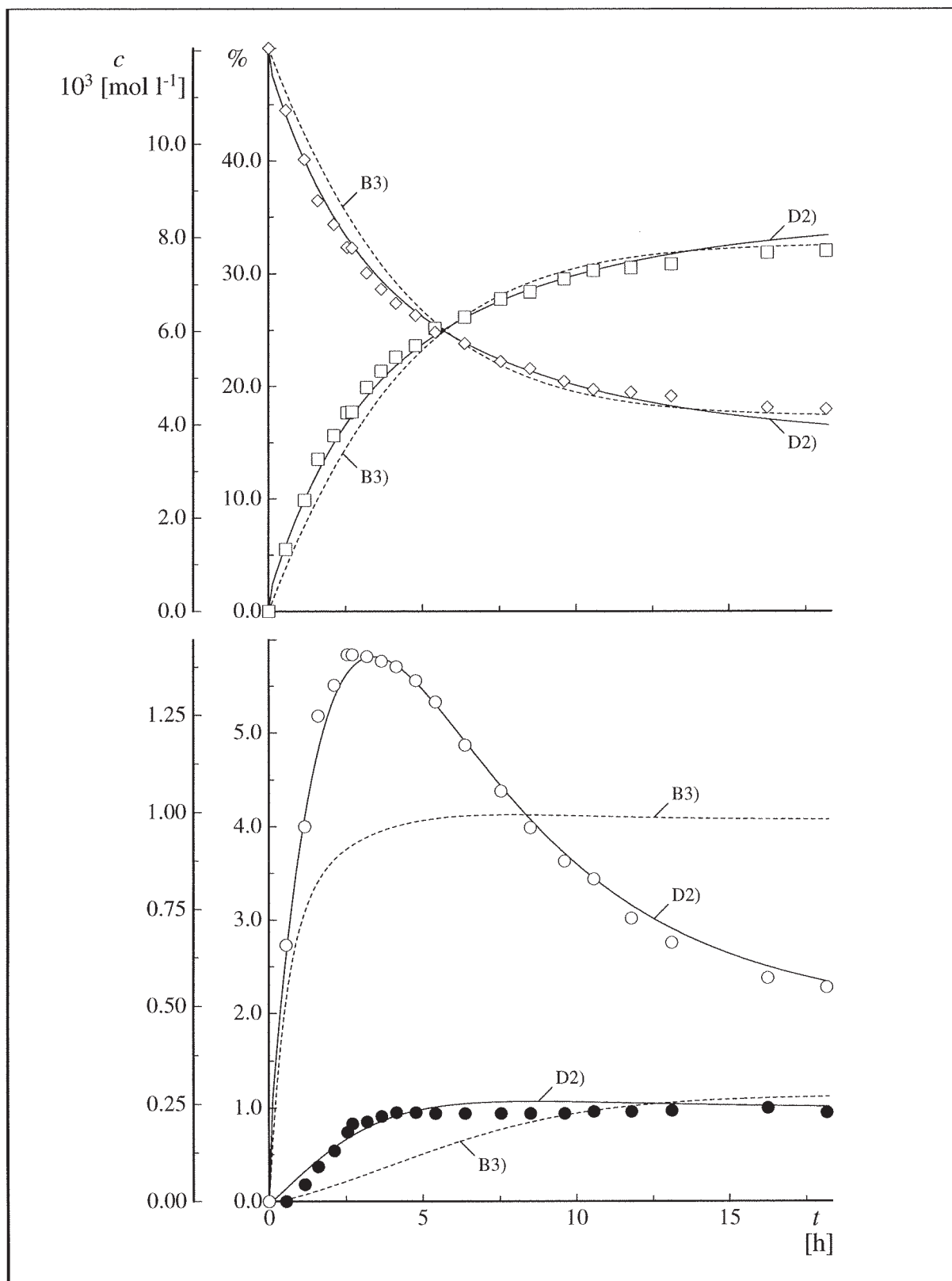


Abb. 41. Simulation der Konzentration-Zeit-Verläufe mit (8a) als Edukt $\{[D_6]\text{Aceton}, T = -(1.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}, c(8a) \text{ und } c P(p\text{-tolyl})_3 = (1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}, \diamond = P(p\text{-tolyl})_3, \square = PPh_3, \circ = (9b), \bullet = (8b)\}$. Reaktionsmodelle: — (7), Mechanismus D2); - - - - (4), Mechanismus B3).

Im Gegensatz zur Simulation der Austauschkinetik mit (S_{Ru}, S_C) -**(8b)** als Edukt ist hier der Unterschied der graphischen Übereinstimmung mit den experimentellen Werten noch eindeutiger. Für den Konzentration-Zeit-Verlauf des kinetisch kontrolliert entstehenden Diastereomeren (S_{Ru}, S_C) -**(9b)** war unter Zugrundelegung des Reaktionsmodells (4) für den Mechanismus B3) mit Chelatingöffnung selbst nach mehreren Versuchen einer Optimierung der eingegebenen Geschwindigkeitskonstanten keine auch nur halbwegs zufriedenstellende Kongruenz erreichbar (Abb. 41 unten).

Für hohe Umsätze ist bei der Austauschreaktion mit (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3}) -**(8a)** als Edukt eine deutliche Abweichung der berechneten Konzentration-Zeit-Abhängigkeiten von den experimentellen Werten zu verzeichnen. Eine Ursache hierfür könnte die im Vergleich zur Messung mit (S_{Ru}, S_C) -**(8b)** um ca. sechs Stunden längere Thermostatisierungsdauer der Proben sein. Mit zunehmender Reaktionszeit sollten Nebenreaktionen, vor allem mit dem Lösungsmittel, an Bedeutung gewinnen. Abschließend sei noch bemerkt, daß auch bei den Messungen in $[D_6]$ Aceton die Abnahme des jeweils eingesetzten Edukts nur für einen zu ca. zwei Drittel erfolgten Umsatz die für ein Zeitgesetz von erster oder pseudo-erster Ordnung zu fordernde Linearität erfüllt.

2.4.3.6 Diskussion der reaktionskinetischen Befunde

Die kinetischen Messungen und die Simulationen der Phosphan austauschreaktionen belegen eindeutig, daß in Chloroform die Epimerisierung der optisch aktiven Verbindungen der allgemeinen Formulierung $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$ über einen intramolekularen Reaktionsmechanismus unter Bruch von koordinativen Bindungen erfolgt.

Zwei alternative Prozesse erfüllen diese Kriterien. Der Mechanismus B) mit Chelatingöffnung und der Mechanismus C) mit einem Wechsel der Haptizität des $\eta^6-C_6H_6$ -Liganden. Beide Reaktionsmechanismen sind besser vereinbar mit der bei 5°C in Chloroform ungewöhnlich hohen Stabilität der Propellerkonfiguration des Triphenylphosphan-Liganden im Komplex (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3}) -**(8a)** als ein Mechanismus D) mit Dissoziation eben jenes Liganden.

Die Rutheniumkonfiguration in bereits bekannten, chiralen η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen, die keine koordinativ gebundenen N,O-Chelatliganden aufweisen, ist bei Raumtemperatur sehr stabil [35, 36]. Für η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe mit N,O-Chelatliganden dagegen wurde die Instabilität der Konfiguration des Rutheniumatoms bereits nachgewiesen [37, 38]. Somit wird ein Mechanismus mit Chelatringöffnung des Salicylaldiminatliganden als wahrscheinlich angesehen. Für ähnliche Prozesse sind viele Beispiele bekannt [125a, 125g, 126, 129]. Während der Kristallisation von (**8a**) bei 5°C in Chloroform findet erwiesenermaßen auch Epimerisierung statt, jedoch waren im Kristallisationsprodukt mikroskopisch keine Anteile des thermodynamisch stabileren Triphenylphosphan-Propellerisomeren (R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-(**8c**) feststellbar. Deshalb muß während der Inversion der Metallkonfiguration entweder die Propellerkonfiguration erhalten bleiben oder aber über das Diastereomere (S_{Ru}, S_C)-(**8b**) zweimal stereospezifisch invertieren. Dies wird allerdings als eher unwahrscheinlich eingestuft. Wie auch immer die Zwischenstufe oder der Übergangszustand der Epimerisierung aussehen mag - die sterische Hinderung der Phosphanphenylringe durch den Chelatliganden und den η^6 -C₆H₆-Liganden scheint so groß zu sein, daß eine Helizitätsinversion nur durch zusätzlichen Energieaufwand ermöglicht wird.

Die kinetischen Messungen und die Ergebnisse aus den Simulationen der Phosphan-austauschreaktion in [D₆]Aceton ergaben Hinweise auf einen intermolekularen Reaktionsmechanismus der Epimerisierung mit Dissoziation des Phosphanliganden. Die qualitativ feststellbare, weit größere Instabilität der Propellerkonfiguration des Triphenylphosphan-Liganden im Solvens Aceton unter Bedingungen, bei denen bereits Epimerisierung erfolgt, ist in Einklang mit diesem Befund. Bekannt ist, daß Aceton im Gegensatz zu halogenierten Solventien mit η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen lediglich stabile, koordinative Ruthenium-Sauerstoff-Bindungen eingeht [60, 64]. Somit scheint sich ein Übergangszustand oder eine Zwischenstufe der Epimerisierung mit freien Koordinationsstellen bevorzugt in diesem Solvens zu stabilisieren. Eine intermediäre Absättigung freiwerdender Koordinationsstellen an η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Fragmenten mit 16 Valenzelektronen selbst mit chlorierten Solvensmolekülen muß jedoch ebenfalls in Betracht gezogen werden. So sind moderat stabile Komplexe des

Typs $[\text{CpRuLL}'(\text{IR})]\text{PF}_6$ [$\text{LL}' = (\text{CO})_2, (\text{PPh}_3)_2, \text{DPPE}, (\text{CO})(\text{PPh}_3), \text{R} = \text{CH}_3$] [147] genauso wie Komplexe der Formulierung $[\text{CpM}(\text{CO})_3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]\text{PF}_6$, $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ [84] seit einigen Jahren bekannt.

2.4.4 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**11**) - Einfluß der Propellerdrehbarkeit auf die Stabilität

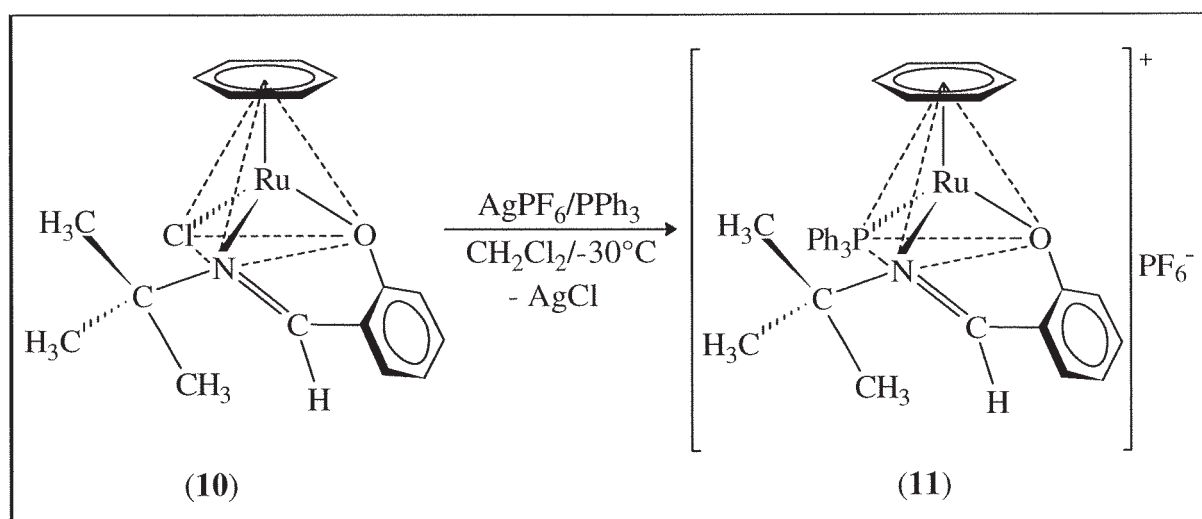
Ein zusätzlicher Test, ob bei den Epimerisierungs- und Phosphanaustauschreaktionen der Verbindungen (**8a-c**) unter Chelatringöffnung eben jener Chelatring ganz abgespalten wird, wäre der Austausch mit einem achiralen Chelatliganden gleicher Grundstruktur. Um eine derartige Austauschreaktion nachzuweisen, wurde versucht einen zu (**8a-c**) ähnlichen, optisch inaktiven Komplex mit einem achiralen Chelatliganden und dem η^6 -*para*-Cymolliganden darzustellen. Wird dann zum Beispiel (**8a**) mit diesem Komplex gemeinsam NMR-spektroskopisch vermessen, sollten sich bei Vorliegen eines Chelatligandenaustauschs die entsprechenden Austauschprodukte, z. B. der Komplex mit dem $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden, dem Triphenylphosphan-Liganden und dem achiralen Chelatliganden, nachweisen lassen. Um diesen Komplex als mögliches Produkt einer Austauschreaktion identifizieren zu können, wurde er zunächst synthetisiert und charakterisiert. Von Interesse war auch, welchen Einfluß der sterische Anspruch des Substituenten am Iminstickstoffatom auf die Stabilität vor allem der Triphenylphosphan-Komplexe hat. Deshalb wurde als achiraler Chelatligand das Anion der Schiffschen Base *N*-(*tert*-Butyl)salicylaldimin, **busa** gewählt.

Der zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) analoge Neutralkomplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})\text{Cl}]$, (**10**) konnte trotz seiner größeren Luftempfindlichkeit problemlos dargestellt werden. Er zeigte ganz ähnliche Eigenschaften wie (**4a,b**) und entsteht selbstverständlich als Racemat mit unterschiedlichen Rutheniumkonfigurationen. Auch die Abstraktion des Halogenidliganden verlief unter Beibehaltung der bereits erläuterten Versuchsvorschrift und der Verwendung von Dichlormethan als Solvens erfolgreich, wie das jeweils entstandene Silberchlorid vermuten ließ. Versuchen, die Synthese in Ace-

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

ton durchzuführen, war kein Erfolg beschieden; hier färbten sich die Reaktionslösungen auf die Zugabe des Halogenid-abstrahierenden Reagenzes hin sehr schnell grün und nicht wie erwartet orangerot. Die Isolierung des Substitutionsprodukts $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**11**) gelang jedoch auch aus Dichlormethan erst, nachdem den Reaktionslösungen keinerlei Erwärmung zugestanden wurde.

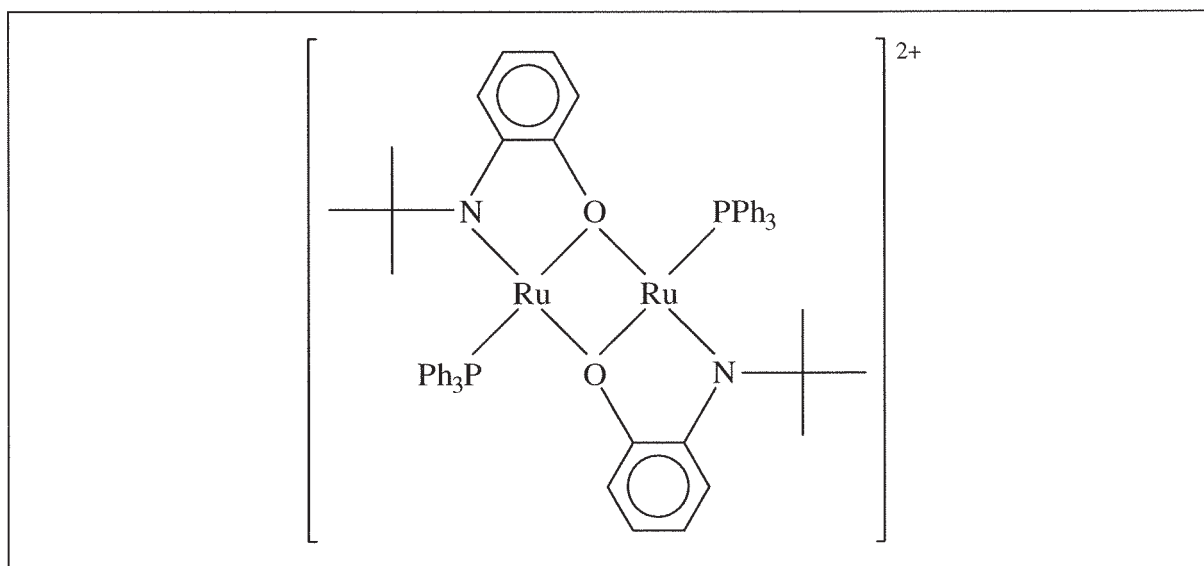
So wurde die Reaktionslösung nach der Halogenidabstraktion mit Silberhexafluorophosphat bei Temperaturen um -50°C filtriert. Aus dem Filtrat wurden durch Zusatz von kaltem Petrolether und anschließende Kristallisation bei ca. -30°C zum Teil recht große, rote Kristalle erhalten. In Schema 29 ist die Synthese im Formelbild kurz dargestellt. Die Kristalle erwiesen sich als extrem luftempfindlich und instabil. Sie zerfielen nach ihrer Isolierung selbst bei Aufbewahrung unter Schutzgas und bei Temperaturen um -30°C innerhalb von wenigen Stunden unter Dunkelfärbung. Die Kristalle sind in Chloroform schwer- in Dichlormethan dagegen sehr gut löslich. In Lösung zeigte sich die Substanz bei Raumtemperatur selbst unter Argon als ebenfalls sehr instabil.



Schema 29. Die Synthese des Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**11**); hier sind nur die Enantiomeren mit (R_{Ru}) -Konfiguration gezeigt.

Innerhalb von weniger als einer Stunde färbten sich Lösungen der Kristalle von intensiv rot nach dunkelbraun, und weder durch anschließende, neuerliche Kristallisation bei unterschiedlichen Temperaturen noch durch Abziehen des Solvens im Vakuum waren definierte Verbindungen erhältlich. Die Elementaranalysen erwiesen sich als

extrem abhängig vom Alter der Kristalle. Bereits innerhalb weniger Stunden änderten sich die erhaltenen Werte drastisch. Die Analysen ließen vermuten, daß bei der Kristallisation zwei Moläquivalente Dichlormethan in die Elementarzelle eingebaut werden. In den Massenspektren (Feld-Desorptionsverfahren) waren nicht die erwarteten Signale zu beobachten, sondern neben denjenigen diverser Fragmentierungsprodukte überraschenderweise nur die einer nach Abspaltung des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden dimeren Verbindung mit der Zusammensetzung $[\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]_2(\text{PF}_6)_2$. Ihre vermeintliche Struktur ist in Schema 30 als Formelbild dargestellt. Versuche, diesen Komplex zu isolieren, scheiterten. Er wurde nur unter den Bedingungen der Massenspektrometrie detektiert.



Schema 30. Strukturvorschlag für ein nur im Massenspektrum der Verbindung (**11**) detektierbares Dikation mit verringerter Koordinationszahl der Rutheniumionen.

Die Verbindung (**11**) scheint also in Lösung bei Normaltemperatur nicht stabil zu sein. Für die NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden deshalb frisch gezüchtete, rote Kristalle bei ca. -20°C unter Stickstoff in deuteriertem, entgastem Dichlormethan gelöst. Danach wurden bei Raumtemperatur sofort die ^1H -, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aufgenommen. Die Auswertung der Spektren führt zu dem eindeutigen Schluß, daß es sich um den erwarteten Komplex (**11**) handelt.

Eine neuerliche ^1H -NMR-spektroskopische Vermessung im Anschluß an die Messung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren belegte, daß in Lösung aus dem Komplex-

kation von (**11**) mit der Zeit der η^6 -C₆H₆-Ligand abgespalten und freies Benzol nachweisbar wurde. In Abbildung 42 sind die ¹H-NMR-Spektren vor und nach der Messung der ³¹P{¹H}- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren gezeigt. Aus den dargestellten ¹H- und den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren ist zu entnehmen, daß der Triphenylphosphan-Ligand in der Verbindung (**11**) kaum zu einer Rotation um die Phosphor-Ruthenium-Bindungsachse befähigt ist. Die Substitution des Iminstickstoffatoms mit einem Rest, der hinsichtlich einer Rotation des Triphenylphosphan-Liganden sterisch anspruchsvoller als die 1-Phenylethylgruppe ist, führt also zu einer Destabilisierung des Moleküls und bei Raumtemperatur zu dessen Zerfall.

Diese Erkenntnisse untermauern somit die Feststellung, daß die relative thermodynamische Stabilität der Diastereomeren (**8a**) und (**8b**) auch durch die Rotationsfähigkeit des Triphenylphosphan-Liganden beeinflusst wird. Die durch den Zerfall des Moleküls neu erscheinenden Signale im Verschiebungsbereich für die Protonen des η^6 -C₆H₆-Liganden und im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum konnten nicht sicher zugeordnet werden. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum war kein freies Triphenylphosphan nachweisbar.

2.4.5 Synthese, Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, (**12**) - ein Solvensintermediat der Substitutionsreaktionen?

Neben kinetischen Messungen kann die Isolierung und Charakterisierung von Zwischenprodukten, sofern diese ausreichend stabil sind, Informationen über den Ablauf einer chemischen Reaktion liefern. Deshalb wurde der Versuch unternommen, das Intermediat der in Aceton durchgeführten Substitutionsreaktionen zu isolieren.

Erwartet wurde der in Schema 31 dargestellte, wohl als Diastereomerengemisch anfallende Komplex mit einem über das Carbonylsauerstoffatom koordinierten Acetonmolekül. η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe mit koordinierten Acetonliganden, die zum Teil thermolabil sind [64], wurden bereits charakterisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht [60, 64].

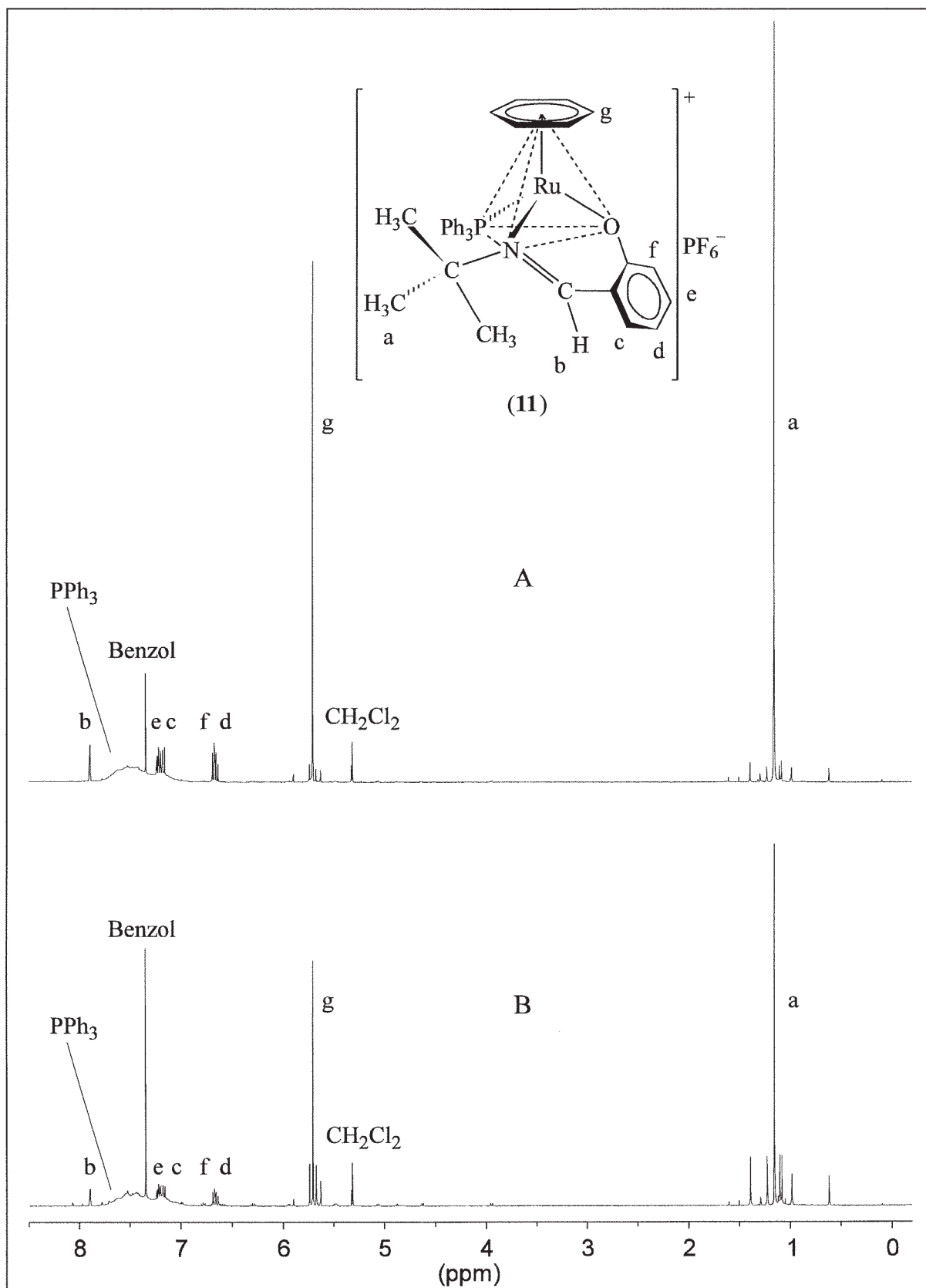
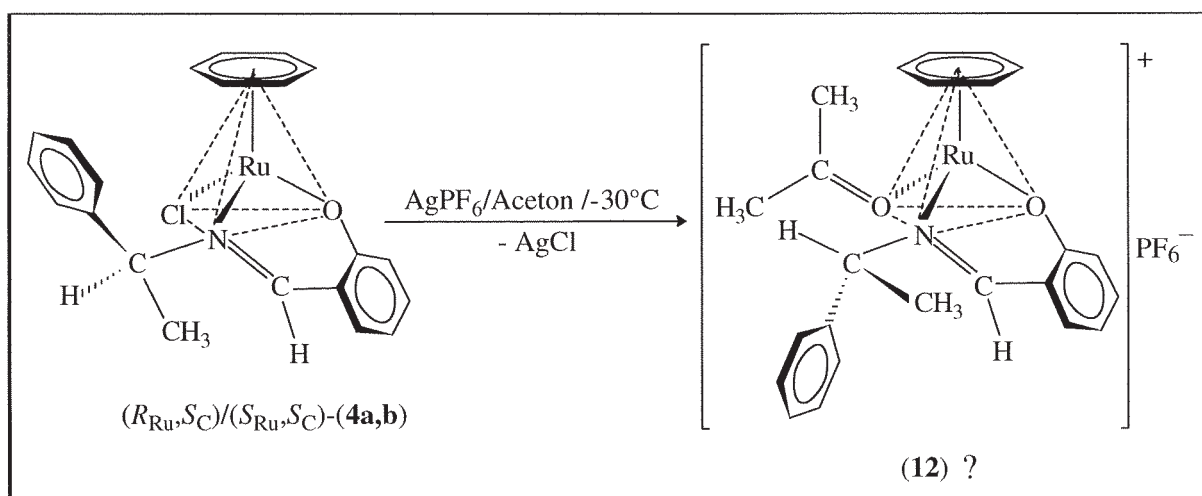


Abb. 42. ^1H -NMR-Spektren von (II) vor (A) und nach (B) der Messung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren (CD_2Cl_2 , 21°C , y-Skalierung anhand der Höhe des Solvenssignals).

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

In einem Fall bildete sich aus dem Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Ru}\{\text{OC}(\text{CH}_3)_2\}_3](\text{BF}_4)_2$ bei Raumtemperatur erstaunlicherweise über eine Aldol-Kondensation der Acetonliganden eine neue Komplexverbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3)\text{Ru}\{(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COCH}_3\}](\text{BF}_4)_2$ mit Diacetonalkohol als Chelatliganden und einer dreibeinigen Klavierstuhl-Geometrie [64]. Berücksichtigt man die Tatsache, daß Rutheniumkomplexe wie zum Beispiel $[\text{Ru}(\text{BINAP})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$ [148] und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{SO}_4$ [50] saure Eigenschaften aufweisen, so wird diese Reaktion verständlich. Die ersten beiden dieser Komplexe katalysieren sogar die Acetalisierung von Cyclohexanon mit Methanol [148].

Die Synthese des vermeintlichen Solvatkomplexes erfolgte denkbar einfach in Analogie zu den Substitutionsreaktionen in Aceton, ohne jedoch nach der Abstraktion des Halogenidliganden mit Silberhexafluorophosphat einen Liganden mit σ -Donoreigenschaften anzubieten.



Schema 31. Die Synthese eines denkbaren Solvatkomplexes mit Aceton als Ligand; gezeigt sind nur die Diastereomeren mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration. Die Darstellung der Konformation der (S) - N -1-Phenylethylgruppe geschieht nur der Übersichtlichkeit wegen in der gegebenen Weise.

Durch Zugabe von Petrolether zu der noch kalten Reaktionslösung, Filtration und anschließende Kristallisation bei ca. -30°C wurden in 95% Ausbeute orange Kristalle von dendritischem Habitus erhalten. Die Kristallisation bei 5°C erbrachte in vergleichbaren Ausbeuten Kristalle derselben Farbe, parallelepipedischer Form und größtenteils

röntgenstrukturanalytischer Eignung. Die Löslichkeit der Kristalle in allen gängigen Solventien ist erheblich geringer als der Gehalt der Lösungen vor der Kristallisation vermuten ließ. In Analogie zu den bereits dargestellten Komplexen ist die Verbindung in Lösung äußerst luftempfindlich. Das IR-Spektrum (KBr-Matrix) zeigt eine intensive Carbonylbande bei 1720 cm^{-1} für in der Verbindung enthaltenes Aceton. Im Massenspektrum (Feld-Desorption) ist wie erwartet nur das Multiplettsignal des nach Abspaltung von Aceton entstehenden Komplexkations zu sehen, wobei die Signalaufspaltung die Isotopenverteilung des Rutheniums widerspiegelt. Der hohe Zersetzungspunkt, die sehr schlechte Löslichkeit und die außerordentliche Luftstabilität im festen Zustand sind ungewöhnlich.

In Abbildung 43 ist das CD-Spektrum der Verbindung (**12**) gezeigt. Auffallend ist der starke Intensitätsverlust der molaren dichroitischen Absorption $\Delta\epsilon$ im Vergleich zu den bisher dargestellten Komplexen.

In Abbildung 44 ist das bei 0°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ aufgenommene $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gezeigt. Überraschend ist die äußerst starke Hochfeldverschiebung und die weite Separation der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden im Vergleich zu den bisher dargestellten Komplexen. Ihre Integration legt ein Diastereomeren-

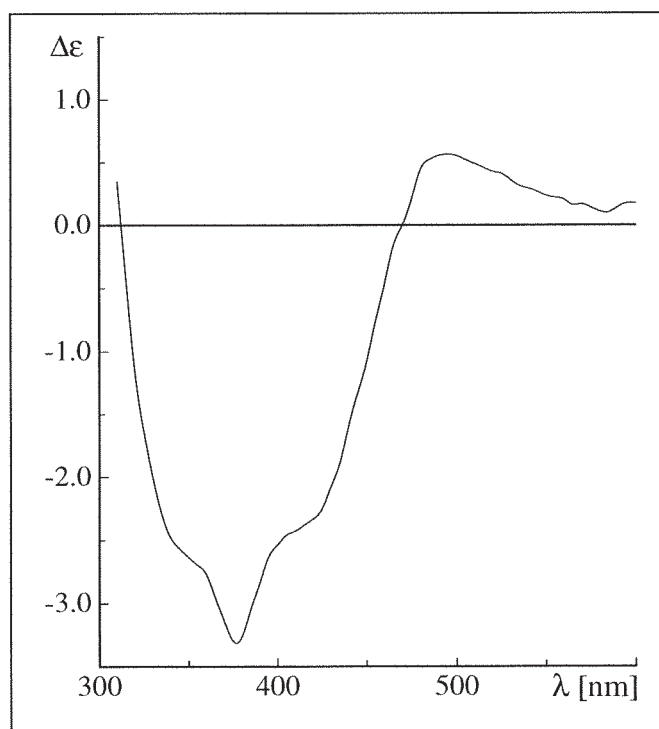


Abb. 43. CD-Spektrum der Verbindung (**12**) (Aceton, 22°C , $c = 4.78 \cdot 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$, $\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$]).

verhältnis für die Solvatkomplexe mit verschiedener Rutheniumkonfiguration von 1:1 nahe. Die Signale für die Protonen der Methylgruppe sowie des Methinprotons am stereogenen Kohlenstoffatom des Chelatliganden sind in Relation zu den bisher synthetisierten Verbindungen erheblich zu tiefem Feld verschoben.

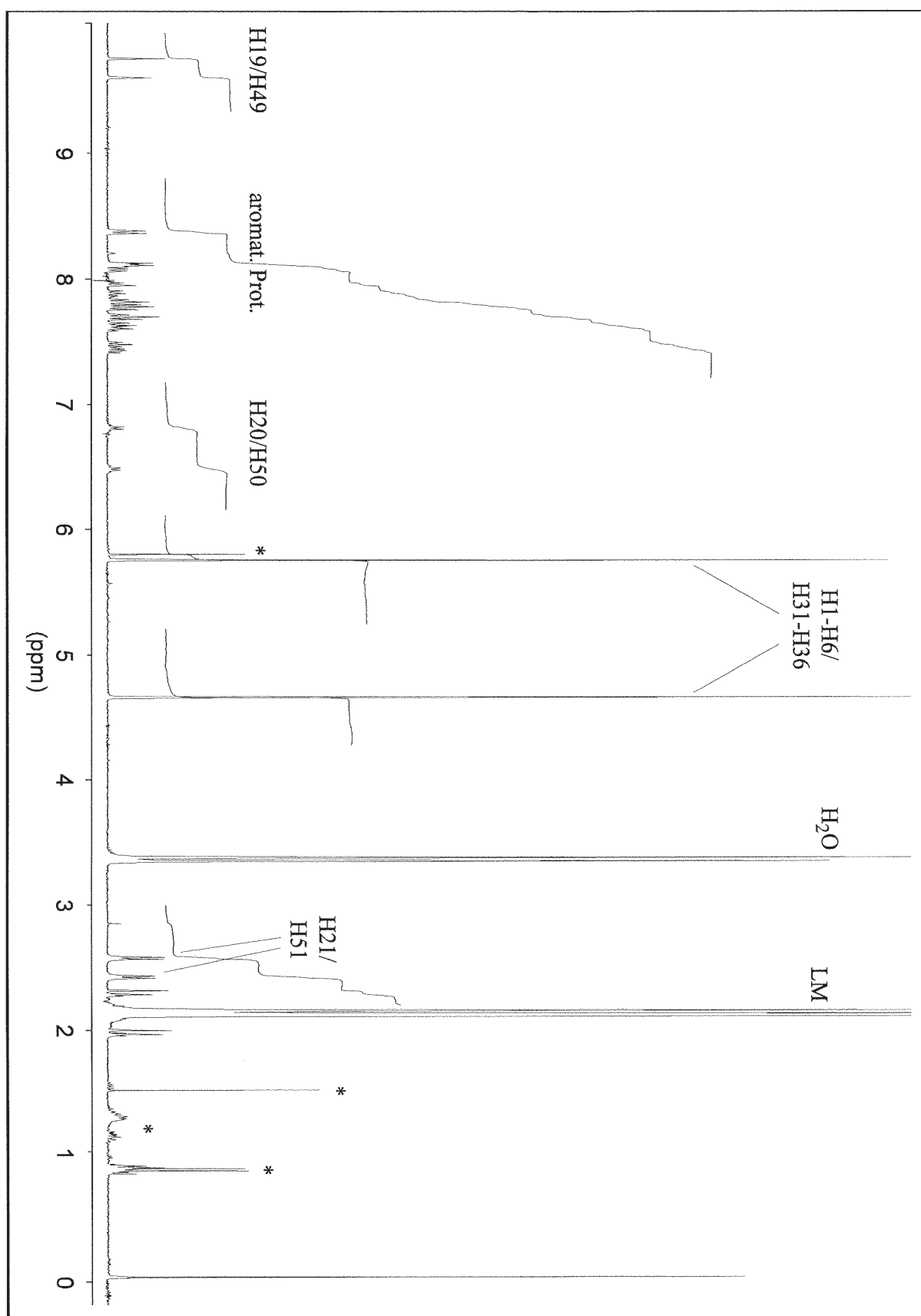


Abb. 44. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**10**) (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, TMS) bei 0°C , Signalzuordnung siehe Abbildung der Kristallstruktur, * CH_2Cl_2 bzw. Verunreinigung.

Die Kristallstrukturbestimmung mittels einer Röntgenstrukturanalyse lieferte die Erklärung für die ungewöhnlichen $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Eigenschaften. In Abbildung 45 ist der ORTEP-Plot der Kristallstruktur gezeigt. Die Verbindung (**12**) liegt im Kristall dimer vor, und es sind genau zwei Moläquivalente Aceton in die Elementarzelle eingebaut. Die Verbrückung zwischen den beiden $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]$ -Einheiten erfolgt über die Phenolatsauerstoffatome der Chelatliganden.

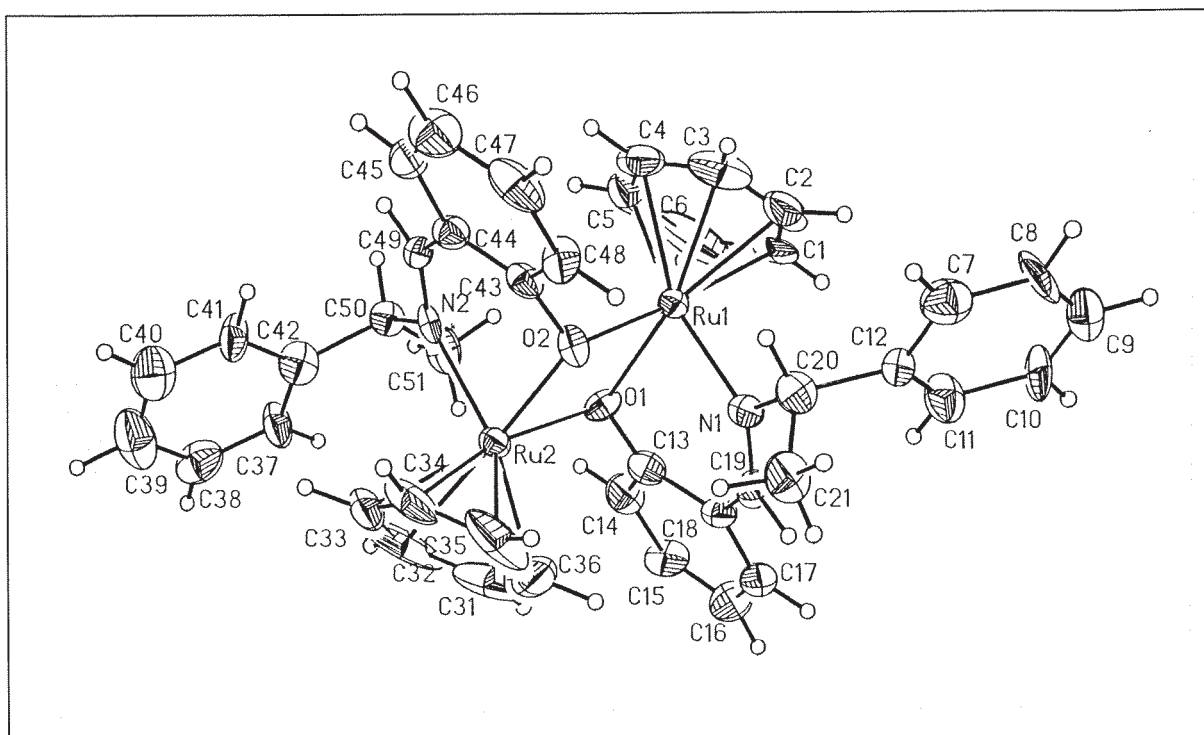


Abb. 45. Kristallstruktur von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, (**12**) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die PF_6 -Anionen und die Acetonmoleküle wurden der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 2.086(8), Ru1-O1 2.093(11), Ru1-O2 2.125(7), Ru1-C1 2.153(18), Ru1-C2 2.160(22), Ru1-C3 2.164(19), Ru1-C4 2.157(17), Ru1-C5 2.157(15), Ru1-C6 2.132(19), N1-C19 1.279(17), Ru2-N2 2.141(8), Ru2-O1 2.146(7), Ru2-O2 2.110(11), Ru2-C31 2.145(30), Ru2-C32 2.145(20), Ru2-C33 2.148(21), Ru2-C34 2.111(16), Ru2-C35 2.124(18), Ru2-C36 2.118(21), N2-C49 1.282(17); O1-Ru1-O2 74.9(4), N1-Ru1-O1 84.9(4), N1-Ru1-O2 81.2(3), O2-Ru2-O1 74.1(4), N2-Ru2-O2 82.9(4), N2-Ru2-O1 86.8(3), O1-Ru1-O2 74.9(4), O2-Ru2-O1 74.1(4), Ru1-O2-Ru2 105.4(0.4), Ru1-O1-Ru2 105.2(4).

Damit sind auch die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Befunde, welche ursprünglich mit einem in der Verteilung 1:1 vorliegenden Gemisch von diastereomeren Solvatkomplexen interpretiert wurden, in Einklang. Die dimere Verbindung (**12**) stellt eine quasimeso-Form dar. Beide stereogenen Kohlenstoffzentren weisen die erwartete (S_C)-Konfiguration auf. Die zwei stereogenen Rutheniumzentren besitzen jedoch eine unterschiedliche, stereochemische Umgebung.

Letzteres wird einsichtiger, wenn man den Sauerstoffatomen verschiedene Prioritäten zuordnet. Die Sauerstoffatome, welche innerhalb eines ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Rutheniumfragmentes zum chelatisierenden Salicylaldiminatliganden gehören, erhalten eine höhere, die „nur“ verbrückenden und damit in den Chelating des anderen Fragments eingebundenen dagegen eine niedrigere Priorität. Somit besitzt das in der abgebildeten Struktur rechte Rutheniumfragment die Konfiguration (S_{Ru}, S_C) und das linke (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration. Dabei entspricht die relative Konfiguration des rechten Fragmentes derjenigen, wie sie in den Kristallstrukturen der bisher beschriebenen, thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**4a**), (**5a**), (**6a**) und (**8a,c,d**) vorliegt.

Eine derartige Verbrückung von zwei Metallkernen über die Sauerstoffatome von eigentlich nur bidentaten Schiffischen Basen ist zwar nicht die Regel, aber doch schon bekannt [70, 149]. So erwiesen sich zweikernige, $\mu\text{-O}$ -verbrückte Kupfer(II)-Komplexe mit dreizähligen (O,N,O)-Schiffischen Basen als chelatisierenden Liganden und sterisch anspruchsvollen *ortho*-Alkoxyphenylsubstituenten als effiziente Katalysatorvorläufer bei der asymmetrischen Cyclopropanierung [70].

Die räumliche Nähe der Methylgruppe C51 zum verbrückenden Phenolatsauerstoffatom O1 ist sterisch sicher ungünstiger als eine entsprechende Anordnung des Wasserstoffatoms am stereogenen Kohlenstoffzentrum C50. Trotzdem nimmt die 1-Phenylethylgruppe eine Konformation hinsichtlich einer Rotation um die Bindung N2-C50 ein, die eine stabilisierende $\pi\text{-}\sigma\text{-T}$ -Wechselwirkung [82, 83] (gleichbedeutend mit dem „ β -Phenyleffekt“ [42, 72a, 80, 81]) zwischen dem Phenylsubstituenten und dem elektronenreichen η^6 -Arenliganden ermöglicht.

Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung (**12**) beobachteten Signalmuster sind mit einer diastereotopen Aufspaltung der entsprechenden Signale erklärbar. Voraussetzung hierfür ist, daß (**12**) in Lösung in der dimeren Struktur vorliegt. Die außerordentliche Stabilität im festen Zustand, die im Vergleich zu den bisher dargestellten Komplexen extrem schlechte Löslichkeit selbst in äußerst polaren Solventien wie Dimethylsulfoxid, Wasser und Aceton sowie die starke Hochfeldverschiebung der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden stützen die Annahme dieser dimeren Struktur auch in Lösung. Die starke Hochfeldverschiebung kann nur die Folge von zusätzlichen Bereichen hoher magnetischer Anisotropie sein. Neben dem Einfluß der Phenylsubstituenten des 1-Phenylethylrestes erfahren die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden eines $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]$ -Kerns eine weitere Abschirmung durch den Anisotropiekegel des aromatischen Ringsystems des Salicylaldiminatliganden des jeweils anderen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]$ -Fragments.

Wurde die zunächst bei -40°C $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessene Probe erwärmt, so erschienen bei Raumtemperatur die Signale für die Protonen einer weiteren Spezies. Die Signale konnten dem Aqua-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})\text{PF}_6]$, (**13**) zugeordnet werden. Dieser Komplex entsteht durch Zerfall des Dimeren (**12**) und Koordination von in $[\text{D}_6]$ Aceton enthaltenem Restwasser [39c] (siehe nächstes Kapitel). Bei Raumtemperatur lagen die Komplexe (**12**) und (**13**) mit einer Verteilung von 60-70% zugunsten von (**12**) vor. Die genaue Verteilung erwies sich als abhängig vom Restwassergehalt in $[\text{D}_6]$ Aceton und änderte sich auch nach drei Stunden Erwärmen auf ca. 45°C nicht. Die Abstraktion des Halogenidliganden im Diastereomergemisch (**4a,b**) bei -30°C wurde auch im Solvens $[\text{D}_6]$ Aceton ausgeführt, welches ebenfalls noch restliches Wasser enthielt. Die anschließende $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Vermessung der entstandenen roten Lösung bei -40°C zeigte erstaunlicherweise nur die Bildung des Aqua-Komplexes (**13**) an. Erst durch drei Stunden Erwärmen entstand der dimere Komplex (**12**) zu ca. 40%. Damit wird deutlich, daß sich bei in Aceton angebotenen Wasser als Ligand zuerst kinetisch kontrolliert der Aqua-Komplex (**13**) bildet.

Die Frage, ob der dimere Komplex (**12**) tatsächlich ein Intermediat der bei -35°C durchgeführten Substitutionsreaktionen am Fragment $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]^+$ darstellt, kann somit eindeutig verneint werden. Solange bei diesen Reaktionsbedingungen Liganden angeboten werden, die eine gleiche oder bessere σ,π -Donorfähigkeit als der Aqualigand aufweisen, wird kinetisch kontrolliert das entsprechende Substitutionsprodukt gebildet. Ist die σ,π -Donorfähigkeit der angebotenen Liganden größer als die des Aqualiganden, so sind diese Komplexe thermodynamisch stabiler, und es bildet sich selbst bei höheren Temperaturen kein dimerer Komplex (**12**). Dieser muß sich also in Aceton erst strukturieren, vermutlich aus den prognostizierten Solvatkomplexen mit koordinativ gebundenen Acetonmolekülen.

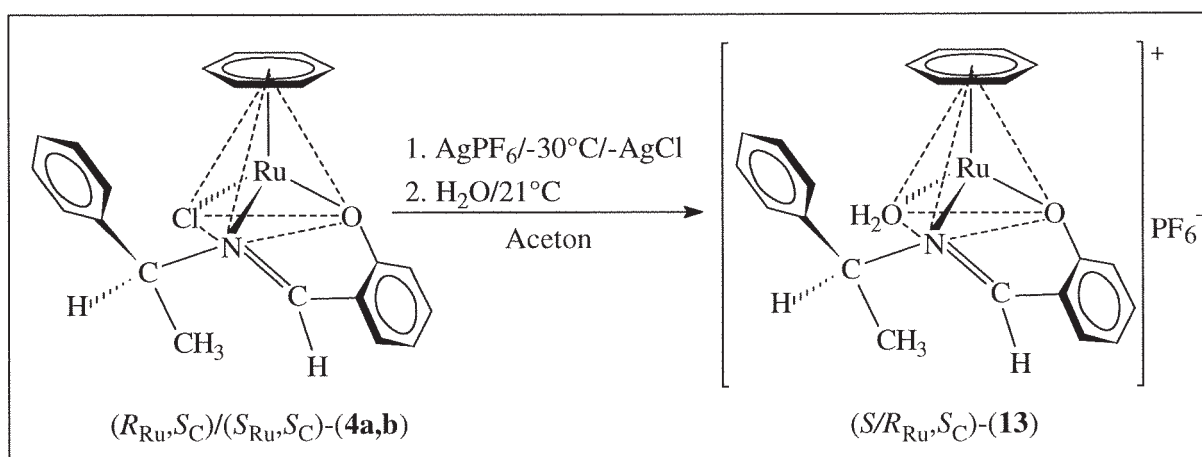
Mit diesen Erkenntnissen wird jedoch klar, daß für die Fälle, in denen die Epimerisierungs- oder Ligandenaustauschreaktionen mit den Komplexen (**8a**), (**8b**) und (**8c**) unter Dissoziation des Triphenylphosphan-Liganden verlaufen, durchaus mit der intermediären Bildung von (**12**) gerechnet werden muß. Damit würden auch die Reaktionsmechanismen D) (Kapitel 2.4.3.1) und D2) (Kapitel 2.4.3.5), vor allem bei hohen Umsätzen, komplexer als ursprünglich vorgeschlagen.

2.4.6 Identifizierung und Eigenschaften des Aqua-Komplexes



Mandal und Chakravarty berichteten bereits über die Charakterisierung und die Kristallstruktur des Aqua-Komplexes $[(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$. Sie konnten mittels Röntgenstrukturanalyse zwei unabhängige Komplexkationen mit Rutheniumzentren unterschiedlicher Konfiguration in einer Elementarzelle lokalisieren [39c]. Gleichwohl war im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur eine Verbindung nachzuweisen, weshalb sie ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden Diastereomeren vermuteten. So erschien es naheliegend, daß die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des dimeren Komplexes (**12**) in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ unter Anwesenheit von Restwasser bei Raumtemperatur zusätzlich detektierbare Verbindung identisch ist mit einem analogen Aqua-Komplex. In enger An-

lehnung an die beschriebene Synthese des entsprechenden η^6 -*para*-Cymol-Rutheniumkomplexes [39c] erfolgte deshalb zu einer Überprüfung dieser Annahme die Darstellung des Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13**). In Schema 32 ist die Synthese im Formelbild verdeutlicht. Nach Abstraktion des Halogenidliganden im Diastereomerengemisch (**4a,b**) mit Silberhexafluorophosphat bei -35°C in Aceton wurde die Reaktionslösung filtriert und eingengt. Die langsame Zugabe eines im Vergleich zum restlichen Solvens etwa fünffachen Volumens an Wasser bewirkte die Fällung eines feinen, mikrokristallinen und ziegelroten Niederschlages.



Schema 32. Die Synthese des Aqua-Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13**); hier ist nur das Diastereomere mit $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration gezeigt.

Dieser Niederschlag ist im festen Zustand luftstabil, in Lösung dagegen stark luftempfindlich. Obwohl eine befriedigende Elementaranalyse erhalten wurde, zeigten sich in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit einem Anteil von ca. 28% auch die Signale der dimeren Komplexverbindung (**12**). Mehrere Versuche, den Aqua-Komplex (**13**) unter abgewandelten Bedingungen rein zu erhalten, scheiterten und lieferten immer denselben Anteil an (**12**) im isolierten Produkt. Auch bei tiefen Temperaturen gelöste und vermessene Proben zeigten diese „Verunreinigung“ in derselben Menge, so daß die Ursache hierfür wohl in einer aufgrund der Schwerlöslichkeit von (**12**) nicht zu vermeidenden Mitfällung des dimeren Komplexes (**12**) liegt. Eine andere Erklärung wäre ein äußerst schnelles Gleichgewicht zwischen dem Aqua-Komplex (**13**) und dem Dimeren (**12**). Letzteres scheint jedoch aufgrund der erwiesenen, nur langsamen Entstehung von (**13**)

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

aus dem dimeren Komplex (**12**) zwischen 0°C und Raumtemperatur eher unwahrscheinlich zu sein.

In Abbildung 46 sind die in Dichlormethan und Aceton gemessenen CD-Spektren dargestellt. Die Messung in Dichlormethan erfolgte, um eventuelle Gleichgewichte im Solvens Aceton ausschließen zu können. Deutlich zu erkennen ist der prinzipiell gleiche Verlauf der Spektren. Die energetische Lage des intensivsten Minimums wird bei Übergang vom Solvens Dichlormethan zu Aceton um fast 20 nm bathochrom verschoben. Die energetische Lage der Extrema von CD-Spektren ist äquivalent mit der Lage der Maxima in UV/Vis-Spektren, und das kurzwelligste Minimum kann einem MLCT-

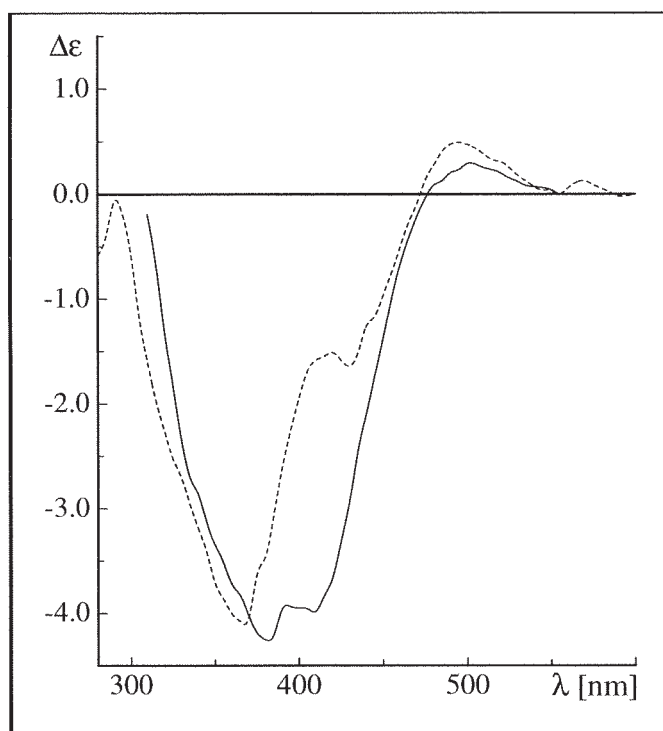


Abb. 46. CD-Spektren des Aqua-Komplexes (**13**)

(—, Aceton, $c = 3.40 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$,
-----, CH_2Cl_2 , $c = 2.10 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$
 21°C , $\Delta\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$).

Übergang ($d \rightarrow \pi^*$ -Iminfunktion, u. U. auch kombiniert mit einem $n \rightarrow \pi^*$ -Intraligandübergang der Iminfunktion) [69, 150] zugeordnet werden. Damit läßt sich ableiten, daß der nach Lichtabsorption angeregte Zustand des Moleküls polarer als der Grundzustand ist, und somit auch durch das polarere Solvens Aceton besser stabilisiert wird. Eine Erklärung hierfür wäre, daß im Grundzustand die koordinativen Metall-Ligand-Bindungen weniger stark polarisiert sind als im angeregten Zustand.

Zum Nachweis eines Gleichgewichts zwischen den Diastereomeren

($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- und ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13a**) und (**13b**) wurde eine Probe von (**13**) in auf -40°C gekühltem $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gelöst und bei variabler Temperatur von -90°C bis zu Raumtemperatur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. In Abbildung 47 sind diese Spektren abgebildet.

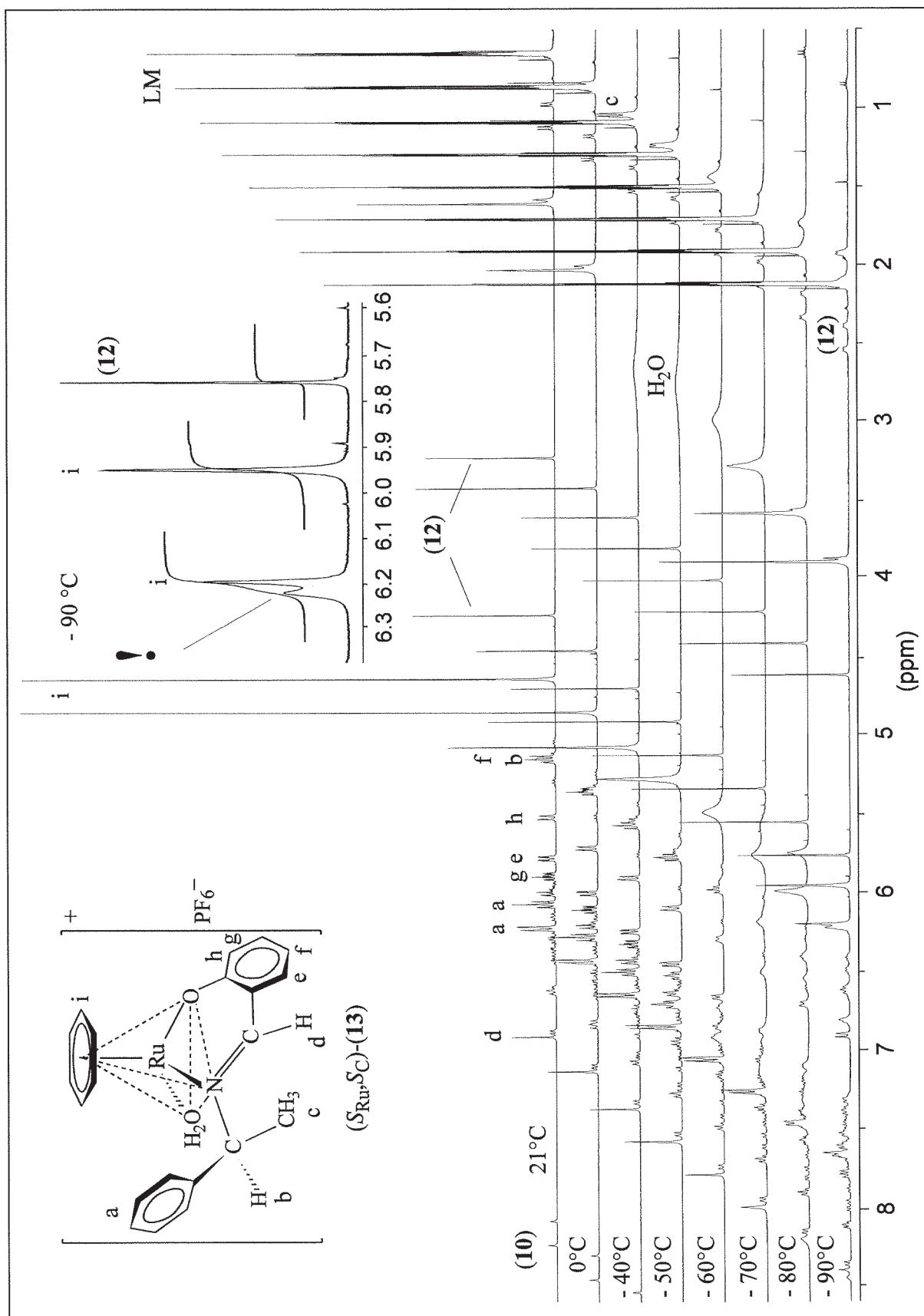
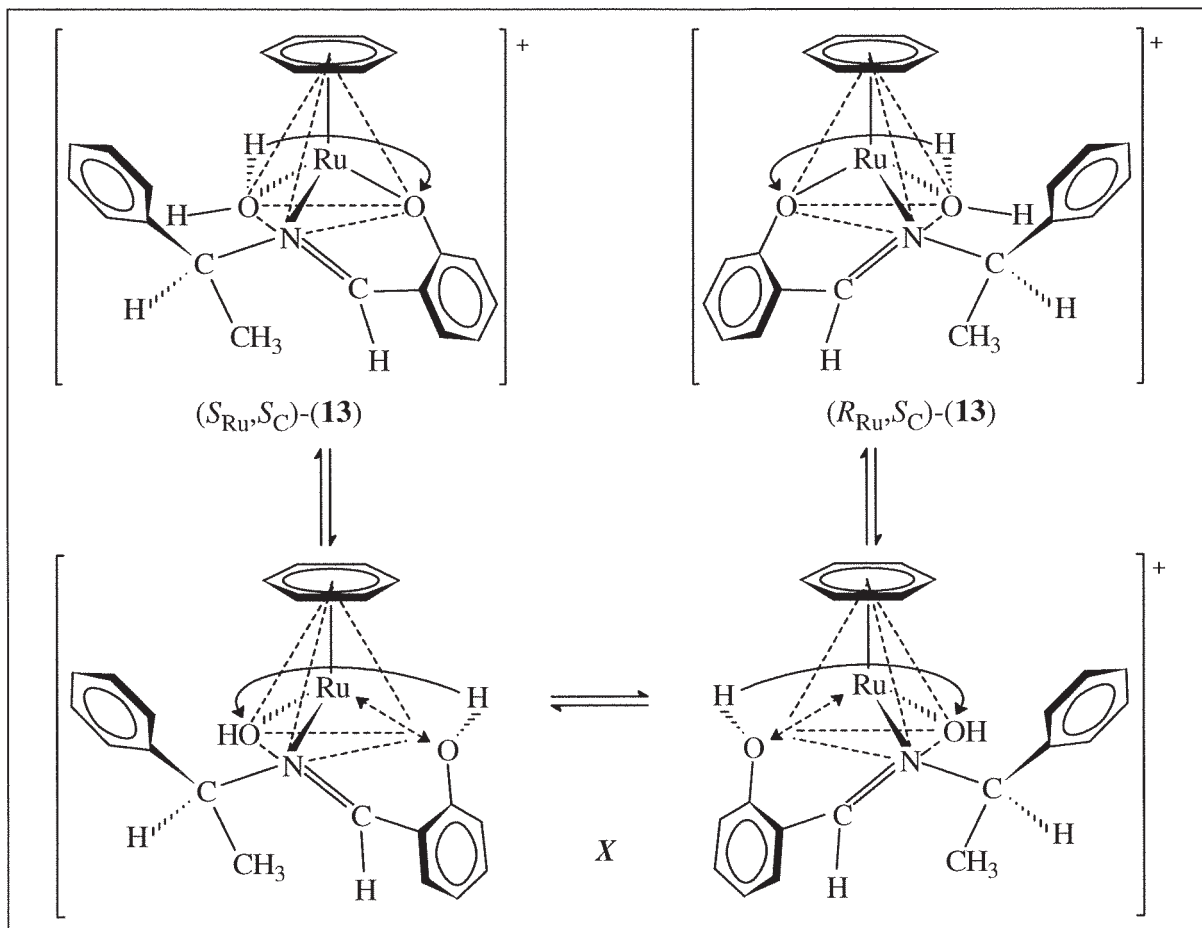


Abb. 47. $^1\text{H-NMR}$ -VT-Spektren von (13) (offset = 0.2 ppm, y-Skalierung anhand der Höhe des Solvenssignals). Nur das $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -konfigurierte Diastereomere ist gezeigt.

Überraschenderweise konnten dabei weitere Prozesse detektiert werden. So verbreitert sich bei Abkühlung das Signal des Restwassers bis bei -40°C Koaleszenz auftritt, während dagegen das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden nur mäßig breiter erscheint. Dieser Effekt kann unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Rutheniumkomplexe wie $[\text{Ru}(\text{BINAP})_2](\text{BF}_4)_2$, $[\text{Ru}(\text{DMSO})_6](\text{ClO}_4)_2$ [148] und der Triaqua-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](\text{SO}_4)_2$ [50] auch saure Eigenschaften aufweisen, mit einem Protonenaustausch zwischen komplex gebundenen und freien Wassermolekülen erklärt werden. Ab einer Temperatur von -50 bis -60°C beginnt das Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden zu koaleszieren, während das Signal für die Wassermoleküle wieder an Intensität gewinnt. Diese Erscheinung wird einer Verlangsamung des Ligandenaustauschs zugeschrieben, zumal bei einer Temperatur von -80°C deutlich zwei Signale im Bereich der η^6 -Arenligandenprotonen anwachsen, die den beiden Diastereomeren ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- und ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-**(13)** zugeordnet werden. Erstaunlich ist, daß bei einer Temperatur von -90°C eine dritte Spezies im Verschiebungsbereich für die Signale der Protonen für die η^6 -Arenliganden erscheint. Das entsprechende Signal ist in Abbildung 47 im Einschub mit einem Ausrufezeichen gekennzeichnet. Eine Messung bei dieser Temperatur bis zu einer chemischen Verschiebung von -35 ppm liefert aufgrund fehlender Signale im negativen Verschiebungsbereich keine Anhaltspunkte, daß es sich hierbei um einen Komplex mit einem Hydridliganden handelt. Aus diesem Grund wird als Erklärung die Verlangsamung eines intramolekularen Protonenaustauschs zwischen dem Aqua-Liganden und der Phenolat-Funktion des Salicylaldiminatliganden vorgeschlagen. In Schema 33 erfolgt eine anschauliche Darstellung im Formelbild.

Bei dieser, nur bei sehr tiefen Temperaturen nachweisbaren Spezies sollte es sich um eine Zwischenstufe *X* mit einem Hydroxoliganden und dem nur schwach koordinierten, protonierten Salicylaldimin handeln. Sie gewährleistet aufgrund der Instabilität der koordinativen Bindung zwischen dem zentralen Rutheniumatom und dem Sauerstoffatom der Hydroxygruppe des Salicylaldimins die schnelle Inversion der stereogenen Metallzentren. Gegenüber intermolekularen Austauschreaktionen sollte dieser intramolekulare Prozeß entropisch bevorzugt sein. Der Prozeß ist eng verknüpft mit den Prin-

zipien wie sie beim Mechanismus der internen konjugierten Base (S_N1CB oder DCB) bei dissoziativen Reaktionen anzutreffen sind [125f, 151].



Schema 33. Ein möglicher intramolekularer Protonenaustausch in der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13**) über die Zwischenstufe X.

Abschließend sei vermerkt, daß Mandal und Chakravarty zu Recht ein schnelles Gleichgewicht zwischen den Diastereomeren $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - und $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{ClO}_4$ vermuteten. Die Chemie von η^6 -Aren-Ruthenium(II)-aqua-Komplexen ist jedoch vor allem in wasserhaltigen Lösungsmitteln sehr komplex [50, 118]. Deshalb scheint unter Berücksichtigung der hier beobachteten Phänomene die Reduktion auf einfache Gleichgewichte zwischen Diastereomeren mit labilen Metallkonfigurationen nicht gerechtfertigt zu sein.

2.4.7 CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe aus der Salicylaldiminatreihe

In Abbildung 48 sind die CD-Spektren der Diastereomergemische (**3a,b**)-(**8a,b**) gezeigt. Der Verlauf der Spektren ist derselbe wie der für die bereits von Mandal und Chakravarty beschriebenen η^6 -*para*-Cymol-Ruthenium(II)-Komplexe mit **pesa** als Chelatligand. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß bei allen Verbindungen im Gleichgewicht in Lösung die (R_{Ru}, S_C)-konfigurierten Diastereomeren stark überwiegen [(**3a**):(**3b**) = 87:13; (**4a**):(**4b**) = 86:14, (**5a**):(**5b**) = 82:18, (**6a**):(**6b**) = 86:14, (**8a**):(**8b**) = 95.3:4.7]. Die Spektren sind im Falle unterschiedlicher, einzähliger Liganden von einem zum Teil sehr verschiedenem Verlauf. Während z. B. für (**5a,b**), (**6a,b**) und (**7**)

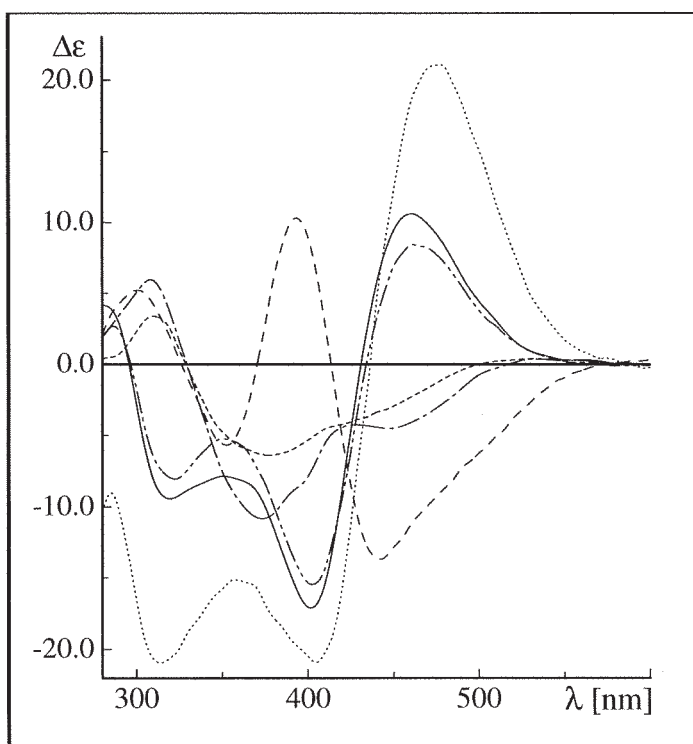


Abb. 48. CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe mit **pesa** als Chelatligand [CH_2Cl_2 , (**3a,b**) - - - -, (**4a,b**) - - - -, (**5a,b**) - - - -, (**6a,b**) — — —, (**7**) ·····, (**8a,b**) - - - -, 21°C, $c = 3.27-9.57 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ $\Delta\epsilon [l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]$].

zwischen 450 und 480 nm deutliche Maxima zu verzeichnen sind, weisen die Komplexe (**3a,b**) und (**4a,b**) hier nur schwache dichroitische Absorptionen $\Delta\epsilon$ auf. Für (**8a,b**) (und auch die entsprechende Verbindung mit dem η^6 -*para*-Cymolliganden [39]) zeigt sich bei 440 nm sogar ein intensives Minimum. Damit bestätigt sich, daß vergleichende Untersuchungen zur Konfigurationsbestimmung von optisch aktiven, metallorganischen Komplexen auf der Basis von CD-Messungen nur für den Fall sehr ähnlicher Liganden möglich sind. Deutlich erkennbar ist auch der analoge Verlauf der Spektren für die Komplexe

(**5a,b**), (**6a,b**) und (**7**) mit koordinierten Methylpyridinliganden. Die erhebliche Intensivierung der $\Delta\varepsilon$ -Werte für die Extrema des Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**7**) im Vergleich zu $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**6a,b**) ist die Folge für das bereits durch $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Messungen belegte alleinige Vorliegen des Diastereomeren ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(7).

2.5 Neue, optisch aktive $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ruthenium(II)-Komplexe mit chiralen N,N-Chelatliganden - der Einfluß der Donoratome auf die Konfigurationsstabilität

Neben der Größe [126a, 152] der gebildeten Chelatrings sollte auch die Kombination der Donoratome [126a, 153] einen großen Einfluß auf die Konfigurationsstabilität der optisch aktiven ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Rutheniumkomplexe ausüben. So bot sich ein Wechsel vom N,O-Chelatliganden (*S*)-N-2-(1-Phenylethyl)salicylaldiminat, **pesa** zu neutralen oder anionischen N,N-Chelatliganden wie (*S*)-N-2-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, **pepyra** und (*S*)-N-2-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldiminat, **pepy** an, um deren Einfluß auf die Stabilität der Rutheniumkonfiguration zu untersuchen. Die Synthese von achiralen Komplexen durch Umsetzung der dimeren η^6 -Aren-Ruthenium-chloro-Komplexe mit neutralen N,N-Chelatliganden wie 2,2'-Bipyridin oder 1,10-Phenanthrolin wurde bereits beschrieben [59a, 154], und die dort angegebenen Arbeitsvorschriften lieferten wertvolle, präparative Anhaltspunkte.

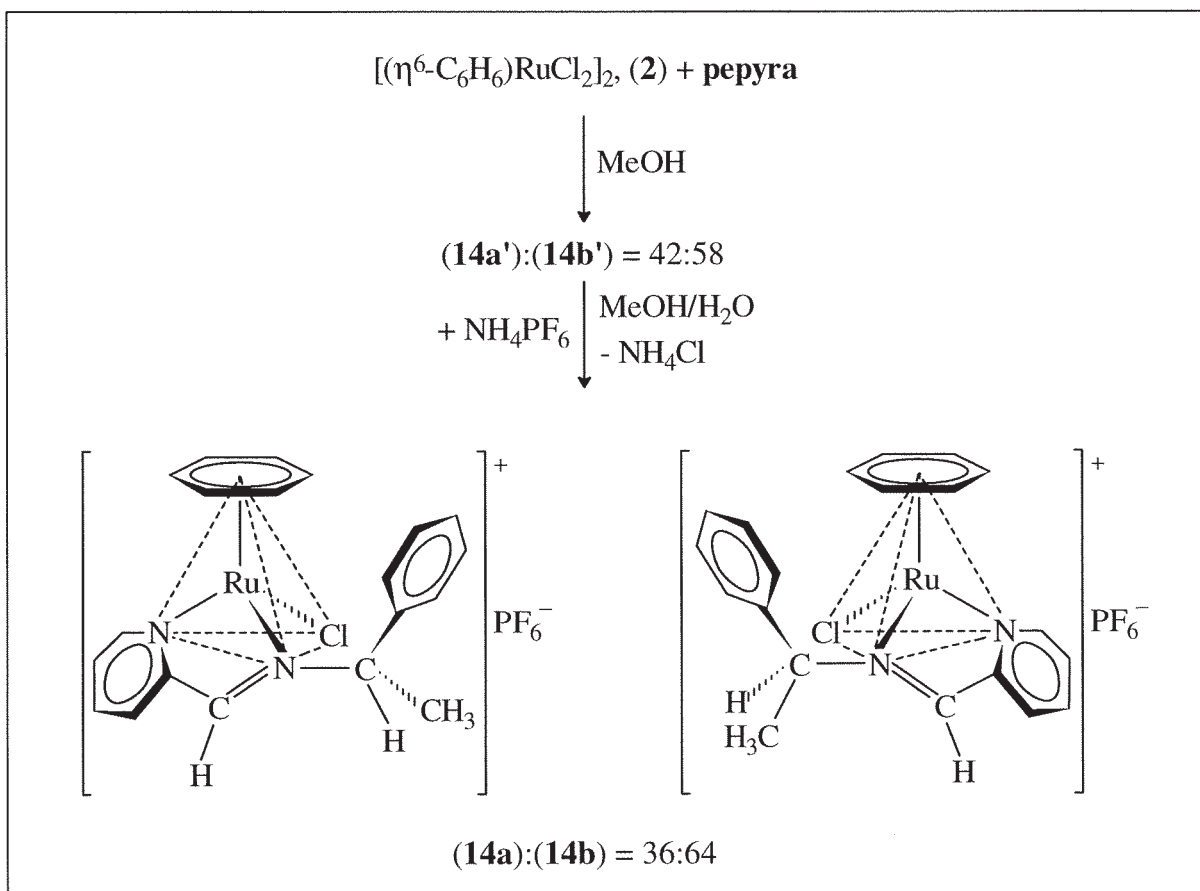
2.5.1 Darstellung und Eigenschaften von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{PF}_6$, (**14a,b**)

Die Darstellung des Diastereomerengemisches (**14a,b**) erfolgte in enger Anlehnung an bereits existierende Literaturvorschriften [59, 154]. So wurde eine Suspension des dimeren Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) in Methanol mit dem optisch aktiven Ligan-

den (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, **pepyra** eine Stunde gerührt. Nach Filtration der eingeeengten Lösung durch Celite wurde das verbliebene Solvens im Vakuum entfernt und der dunkelgelbe bis braune Rückstand in Chloroform aufgenommen. Schwarze bis dunkelbraune Flocken bildeten sich auf die Zugabe von Aceton und Essigester hin und wurden durch erneute Filtration entfernt. Die Zugabe von Essigester und Diethylether zum Filtrat ergab ein hellgelbes, stark hygroskopisches Pulver. Zur Reinigung des Produkts wurde diese Fällung mehrmals durchgeführt.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{-Cl}]\text{Cl}$, (**14a',b'**) zeigte in CDCl_3 eine Diastereomerenverteilung von 42:58. Aufgrund der hygroskopischen Eigenschaften von (**14a',b'**) war keine befriedigende Elementaranalyse möglich, und die salzartige Verbindung erwies sich in verschiedenen Solventien als sehr zeretzlich. Deshalb wurde durch Umsetzung mit Ammoniumhexafluorophosphat das Chlorid-Anion in einer Metathese-Reaktion gegen das PF_6 -Anion ausgetauscht und so die wesentlich stabilere Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{-Cl}]\text{PF}_6$, (**14a,b**) dargestellt.

In $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ wurde nach dem Anionenaustausch ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der Integration für die gespreizten Signale der Azomethinprotonen ein Diastereomerenverhältnis von 36:64 festgestellt. Die Synthese der Verbindung (**14a,b**) ist in Schema 34 kurz dargelegt. Durch einmaliges Umfällen aus kaltem Methanol mittels Zugabe von Toluol und Petrolether wurde ein analysenreines, oranges und mikrokristallines Pulver erhalten, das im festen Zustand luftstabil und in Lösung nur mäßig luftempfindlich ist. Die Diskrepanz zwischen den für (**14a',b'**) und (**14a,b**) erhaltenen Diastereomerenverteilungen erklärt sich durch Ausbeuteverluste während der Reinigung von (**14a',b'**) oder der Metathesereaktion. Dieser Verlust geht scheinbar mehr zu Lasten des besser löslichen Epimeren mit dem bei tieferem Feld erscheinenden ^1H -NMR-Signal für das Azomethinproton.



Schema 34. Die Synthese des Diastereomergemisches der Verbindung $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{PF}_6$, (**14a,b**).

Zahlreichen Versuchen, die Diastereomeren der salzartigen Verbindung (**14a,b**) durch Kristallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln und diversen Mischungen getrennt zu erhalten, war kein Erfolg beschieden. So wurden zwar durch Kristallisation aus Aceton/n-Hexan gut ausgeprägte, große, tafelförmige Kristalle von oranger Farbe in Ausbeuten bis zu 73% erhalten. $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch waren jedoch nur Diastereomerenverteilungen (**14a**):(**14b**) von 1:1 feststellbar, und im IR-Spektrum zeigte sich eine intensive Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} für die Carbonyl-Valenzschwingung von in das Kristallgitter eingebautem Aceton. Die Kristallisation aus Methanol dagegen ergab eine Anreicherung des in Lösung weniger bevorzugten Diastereomeren von 32 auf 58%. Erfolgversprechender erschien es, die Diastereomerenmischung in einem Gemisch aus Methanol/Chloroform (9:1) zu rühren, und die überstehende Lösung dann abzupipettieren. Im Rückstand konnte dadurch eine Anreicherung des in Lösung bevorzugten Epimeren von 64 auf 82% erreicht werden, während die Lösung die beiden

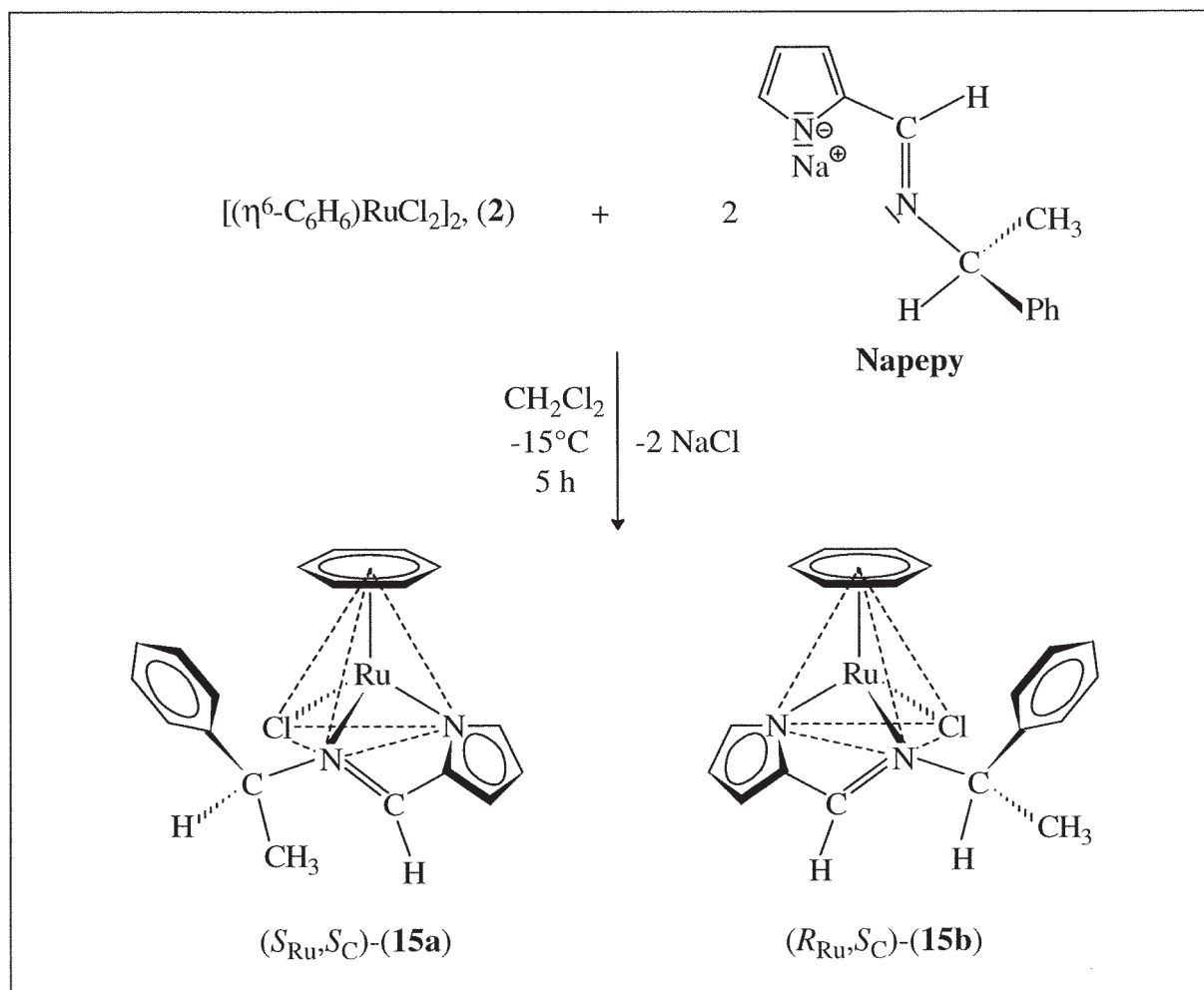
Diastereomen im Verhältnis 1:1 enthielt. Die Diastereomerenverteilung des Rückstands von 18:82 änderte sich auch nach mehr als 24 Stunden Stehenlassen der für ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen bereiteten Lösung nicht. Die Konfiguration der Rutheniumzentren ist somit bei Raumtemperatur stabil. Zweifellos trägt die Bildung eines im Gegensatz zu Salicylaldiminatliganden fünfgliedrigen Chelatrings, die im Regelfall stabiler sind [126a, 153], dazu bei. Ein größerer Beitrag zu der im Vergleich zu den analogen Salicylaldiminatkomplexen (**3a,b**) und (**4a,b**) erheblich größeren Stabilität der Metallkonfiguration wird dem Austausch des Phenolatsauerstoff-Donoratoms gegen ein Pyridinstickstoff-Donoratom zugeschrieben. Die durch die positive Ladung geringere, effektive Elektronendichte am stereogenen Metallzentrum trägt höchstwahrscheinlich ebenfalls zur erhöhten Konfigurationsstabilität bei.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden weitere Versuche mit der hier vorgestellten Substanzklasse nicht durchgeführt. Die Aussicht auf eine effiziente Diastereomerentrennung war mit den im nächsten Kapitel vorgestellten Verbindungen erheblich größer.

2.5.2 Darstellung und Charakterisierung von $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru(pepy)Cl}]$, (**15a**)

Im Gegensatz zum Chelatliganden **pepyra** vermag **Hpepy** wegen der zu geringen Lewis-Basizität des Heteroatoms im Pyrrolsystem nicht als Neutralligand zu agieren [71]. Deshalb wurde die Verbindung, wie schon für das chirale Salicylaldiminderivat **Hpesa** beschrieben, vor der Umsetzung mit dem dimeren Komplex (**2**) mit Natriumhydrid in auf 0°C gekühltem Dichlormethan deprotoniert. Nach Kühlung der nahezu farblosen Lösung auf -15°C wurde der dimere Rutheniumkomplex (**2**) zugesetzt, und die Suspension wurde fünf Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die entstandene, dunkelgelbe Lösung wurde durch Celite filtriert. Beim Abziehen des Solvens im Vakuum bildete sich ein gelber Schaum. Dieser Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen und bei einer Temperatur von ca. -15°C an Kieselgel chromatographiert. Mit einer 1:1-Mischung von Dichlormethan und Essigester als Laufmittel wurde das

Diastereomerenmisch als orange Zone entwickelt. Nach dem Einengen der Lösung wurde durch Zugabe von Diethyl- und Petrolether das Produkt als analysenreines, oranges Pulver in 87% Ausbeute erhalten. In Schema 35 ist die Synthese des Diastereomerenmisches (S_{Ru}, S_C)-(15a)/(R_{Ru}, S_C)-(15b) ausgehend von $[(\eta^6-C_6H_6)RuCl_2]_2$, (2) und Napepy in einer Formeldarstellung anschaulich dargelegt.



Schema 35. Die Synthese des Diastereomerenmisches der Verbindung $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)Cl]$, (15a,b).

Die relative Konfiguration des im Formelbild gezeigten Diastereomeren (15a) entspricht den (R_{Ru}, S_C)-konfigurierten Diastereomeren (3a)-(8a). Aufgrund der im Vergleich zum Iminstickstoffatom niedrigeren Priorität des Pyrrolatstickstoffatoms [13-15, 42] wechselt jedoch die stereochemische Kennzeichnung des stereogenen Rutheniumzentrums von (R_{Ru}) nach (S_{Ru}). Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung des erhaltenen Pulvers in $CDCl_3$ ergab anhand der Integration für die bei 1.75

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

bzw. 1.98 ppm erscheinenden Signale für die Protonen der Methylgruppe ein Diastereomerenverhältnis von 68:32 zugunsten des Isomeren mit dem bei höherem Feld liegendem Signal. Im Vergleich zu den strukturanalogen $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ruthenium(II)-chloro-salicylaldiminatkomplexen (**3a,b**) und (**4a,b**) ist hier die Trennung der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden der beiden Diastereomeren mit 0.04 ppm nur sehr gering. Beide Signale sind jedoch im Vergleich zu ähnlichen $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ruthenium(II)-Komplexen mit achiralen N,N-Donorchelatliganden [59a, 155] signifikant zu höherem Feld verschoben. Somit ist für beide Diastereomere eine Vorzugsbeteiligung der in Schema 35 dargelegten Konformationen hinsichtlich einer Rotation der 1-Phenylethylgruppe um die Bindung zwischen dem stereogenen Kohlenstoffatom und dem Iminstickstoffatom als sehr wahrscheinlich anzunehmen. Diese Konformation gestattet eine "face-on"-Ausrichtung des Phenylsubstituenten im Hinblick auf den $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden und bewirkt so über die magnetische Anisotropie des Phenylrings einen „Scheinwerfer-Effekt“ [10, 72a].

Die Bevorzugung der gezeigten Konformationen auch in Lösung wird durch folgende Beobachtungen gestützt. Im Falle des Diastereomeren (**15a**) erfährt das Signal für das Methinproton (5.61 ppm) im Vergleich zum freien Liganden **Hpepy** (4.42 ppm) eine signifikante Tieffeldverschiebung von 1.19 ppm [(**15b**): 5.08 ppm]. Das Signal für die Protonen der Methylgruppe dagegen ist für das Diastereomere (**15b**) (1.98 ppm) im Vergleich zu (**15a**) (1.75 ppm) um 0.25 ppm tieffeldverschoben. Die aufgezeigten Effekte könnten in einer elektronischen Beeinflussung der genannten Substituenten durch den Chloridliganden begründet sein. Die unterschiedliche thermodynamische Stabilität von (**15a**) und (**15b**) wäre somit durch destabilisierende, sterische Wechselwirkungen zwischen dem Chloridliganden und der Methylgruppe für (**15b**) erklärbar.

Durch Kristallisation des nach der Synthese erhaltenen orangen Pulvers aus Chloroform/Petrolether (2:1) bei 5°C wurden rotorange, prismatische Kristalle in Kristallisationsausbeuten von bis zu 90% und mit röntgenstrukturanalytischer Eignung erhalten. Deren $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung anhand einer bei -40°C bereiteten und bei -20°C vermessenen Lösung in CDCl_3 ließ nur die Signale des vor der

Kristallisation in Lösung bevorzugten Diastereomeren erkennen. Die nach drei Stunden abermals erfolgte Messung bei Raumtemperatur zeigte wieder dasselbe Diastereomerenverhältnis von 68:32 wie vor der Kristallisation.

In Abbildung 49 ist das bei -20°C gemessene ^1H -NMR-Spektrum des reinen Diastereomeren (**15a**) dargestellt. Die Signalzuordnung wurde durch die Aufnahme von $^1\text{H},^1\text{H}$ -COSY und $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -Korrelationsspektren gesichert. Darüberhinaus belegten die Elementaranalyse, die IR- sowie die NMR-spektroskopische Charakterisierung von Lösungen der Kristalle, daß ein Moläquivalent Chloroform in das Kristallgitter eingebaut wurde. Dies führte in einigen Fällen dazu, daß sich die Oberfläche der Kristalle bei Raumtemperatur innerhalb weniger Stunden trübte. (**15a**) wurde in weit größerer Ausbeute erhalten als der Diastereomerenverteilung bei Raumtemperatur entspricht. Auch in diesem Fall garantierte somit eine asymmetrische Umwandlung zweiter Art [76] über die Epimerisierung unter den Kristallisationsbedingungen die Gewinnung des reinen Diastereomeren (**15a**) in hohen Ausbeuten.

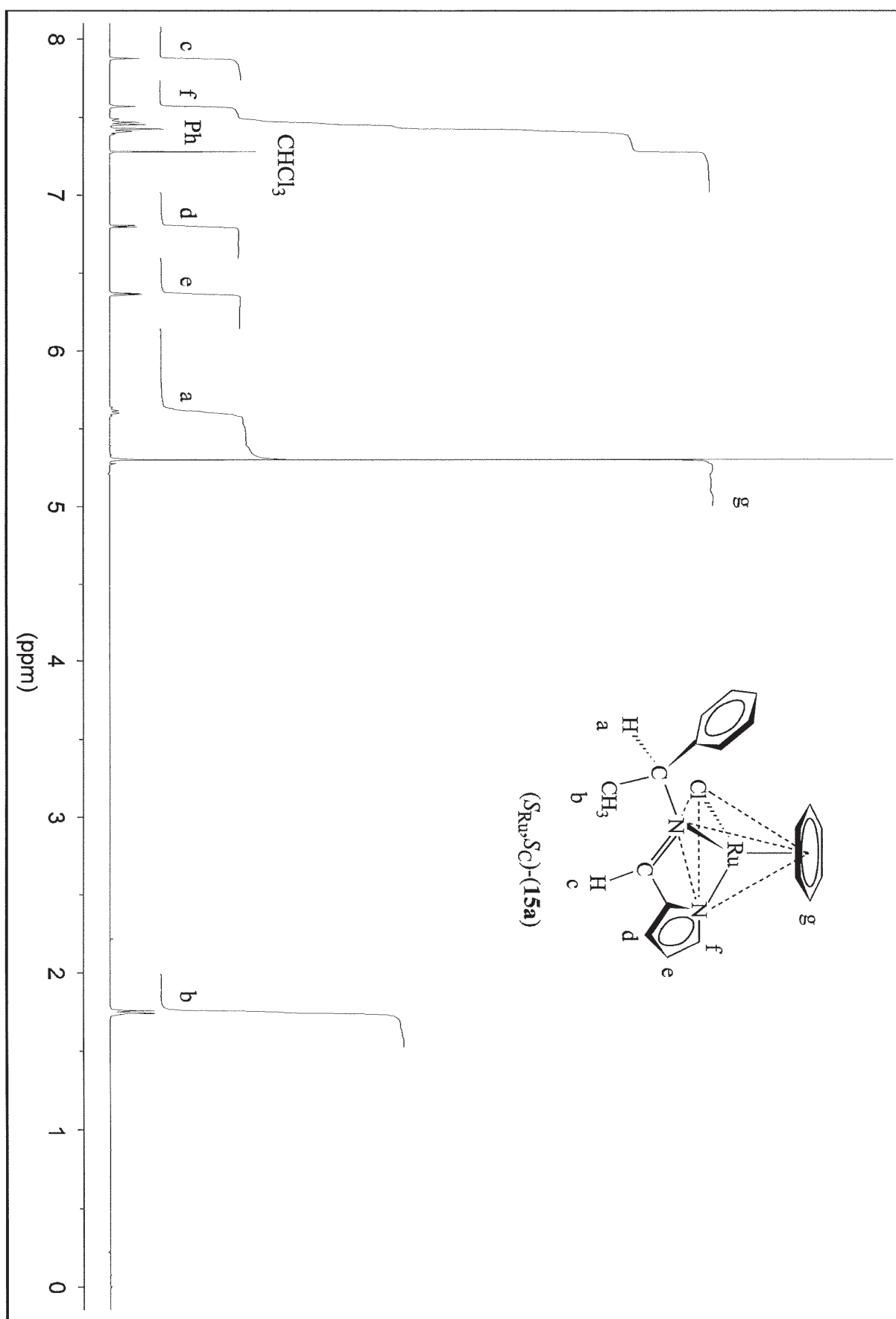


Abb. 49. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **(15a)** (400 MHz, -20°C , CDCl_3).

2.5.2.1 Kristallstruktur von (15a)

Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des isomerenreinen Diastereomeren (15a) wurde anhand der erhaltenen Einkristalle eine Kristallstrukturbestimmung mittels der Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Abbildung 50 als ORTEP-Darstellung zu sehen. Die Bestimmung der Prioritäten für die Liganden [13-15] des pseudo-tetraedrisch koordinierten, stereogenen Rutheniumzentrums ergibt die nachstehend aufgeführte Sequenz.



Somit kommt dem Komplex aufgrund der Vertauschung der Priorität der beiden Chelatliganden-Donoratome im Vergleich zu den bisher beschriebenen, ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-konfigurierten Salicylaldiminatkomplexen trotz gleicher relativer Konfiguration die stereochemische Kennzeichnung ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$) zu.

Wegen der deutlich geringeren Entfernung der zwei Stickstoffdonoratome und dem gebildeten fünf- statt sechsgliedrigen Chelatring weicht der Winkel N1-Ru1-N2 mit nur 77.1° deutlich von den 90° bei einer idealen oktaedrischen Koordinationsgeometrie ab. Bekannterweise zeigen Stickstoffliganden einen nur geringen *trans*-Effekt [125j]. Umso mehr verblüfft die Tatsache, daß die Bindungslänge des sich in *trans*-Stellung zum Pyrrolatstickstoff-Donoratom befindenden Kohlenstoffatoms C5 des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden zum Rutheniumatom um 0.06 \AA gegenüber denen der Kohlenstoffatome C1-C4 und C6 aufgeweitet ist. Die koordinative Bindung des Pyrrolatstickstoffatoms zum zentralen Rutheniumatom ist dabei aufgrund des teilweise ionischen Charakters um 0.06 \AA kürzer als die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem Metallatom. Obwohl im allgemeinen Stickstoffatome selbst im Falle von Pyrrolatliganden wenig zu einer π -Rückbindung für fähig gehalten werden [71], scheint dies in dem hier vorliegenden Fall nicht ganz ausgeschlossen zu sein. Die Beteiligung von im Vergleich zum Salicylaldiminat-System energetisch tiefliegenden, antibindenden π^* -Orbitalen des Pyrrolatrings an einer *trans*-labilisierenden Metall-Ligand-Rückbindung über das

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Stickstoffatom wäre als Erklärung für die beschriebenen, signifikanten Bindungslängeneffekte zumindest sehr verlockend. Erwähnenswerte, unterhalb der van-der-Waals-Radien liegende, nichtbindende Abstände sind in der Kristallstruktur von **(15a)** nicht zu finden.

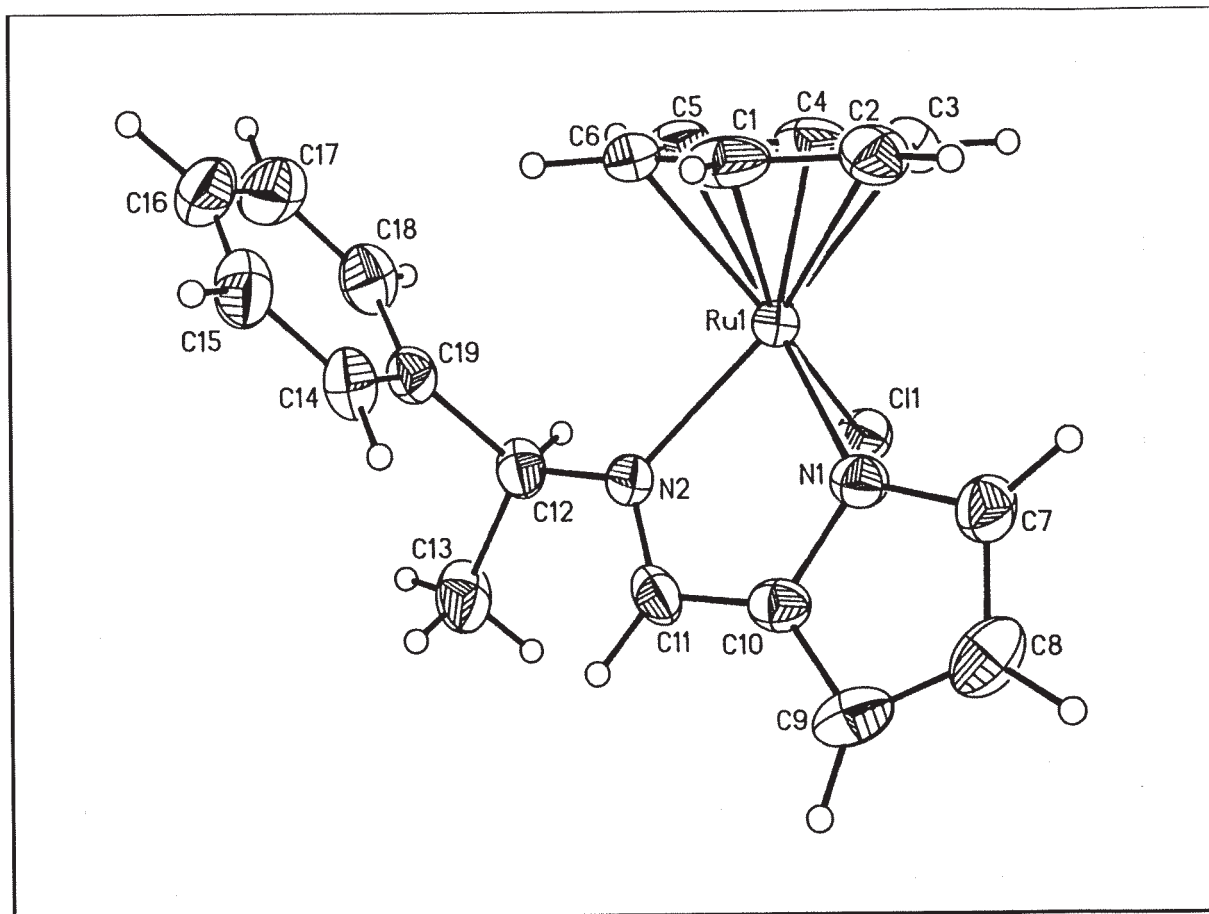


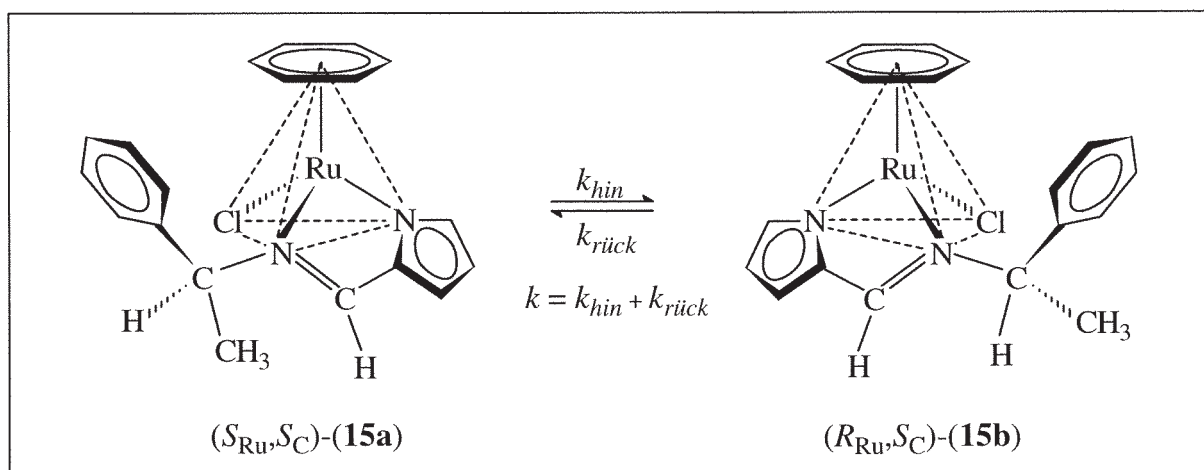
Abb. 50. Kristallstruktur von $(R_{Ru,S_C})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)Cl]$, **(15a)** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Das in die Elementarzelle eingebaute Chloroform-Molekül wurde der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Ru1-N1 2.037(6), Ru1-N2 2.101(5), Ru1-Cl1 2.396(4), Ru1-C1 2.153(8), Ru1-C2 2.156(7), Ru1-C3 2.166(7), Ru1-C4 2.151(8), Ru1-C5 2.208(7), Ru1-C6 2.151(8), N2-C11 1.278(7); N1-Ru1-N2 77.1(2), N1-Ru1-Cl1 87.6(2), N2-Ru1-Cl1 82.6(2).

Auch in der Struktur von **(15a)** orientiert sich der kleinste Substituent des stereogenen Kohlenstoffzentrums C12, das Wasserstoffatom, in Richtung auf den Chloridliganden Cl1. So beträgt der Abstand dieser Atome nur 3.18 Å und legt damit eine anziehende Wechselwirkung nahe [77, 78]. Der Winkel, um den das Kohlenstoffatom C13 der

Methylgruppe aus der Chelatringebene ausgelenkt ist, beträgt hier nur -12.2° . Der niedrige, gemittelte Abstand der Wasserstoffatome der Methylgruppe C13 zum Iminwasserstoffatom an C11 von 2.62 \AA spricht für eine sterische Abstoßung dieser Atome. Die flächenorientierte Anordnung des Phenylsubstituenten im Hinblick auf den η^6 -C₆H₆-Liganden ist vermutlich wieder auf eine anziehende Wechselwirkung zwischen dem Phenylring und dem elektronenreichen, aromatischen Liganden zurückzuführen [42, 72a, 80-83]. So beträgt der gemittelte Abstand zwischen den Kohlenstoffatomen C14, C18 und C19 des Phenylsubstituenten und C6 des η^6 -C₆H₆-Liganden nur 3.39 \AA .

2.5.2.2 Epimerisierung von (15a)

Wie bereits bei der Beschreibung der Synthese und Kristallisation der Verbindung (15a) angedeutet, und in Schema 36 verdeutlicht, epimerisiert auch diese Verbindung in Lösung bereits unterhalb von Raumtemperatur.



Schema 36. Die Diastereomeren (15a,b) epimerisieren bei Temperaturen oberhalb von 0°C mit der Geschwindigkeitskonstanten k .

Im festen Zustand ist die Konfiguration des Rutheniumzentrums von (15a) stabil. Im Gegensatz zum strukturanalogen η^6 -C₆H₆-Ruthenium(II)-chloro-salicyldiminat-Komplex (4a,b) ist hier die Energiebarriere genügend hoch, um die Kinetik der Epimerisierung in Lösung ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgen zu können.

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

Zu diesem Zweck wurde eine definierte Menge des Komplexes (**15a**) in ein NMR-Röhrchen eingewogen und nach Stickstoffsättigung mit auf -40°C gekühltem und mit Argon gesättigtem CDCl_3 versetzt. Die Entfernung restlicher Spuren von Sauerstoff erfolgte wieder durch mehrmaliges Ausfrieren und Schmelzen der Lösung im Hoch-

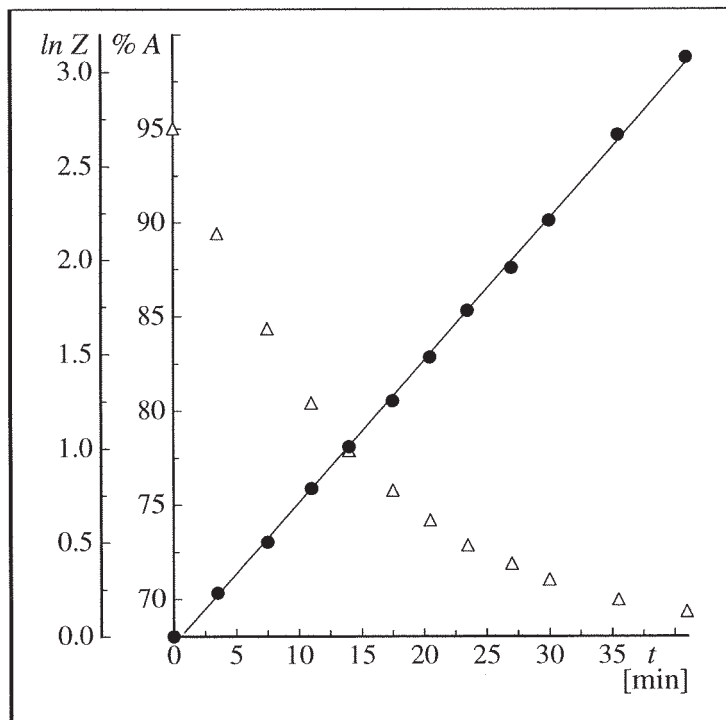


Abb. 51. Kinetik der Epimerisierung von (**15a**) (Δ) mit Auswertung nach erster Ordnung (\bullet) $\{\text{CDCl}_3, T = (27.0 \pm 0.3)^{\circ}\text{C}, c = (3.49 \pm 0.05) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}\}$.

$T [^{\circ}\text{C}]$	27.0 ± 0.3
K_T	0.468 ± 0.007
$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	12.6 ± 0.1
$\tau [\text{min}]$	9.2 ± 0.1
$\Delta G_T^{\ddagger} [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	90.1 ± 0.1
r	0.9997

Tabelle 11. Kinetische Daten der Epimerisierung von (**15a**)

vakuum. Das NMR-Röhrchen mit der ausgefrorenen Probe wurde daraufhin unter Hochvakuum abgeschmolzen. Nach der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Vermessung bei -20°C zur Bestimmung des Startwertes $[A]_0$ [$A = (\mathbf{15a})$] wurde die Probe für definierte Zeitintervalle bei 27.0°C thermostatisiert. Vor den jeweiligen Messungen wurde die Probe abgeschreckt, auf die Meßtemperatur gebracht und $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch vermessen. Nach Beendigung der Messungen wurde die Probe für weitere 18 Stunden

thermostatisiert und dann der Gleichgewichtswert $[A]_{\infty}$ bestimmt. Die Auswertung der Reaktionskinetik erfolgte anhand der Integrationen für die Signale der Methylprotonen nach erster Ordnung [Gleichung (I), Kapitel 2.4.1.3]. Der Startwert $[A]_0$ von 95% ist auf bereits teilweise erfolgten Umsatz während der Probenvorbereitung zurückzuführen.

In Abbildung 51 ist der Konzentrationsverlauf von (**15a**) und die Auswertung nach erster

Ordnung dargestellt. In Tabelle 11 sind die entsprechenden Daten aufgeführt. Weitere Untersuchungen, den Reaktionsmechanismus der Epimerisierung betreffend, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt. Auffällig ist der hohe Wert der freien Aktivierungsenthalpie im Vergleich zu den entsprechenden Salicylaldiminat-chloro-Komplexen, bei denen die Epimerisierung mit NMR-Techniken nicht meßbar war.

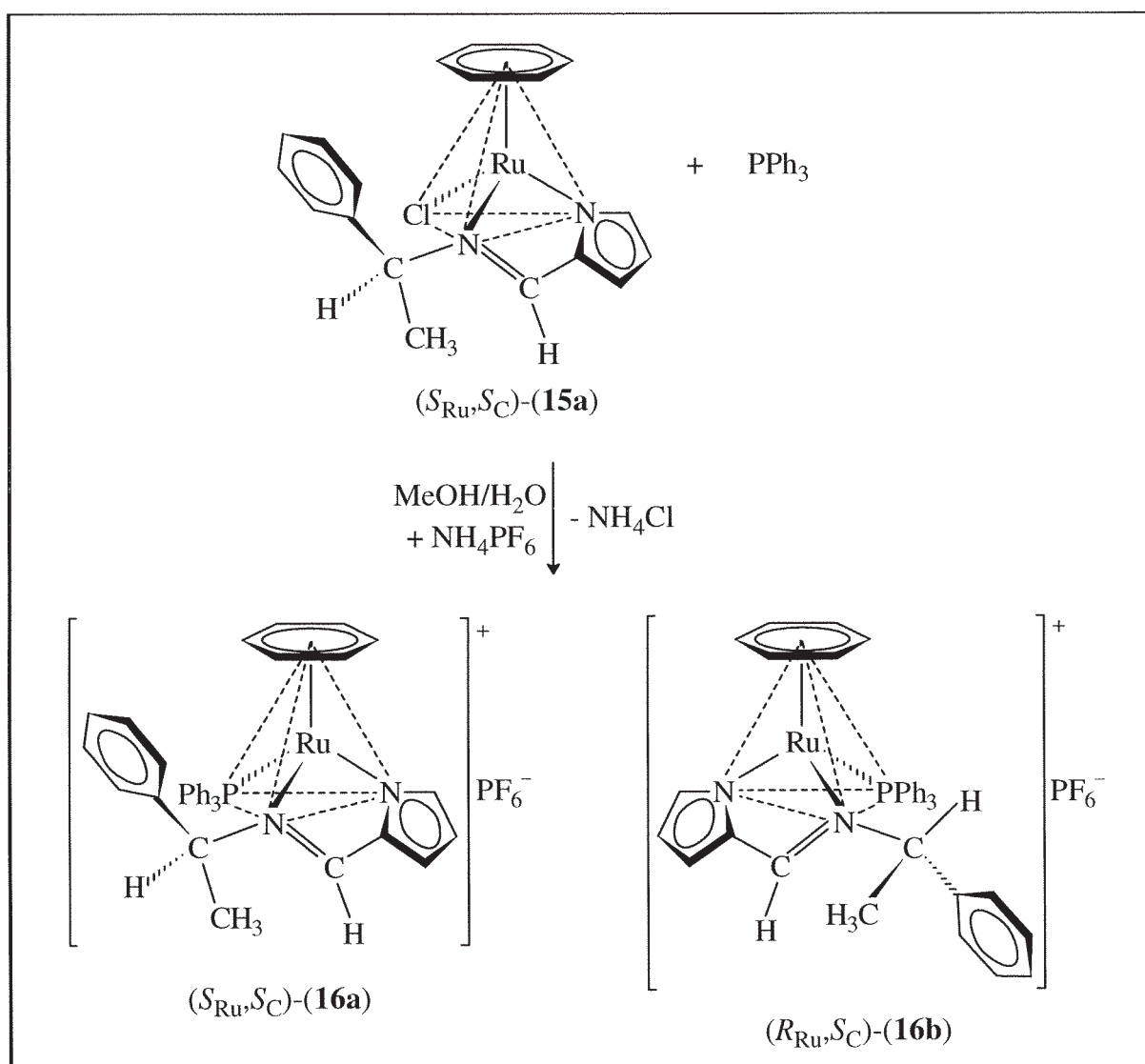
2.5.3 Substitution des Chloridliganden in (**15a**) gegen Triphenylphosphan

In Analogie zu den Verbindungen der Salicylaldiminatreihe sollte die Substitution des Chloridliganden in (**15a**) gegen den neutralen Triphenylphosphan-Liganden kationische Komplexe mit interessanten Eigenschaften hinsichtlich der Rotation des Triphenylphosphan-Propellers ergeben. Erste Versuche mit Silberhexafluorophosphat als Halogenid-abstrahierendem Reagenz führten nicht zu festen Verbindungen, sondern nur zu zähen, klebrigen Massen. Bei Verwendung von Ammoniumhexafluorophosphat dagegen verlief die Synthese des Diastereomergemisches (**16a,b**) erfolgreich. Um kinetisch kontrollierte optische Induktionen während der Substitution des Chloridliganden nachzuweisen, erfolgte die Synthese in Methanol bei einer Temperatur von ca. -14°C .

Als limitierender Faktor bezüglich der unteren Temperaturgrenze erwies sich die Löslichkeit der Reaktanden. So wurden der Komplex (**15a**) und Triphenylphosphan vorgelegt und mit -20°C kaltem Methanol versetzt. Nach Einstellung der erforderlichen Temperatur von ca. -14°C wurde ein bis zwei Stunden bis zur vollständigen Lösung der Komponenten gerührt. Danach wurde eine eiskalte Lösung von Ammoniumhexafluorophosphat in zweifachem, stöchiometrischem Überschuß in Wasser langsam portionsweise zugegeben. Dabei wurde darauf geachtet, daß die Temperatur des Reaktionsansatzes -13°C nicht überstieg. Die Farbe der Lösung veränderte sich langsam von orange nach gelb. Nach Beendigung der Zugabe wurde noch etwa eine Stunde gerührt, worauf sich nach kurzer Zeit ein zitronengelber Niederschlag bildete. Zur

2 Optisch aktive Ruthenium(II)-Komplexe

vollständigen Fällung wurde unter Beibehaltung der Temperatur portionsweise das etwa siebenfache Volumen des Reaktionsansatzes an Wasser zugegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert, und der Frittenrückstand wurde mit Wasser, Diethylether, Benzol und Petrolether gewaschen sowie zur Reinigung aus einer Lösung in Aceton durch Zugabe von Petrolether gefällt. Auf diese Weise wurde ein zitronengelbes, mikrokristallines und analysenreines Pulver erhalten. In Schema 37 ist die Synthese im Formelbild dargelegt.



Schema 37. Die Synthese des Diastereomerengemisches der Verbindung $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, **(16a,b)** durch Substitution des Chloridliganden in **(15a)**.

Die 1H -NMR-spektroskopische Untersuchung des so erhaltenen, gelben Pulvers in $[D_6]Aceton$ bei Raumtemperatur ergab eine Diastereomerenverteilung von (S_{Ru}, S_C) -

(**16a**):(R_{Ru},S_C)-(**16b**) = 1:1. Damit bestätigte sich die Erwartung, daß auch bei der Halogenidabstraktion aus (S_{Ru},S_C)-(**15a**) das intermediäre, solvenstabilisierte ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-pyrrolaldiminat-Fragment keine Tendenz zum Erhalt der Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums zeigt. Die festgestellte Diastereomerenverteilung veränderte sich auch nach mehrstündigem Erwärmen der Probenlösung auf ca. 50°C nicht. Wie sich später zeigen sollte, ist die Konfiguration des Rutheniumatoms in den Komplexen (S_{Ru},S_C)-(**16a**) und (R_{Ru},S_C)-(**16b**) erheblich stabiler als in den strukturell sehr ähnlichen Komplexen (**8a**)-(b-d).

Um zu einer Erklärung für den Reaktionsverlauf mit Änderung der Rutheniumkonfiguration zu kommen, wurde das Verhalten des Edukts (**15a**) in $[\text{D}_4]$ Methanol unter den Bedingungen der Synthese von (**16a**) und (**16b**) untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine fein pulverisierte Probe von (S_{Ru},S_C)-(**15a**) unter Rühren in ca. – 14°C kaltem $[\text{D}_4]$ Methanol gelöst. Die entstandene Lösung wurde nach Kühlung auf ca. – 20°C unter Stickstoffschutz in ein NMR-Röhrchen gefüllt. Diese Probe wurde dann bei variabler Temperatur im Bereich von – 30 bis 21°C ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. In Abbildung 52 sind die Teilspektren des chemischen Verschiebungsbereiches abgebildet, in dem die Protonen der Methylsubstituenten des stereogenen Kohlenstoffatoms Signale zeigen.

Deutlich erkennbar ist unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Signalverbreiterung, daß über den gesamten Temperaturbereich die Diastereomeren (**15a**) und (**15b**) in demselben Verhältnis von 68:32 vorliegen, wie dies im Gleichgewicht in CDCl_3 der Fall ist. Es zeigen sich jedoch bei tiefer Temperatur zwei weitere, mit * gekennzeichnete Signale mit Dublett-Aufspaltung. Im Bereich zwischen – 20 und – 10°C ist bereits eine deutliche Verbreiterung dieser Signale erkennbar. Bei 0°C koaleszieren diese, und sie verschwinden nahezu vollständig im Untergrundrauschen. Bei Raumtemperatur ist nur ein einziges, breites Signal derselben Struktur zu erkennen. Diese Signale und ihre Koaleszenz können mit dem Entstehen zweier diastereomerer, konfigurationslabiler Solvatkomplexe nach Dissoziation des Chloridliganden erklärt werden. Die Energiebarriere ΔG_{273}^\ddagger der Konfigurationsinversion kann aus den Spektren abgeschätzt werden [91b]; sie beträgt $(57.6 \pm 0.8) \text{ kJ mol}^{-1}$.

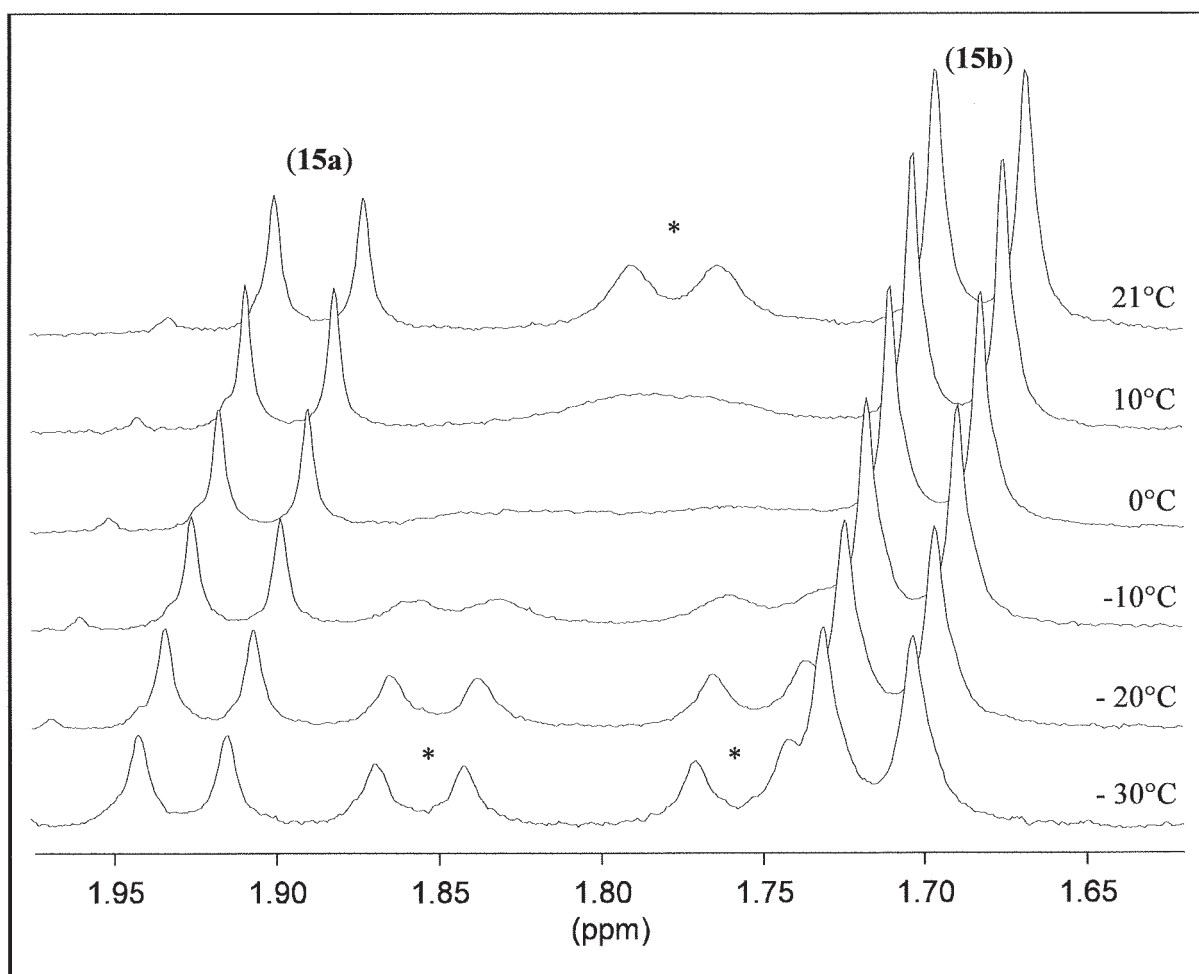


Abb. 52. ¹H-NMR-Teilspektren von (15a) in [D₄]Methanol bei variabler Temperatur. Die y-Skalierung wurde auf die Höhe des Solvenssignals normiert, offset = 0.008 ppm.

Somit muß auch bei der Temperatur der Synthese von (16a) und (16b) mit schnell hinsichtlich der Konfiguration des Rutheniumzentrums invertierenden Solvatkomplexen gerechnet werden. Es ist also wahrscheinlich, daß die Substitution des Chloridliganden in (15a) gegen Triphenylphosphan auch über intermediär auftretende, konfigurationslabile Solvatkomplexe verläuft.

2.5.3.1 Trennung der Diastereomeren ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- und ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru(pepy)(PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**16a**) und (**16b**)

Wie sich später zeigen sollte, sind die Konfigurationen der Rutheniumzentren in den salzartigen, diastereomeren Verbindungen (**16a**) und (**16b**) unerwartet stabil. Dadurch war es möglich, eine Methode zur Diastereomerentrennung bei Raumtemperatur zu entwickeln.

Durch Kristallisation aus Dichlormethan/n-Hexan (5:2) bei Raumtemperatur konnten in einem ersten Schritt innerhalb von zwei Tagen lange, gelbe Nadeln von röntgenstrukturanalytischer Eignung in 56-60% Ausbeute erhalten werden. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung dieser Kristalle ließ nur das Diastereomere (**16b**) mit dem bei tiefem Feld erscheinenden Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden (6.17 ppm, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) erkennen, wobei die Signale für die Protonen des Triphenylphosphan-Liganden stark verbreitert waren. Aus der Mutterlauge wurde das restliche Diastereomeregemisch durch Zugabe von Petrolether gefällt. Der mikrokristalline Niederschlag wurde dann in Aceton aufgenommen, und die Lösung wurde mit definierten Volumina Aceton, Methanol und Wasser versetzt. Nach zwei Tagen bei 5°C wurde der ausgefallene Niederschlag nach kurzer Trocknung wieder in Dichlormethan gelöst. Die Zugabe von n-Hexan im Verhältnis Dichlormethan/n-Hexan 5:4 führte bereits nach kurzer Zeit bei Raumtemperatur zur Bildung von orangegelben, prismatischen Kristallen mit ebenfalls röntgenstrukturanalytischer Eignung. Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Analyse dieser Kristalle zeigte nunmehr das andere Diastereomere (**16a**) mit dem bei höherem Feld (5.68 ppm, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$) erscheinenden Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden und erheblich schärferen Signalen für die Protonen des Triphenylphosphan-Liganden.

Die unterschiedliche, thermodynamische Stabilität der Diastereomeren äußerte sich bereits in verschiedenen Schmelz- bzw. Zersetzungspunkten. Während die gelben Nadeln von (**16b**) sich schon bei $237\text{-}240^\circ\text{C}$ unter gleichzeitiger Zersetzung verflüssigten, liegt der Zersetzungspunkt der orangen Prismen von (**16a**) oberhalb von 250°C .

2.5.3.2 Kristallstrukturen der diastereomeren Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepy})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**16a**) und (**16b**)

Von den beiden diastereomeren Komplexen (**16a**) und (**16b**) konnten anhand der bei ihrer Trennung erhaltenen Einkristalle die Kristallstrukturen durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden. In der Elementarzelle des in prismatischer Form kristallisierenden Diastereomeren (**16a**) mit dem bei höherem Feld erscheinenden $^1\text{H-NMR}$ -Signal für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden wurden zwei unabhängige komplexe Kationen, im folgenden mit **A** und **B** bezeichnet, detektiert. Die Strukturen dieser Kationen sind in den Abbildungen 53 und 54 als ORTEP-Plots gezeigt. Sie unterscheiden sich nur hinsichtlich einer Drehung des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden um ca. 30° um die virtuelle Achse zwischen dem zentralen Rutheniumatom und dem Zentrum des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden (Centr) sowie in einer geringfügig unterschiedlichen Anordnung des Triphenylphosphan-Liganden. Auch in den Kristallstrukturen bereits bekannter ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-Komplexe tritt das Phänomen der Kristallisation mit unterschiedlich positionierten $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden auf [35b, 118].

Die Diederwinkel ω_{1-3} und α_{1-3} , welche die Anordnung des gesamten Triphenylphosphan-Rotors hinsichtlich der Einstellung der Rotorblätter sowie die Konformation bezüglich der anderen Liganden bestimmen, sind in Tabelle 12 angegeben.

Winkel [°]	A	B
ω_1	-164.2	-157.6
ω_2	-105.3	-101.6
ω_3	-118.9	-121.4
α_1	83.6	87.3
α_2	203.2	207.3
α_3	325.4	328.3

Tab. 12. Die Diederwinkel, welche die Propelleranordnung des Triphenylphosphans in den komplexen Kationen von (**16a**) bestimmen.

Die komplexen Kationen von **A** und **B** weisen dieselbe Konfiguration des Rutheniumzentrums und des Triphenylphosphan-Rotors auf; beide Kationen sind $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3})$ -konfiguriert. Die Prioritätssequenz der Liganden am stereogenen Rutheniumzentrum lautet wie folgt [13-15, 42].



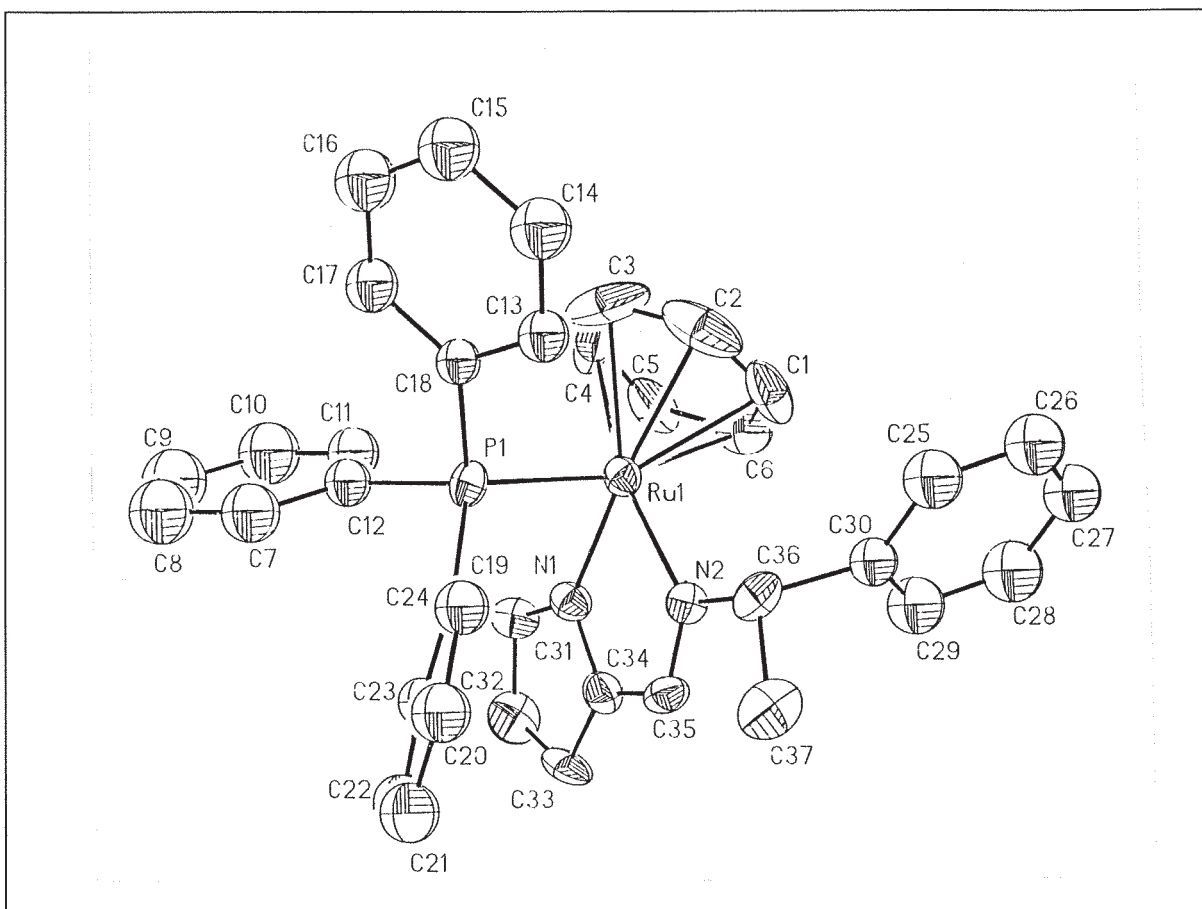


Abb. 53. Kristallstruktur von $(S_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (**16a**), Kation **A** (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Wasserstoffatome und das PF_6^- -Anion wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im Kation **A**: Ru1-N1 2.059(9), Ru1-N2 2.114(9), Ru1-P1 2.362(3), Ru1-C1 2.217(16), Ru1-C2 2.192(17), Ru1-C3 2.213(21), Ru1-C4 2.210(22), Ru1-C5 2.202(16), Ru1-C6 2.224(14), N2-C35 1.306(2); N1-Ru1-P1 88.7(3), N1-Ru1-N2 77.5(3), N2-Ru1-P1 87.9(2).

Die beiden Kationen besitzen die gleiche relative Konfiguration wie das thermodynamisch stabilere Propellerisomere (**8c**) aus der Salicylaldiminat-Reihe.

Die Verdrillungswinkel, welche die Auslenkung der Methylsubstituenten des stereogenen Kohlenstoffzentrums aus der Chelatringebene bestimmen, sind mit -19.0° im Kation **A** und -18.7° im Kation **B** nahezu identisch. In beiden Fällen nimmt somit die 1-Phenylethylgruppe wieder eine Konformation ein, die eine Ausrichtung des kleinsten Substituenten, des Wasserstoffatoms, in Richtung auf den voluminösen Phosphanli-

ganden gestattet. Wie bereits in den Strukturen von **(8a)**-**(8d)** weichen die Bindungslängen nicht von literaturbekannten ab [35b, 39a, 39b, 59b]. Im Gegensatz zum thermodynamisch stabileren Isomeren **(8c)** mit vergleichbarer Konfiguration und Konformation des Triphenylphosphan-Propellers [53] sind jedoch wesentlich kürzere, nichtbindende Abstände zu verzeichnen, die merklich unter der Summe der van-der-Waals-Radien liegen [77]. So beträgt im Kation **A** der Abstand zwischen dem Methinwasserstoffatom an C36 zu dem des nächstgelegenen Phenylrings des Phosphanliganden an C13 nur 2.29 Å.

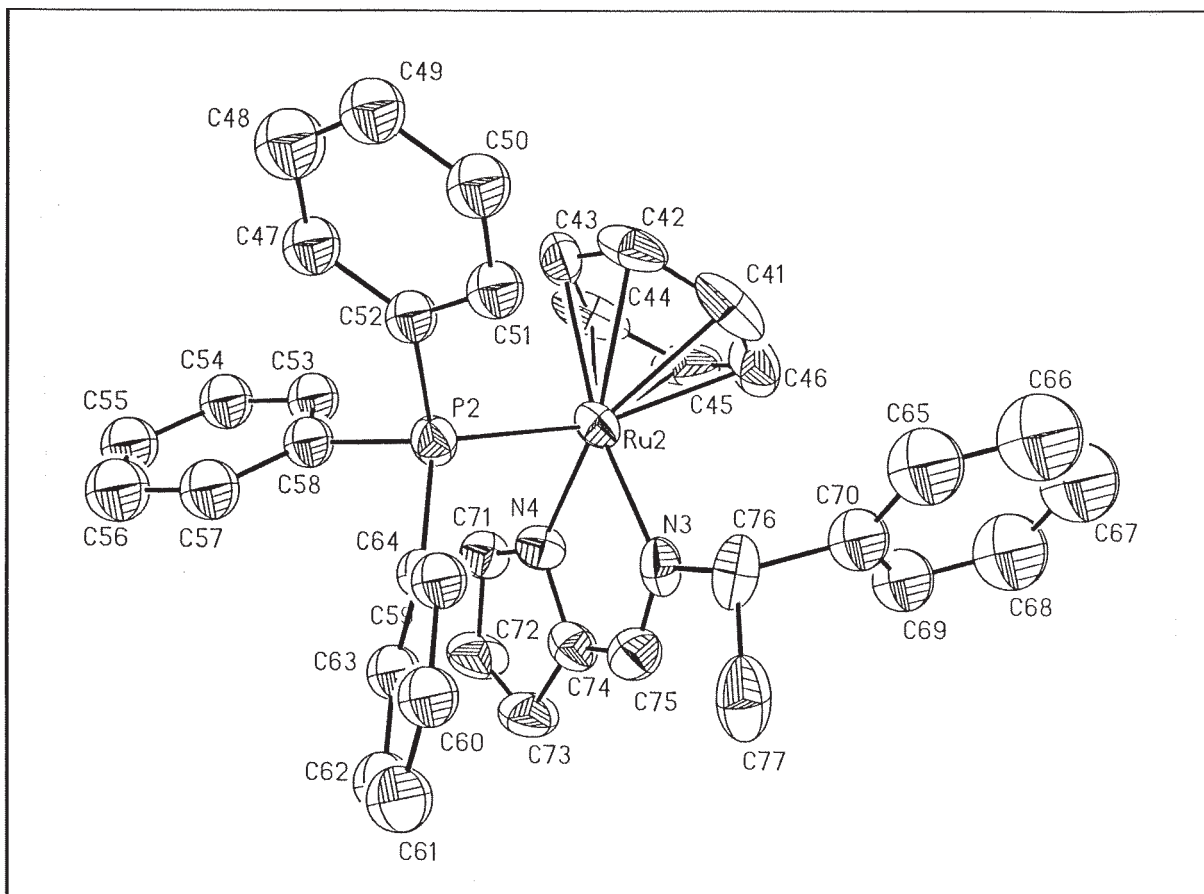


Abb. 54. Kristallstruktur von $(S_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pesa)(PPh_3)]PF_6$, **(16a)**, Kation **B** (Bezüglich der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der lokalisierten Atome siehe Struktur von Kation **A**). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] im Kation **B**: Ru2-N4 2.062(9), Ru2-N3 2.090(4), Ru2-P2 2.362(4), Ru2-C41 2.212(15), Ru2-C42 2.249(15), Ru2-C43 2.164(13), Ru2-C44 2.190(17), Ru2-C45 2.239(16), Ru2-C46 2.223(18), N3-C75 1.273(15); N3-Ru2-P2 88.6(3), N3-Ru2-N4 76.8(4), N4-Ru2-P2 87.3(3).

Der Abstand zwischen dem Wasserstoffatom am Kohlenstoffatom C11 und dem Wasserstoffatom des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden an C4 ist mit 2.22 Å ebenfalls sehr klein. Die entsprechenden Abstände in der Struktur von Kation **B** zwischen den Wasserstoffatomen an C76 und C51 bzw. C53 und C43 betragen 2.30 bzw. 2.37 Å. Der im Vergleich zu **A** größere Abstand C53 ... C43 in **B** hat aufgrund der etwas größeren Propellerdrehung um die Ruthenium-Phosphor-Achse im Gegenuhrzeigersinn ($\alpha_I = 87.3^\circ$) gegenüber **A** ($\alpha_I = 83.6^\circ$) einen kleineren Abstand zwischen den Protonen an C53 und C71 von 2.27 Å zur Folge.

Damit wird deutlich, daß verglichen mit den Strukturen der analogen Salicylaldiminat-Verbindungen (**8a**) und (**8c**) hier eine größere sterische Überfrachtung in den komplexen Kationen vorliegt. Trotzdem ist, wie sich später zeigt, die Konfigurationsstabilität der Rutheniumzentren in den Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) im Vergleich zu (**8a**) oder (**8b**) unerwartet hoch. In Relation zu den Komplexen (**8a**) und (**8c**) wurde deshalb erwartet, daß sich die Rotation des Triphenylphosphan-Liganden in Lösung durch Abkühlen leichter „einfrieren“ läßt.

In den beiden Strukturen der Kationen **A** und **B** ist zu erkennen, daß jeweils zwei Phenylringe (C25-C30 und C13-C18 in **A**, C65-C70 und C47-C52 in **B**) eine "face-on"-Anordnung zum $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden einnehmen. Die magnetische Anisotropie der aromatischen Ringe sollte für die Hochfeldverschiebung des Signals für die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum verantwortlich sein. Voraussetzung hierfür ist, daß die entsprechenden Konformationen des Triphenylphosphan-Liganden im festen Zustand auch in Lösung bevorzugt sind.

In Abbildung 55 ist die Kristallstruktur des in langen, gelben Nadeln kristallisierenden Diastereomeren (**16b**) mit dem bei tieferem Feld erscheinenden $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden als ORTEP-Plot dargestellt. Daraus ist zu ersehen, daß hier das komplexe Kation ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3}$)-konfiguriert vorliegt. Die Diederwinkel, welche die Konfiguration und Konformation des Triphenylphosphan-Liganden bestimmen, weisen folgende Werte auf: $\omega_{1-3} = -155^\circ, -99.9^\circ, -130.2^\circ$ und $\alpha_{1-3} = 80.5^\circ, 198.9^\circ, 320.3^\circ$. Demgemäß nimmt der Triphenylphosphan-Ligand in der Struktur von

(16b) eine zu den beiden Kationen in der Kristallstruktur von (16a) sehr ähnliche Anordnung ein.

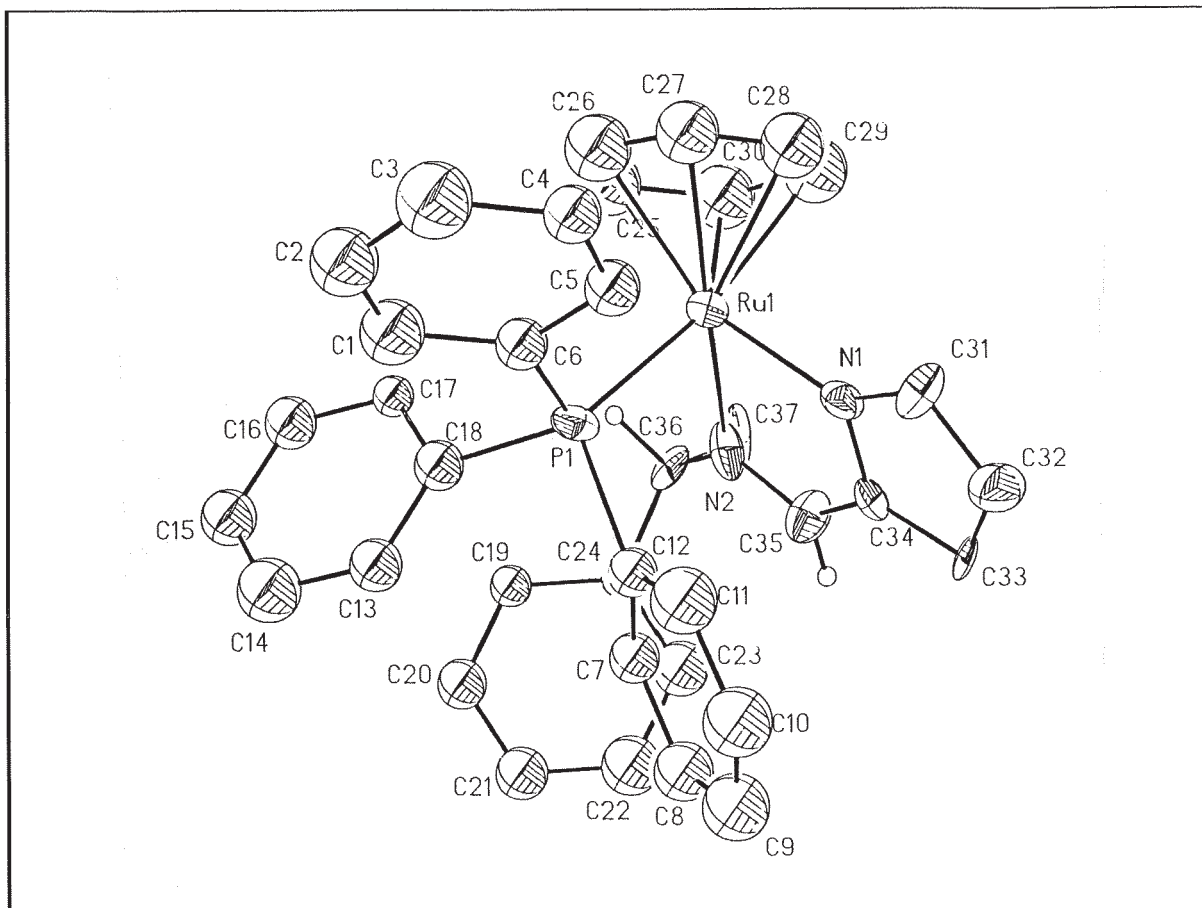


Abb. 55. Kristallstruktur von $(R_{Ru},S_C,P_{PPh_3})-[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (16b) (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die meisten Wasserstoffatome und das PF_6 -Anion wurden der Übersichtlichkeit wegen weggelassen. Ausgewählte Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$]: Ru1-N1 2.058(19), Ru1-N2 2.100(21), Ru1-P1 2.360(7), Ru1-C25 2.200(27), Ru1-C26 2.243(34), Ru1-C27 2.209(29), Ru1-C28 2.1540(30), Ru1-C29 2.231(30), Ru1-C30 2.170(30), N2-C35 1.292(36); N1-Ru1-P1 86.8(6), N1-Ru1-N2 77.4(8), N2-Ru1-P1 88.3(6). Die großen Abweichungen sind in der relativ schlechten Konditionierung der Strukturbestimmung begründet. Die Reflexintensitäten nahmen aufgrund der extremen Dünne der nadeligen Kristalle schnell ab; die aromatischen Sechsringe konnten nur isotrop verfeinert werden (beim Ring C25-C30 liegt vermutlich eine gewisse Drehbarkeit [115] oder Fehlordnung [35b, 118] im Kristall vor).

Von der Kristallstruktur für das in langen, gelben Nadeln anfallende Diastereomere (**16b**) wurde Aufschluß darüber erhofft, welche Faktoren die Konformation der 1-Phenylethylgruppe beeinflussen. Diese Erwartung bestätigte sich. Aus der in Abbildung 55 gezeigten Kristallstruktur wird eindrucksvoll erkennbar, weshalb das $^1\text{H-NMR}$ -Signal der Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden im Vergleich zu (**16a**) bei erheblich tieferem Feld erscheint. In (**16b**) nimmt die 1-Phenylethylgruppe wieder eine Konformation ein, in der sich der kleinste Substituent des stereogenen Kohlenstoffatoms C36, das Wasserstoffatom, in Richtung auf den Triphenylphosphan-Liganden orientieren kann. Die Diederwinkel, welche die Auslenkung der Substituenten aus der Chelatringebene charakterisieren, betragen somit -7.1° für das Wasserstoffatom und 111.3° (bzw. -248.7°) für das Kohlenstoffatom C37 der Methylgruppe. Damit aber ist eine "face-on"-Orientierung des Phenylsubstituenten zum $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden in (**16b**) nicht möglich. Die magnetische Anisotropie des Phenylsubstituenten wirkt sich deshalb nicht auf die Protonen des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden aus, und eine Hochfeldverschiebung des Signals dieser Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt nicht auf.

Durch die Kristallstruktur von (**16b**) wird auch die sterische Wechselwirkung zwischen den Phenylringen des Triphenylphosphan-Liganden und der 1-Phenylethylgruppe belegt. Sie hat zur Folge, daß auch durch die Phosphanphenylringe kaum Anisotropieeffekte auf den $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden wirken können. Gleichzeitig wird zwanglos deutlich, daß der Phenylring der 1-Phenylethylgruppe den Triphenylphosphan-Liganden in seiner Rotationsfähigkeit um die Ruthenium-Phosphor-Bindung erheblich einschränkt. Die vorliegende Anordnung des Phenylsubstituenten ist unter sterischen Gesichtspunkten ungünstig. Dies äußert sich in dem erheblich unter der Summe der van-der-Waals-Radien [77] liegenden Abstand von 2.17 \AA zwischen den Wasserstoffatomen an den Kohlenstoffatomen C35 und C23. Weitere abstoßende Wechselwirkungen aufgrund kleiner interatomarer Abstände sind in der Struktur von (**16b**) nicht zu verzeichnen.

2.5.3.3 Die Temperaturabhängigkeit der Triphenylphosphan-Propellerrotation in den Komplexen (S_{Ru}, S_C)- und (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (**16a**) und (**16b**)

Wie bereits angedeutet, wurde bei der routinemäßigen 1H -NMR-spektroskopischen Vermessung des zuerst erhaltenen, in Form gelber Nadeln kristallisierenden Diastereomeren (**16b**) festgestellt, daß hier der Triphenylphosphan-Ligand bereits bei Raumtemperatur stark in seiner Rotationsfähigkeit eingeschränkt ist. Für eine genauere Untersuchung dieses Phänomens wurden von beiden Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) 1H - und $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektren in $[D_6]Aceton$ bei variabler Temperatur im Bereich von $-90^\circ C$ bis $21^\circ C$ bzw. von $-80^\circ C$ bis $50^\circ C$ aufgenommen. Diese Spektren sind in Teilbereichen in den Abbildungen 56 und 57 sowie 58 und 59 gezeigt. Für (**16a**) wurde die Zuordnung der Signale durch die Aufnahme von $^1H, ^1H$ -COSY- und $^1H, ^{13}C$ -Spektren bei Raumtemperatur gesichert; für (**16b**) wurden diese zusätzlich bei $-80^\circ C$ aufgenommen.

Aus den in Abbildung 56 gezeigten 1H -NMR-Spektren für (**16a**) ist zu ersehen, daß die Rotation des Triphenylphosphan-Liganden ab einer Temperatur von ca. $-60^\circ C$ soweit verlangsamt ist, daß Koaleszenz für die Signale der Protonen des Phosphanliganden auftritt. Erstaunlicherweise koalesziert das Signal für die *ortho*-Protonen bereits bei $-60^\circ C$, während für das Signal der *meta*-Protonen (z. T. verborgen unter dem Signal für die Protonen des Phenylsubstituenten, f/g) und für das Signal der *para*-Protonen erst ab ca. $-80^\circ C$ Koaleszenz beobachtet wird. Die verschiedenen Ringprotonen werden in ungleichem Ausmaß durch Wechselwirkungen mit den anderen Liganden beeinflusst. Dies hat unterschiedliche Auswirkungen auf die jeweiligen Relaxationszeiten T_1 (longitudinal) und T_2 [transversal, Signalbreite $\propto (T_2)^{-1}$] zur Folge [74e, 91e]. Bei einer durch Temperaturabsenkung verlangsamteten Rotation des Phosphanliganden können deshalb die entsprechenden Signale auch verschieden stark verbreitert werden [74e, 91e].

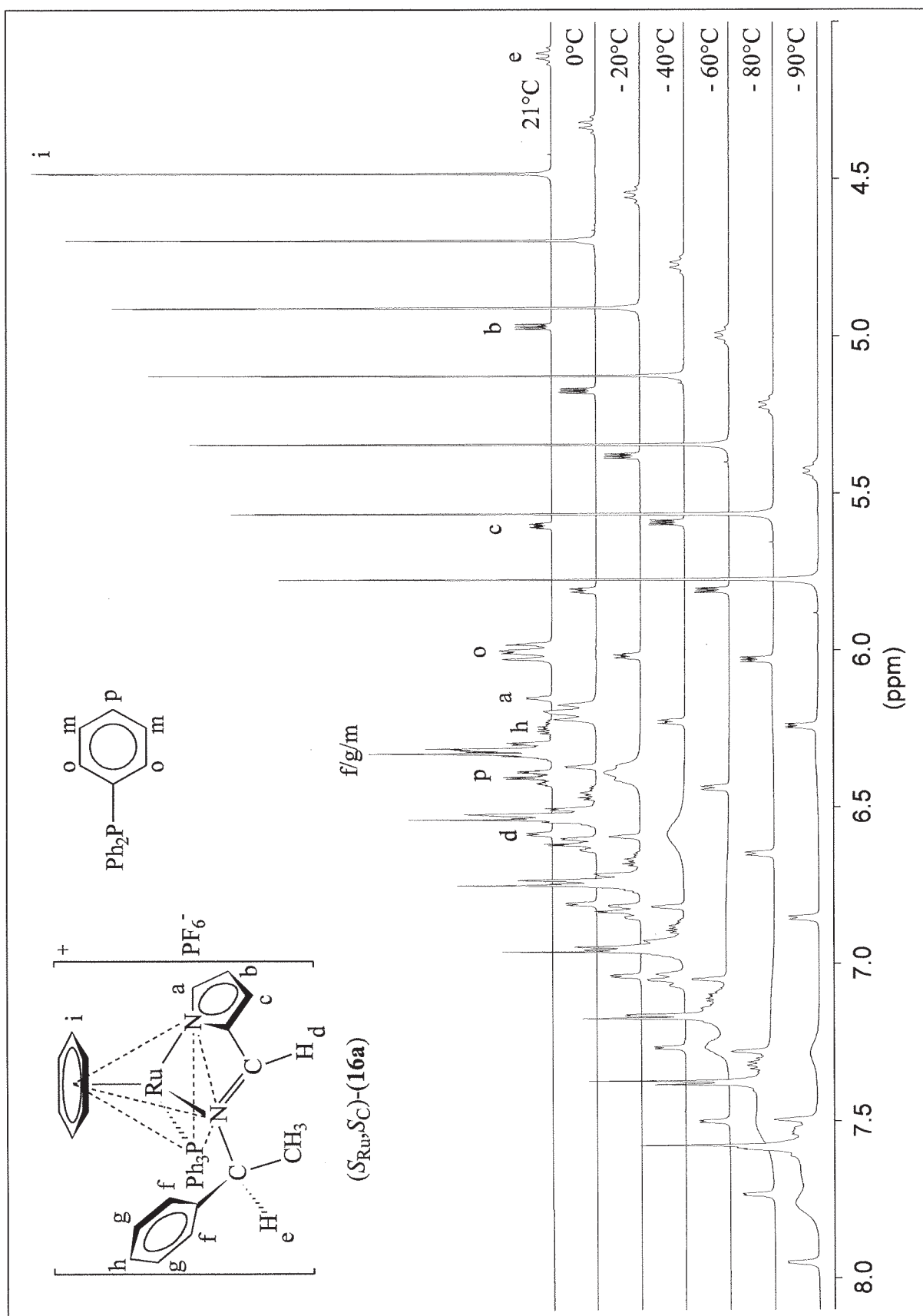


Abb. 56. 1H -NMR-Teilspektren von **(16a)** (400 MHz, $[D_6]$ Aceton, TMS) bei variabler Temperatur (x-offset: 0.2 ppm, y-Skalierung auf Höhe des Solvenssignals normiert).

Im Gegensatz zum Diastereomeren (**8a**) der Salicylaldiminat-Reihe mit derselben relativen Konfiguration wie (**16a**) bleibt das Signal für die Protonen des Phenylsubstituenten der 1-Phenylethylgruppe über fast den gesamten Temperaturbereich scharf. Auch bei Abkühlung ist keine Aufspaltung in die Signalgruppen der Protonen der verschiedenen Ringpositionen zu erkennen. Erst bei -90°C ist eine merkliche Verbreiterung dieses Signals erkennbar. Somit ist die 1-Phenylethylgruppe in ihrer Rotationsfähigkeit um die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffzentrum kaum behindert.

Auch in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wird die Verlangsamung der Triphenylphosphan-Rotation bei Absenkung der Temperatur deutlich. Die Signale für die *ipso*-, *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffe des Triphenylphosphan-Liganden verbreitern sich mit abnehmender Temperatur in zunehmendem Ausmaß. Dabei koalesziert das Signal der *ipso*- (ca. -40°C) vor dem der *ortho*-Kohlenstoffatome (ca. -70°C) und dieses wiederum vor dem der *para*- (ca. -80°C) und *meta*-Kohlenstoffatome (ca. -85°C). Ein vergleichbarer Effekt tritt auch bei den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DNMR-Messungen am Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{COCH}_3)(\text{PPh}_3)]$ auf [110]. Der Grund dafür liegt vermutlich wieder in den durch verschiedene starke Wechselwirkungen mit den anderen Liganden unterschiedlichen, transversalen Relaxationszeiten T_2 [Signalbreite $\propto (T_2)^{-1}$] [91e]. Mit zunehmender Verlangsamung der Phosphanrotation verbreitern sich bis auf das Signal des quartären Kohlenstoffatoms auch alle Signale für die Kohlenstoffatome des Pyrrolatrings. Dies deutet auf eine zunehmende sterische Beeinflussung durch den Triphenylphosphan-Liganden hin.

Ein vollständiges „Einfrieren“ der Rotation des Phosphanliganden wird nicht erreicht, da keine neuen Aufspaltungen in Signale für die in diesem Fall aufgrund der asymmetrischen Umgebung unterschiedlichen Phenylringe auftreten.

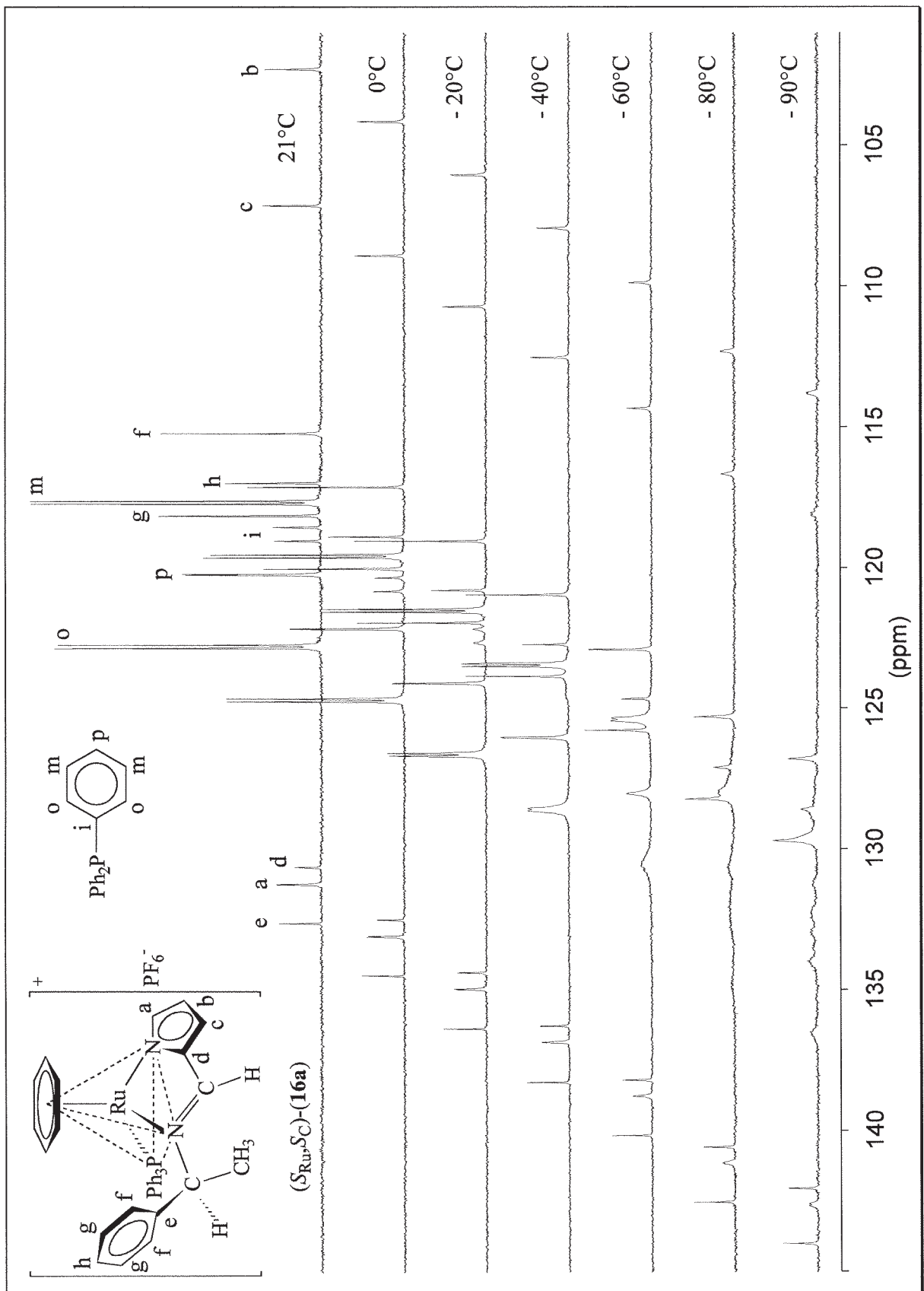


Abb. 57. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren von $(16a)$ (100.6 MHz, $[D_6]\text{Aceton}$, TMS) bei variabler Temperatur (x-offset: 2 ppm, y-Skalierung auf Höhe des Solvenssignals normiert).

Aus den in den Abbildungen 58 und 59 gezeigten Spektren für **(16b)** wird ersichtlich, daß bereits bei 21°C alle Signale für den Triphenylphosphan-Liganden verbreitert sind. Selbst bei Erwärmung der Probe auf 50°C ist unter Zugrundelegung der ¹H-NMR-Spektren keine vollständig freie Rotation erreichbar. Zwischen 0°C und – 20°C schließlich koaleszieren alle Signale für die Kerne des Phosphanliganden. Ab – 40°C spalten die Signale zusätzlich auf, und bei – 80°C sind sowohl im ¹H- als auch ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum alle drei Phenylringe getrennt detektierbar. Wie für das thermodynamisch instabilere Diastereomere **(8b)** der Salicylaldiminat-Reihe mit koordinativ gebundenem Triphenylphosphan erfahren dabei die Signale der Protonen eines Phenylrings eine extreme Hochfeldverschiebung. Damit zeigt sich für **(16b)** ein zum Diastereomeren **(8b)** analoges Verhalten.

Die Ursache für die starke Behinderung der Rotation des Phosphanliganden in **(16b)** liegt, wie bereits bei der Diskussion der Kristallstruktur von **(16b)** erläutert, in der für diesen Prozeß ungünstigen Konformation der 1-Phenylethylgruppe. Somit erscheint die Annahme, daß die Rotationsbehinderung im Diastereomeren **(8b)** gleichfalls durch eine ähnliche Anordnung der 1-Phenylethylgruppe hervorgerufen wird, berechtigt. Die Rotation dieses Restes um die Bindung zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffzentrum scheint konsequenterweise auch in **(16b)** eingeschränkt zu sein. In den ¹H-NMR-Spektren liegt nicht, wie für **(16a)**, ein scharfes Multiplett für die Protonen des Phenylrings vor, sondern es sind getrennte Signale für *ortho*-, *meta*- und *para*-Protonen zu erkennen. Abschließend sei noch bemerkt, daß die erläuterten dynamischen Phänomene sich, wie auch im Falle der Komplexe **(8a)** und **(8b)**, in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren nicht bemerkbar machen.

2.5.3.4 Epimerisierung von (*R*_{Ru},*S*_C)-[(η⁶-C₆H₆)Ru(pepy)(PPh₃)]PF₆, **(16b)**

Wie in den vorangegangenen Kapiteln erläutert, verhalten sich die Diastereomeren (*S*_{Ru},*S*_C)-**(16a)** und (*R*_{Ru},*S*_C)-**(16b)** hinsichtlich der Rotation des Triphenylphosphan-Liganden völlig analog wie die diastereomeren Komplexe (*R*_{Ru},*S*_C)-**(8a)** und (*S*_{Ru},*S*_C)-**(8b)** aus der Salicylaldiminatreihe.

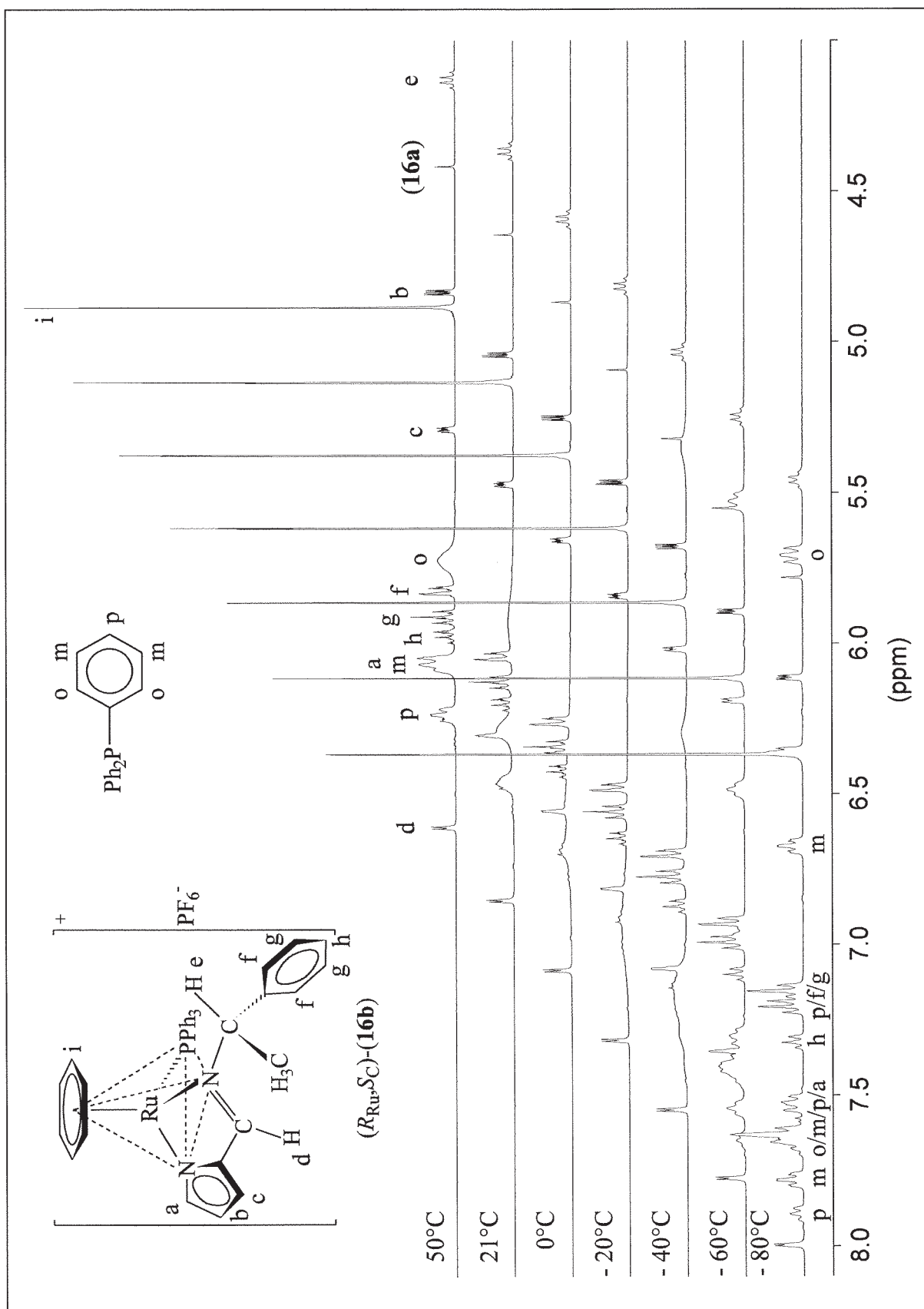


Abb. 58. 1H -NMR-Teilspektren von $(16b)$ (400 MHz, $[D_6]$ Aceton, TMS) bei variabler Temperatur (x-offset: 0.25 ppm, y-Skalierung auf Höhe des Solvenssignals normiert).

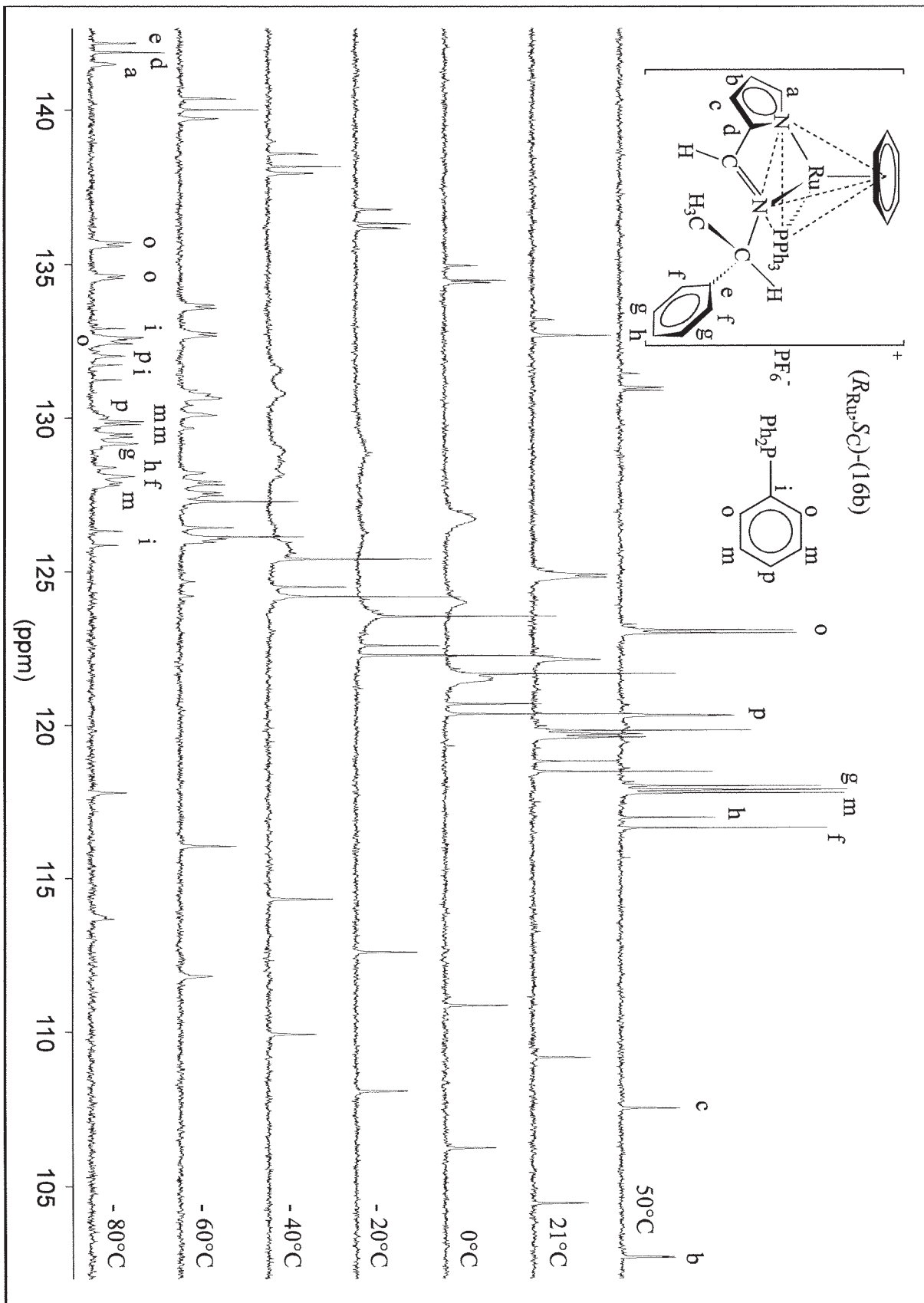
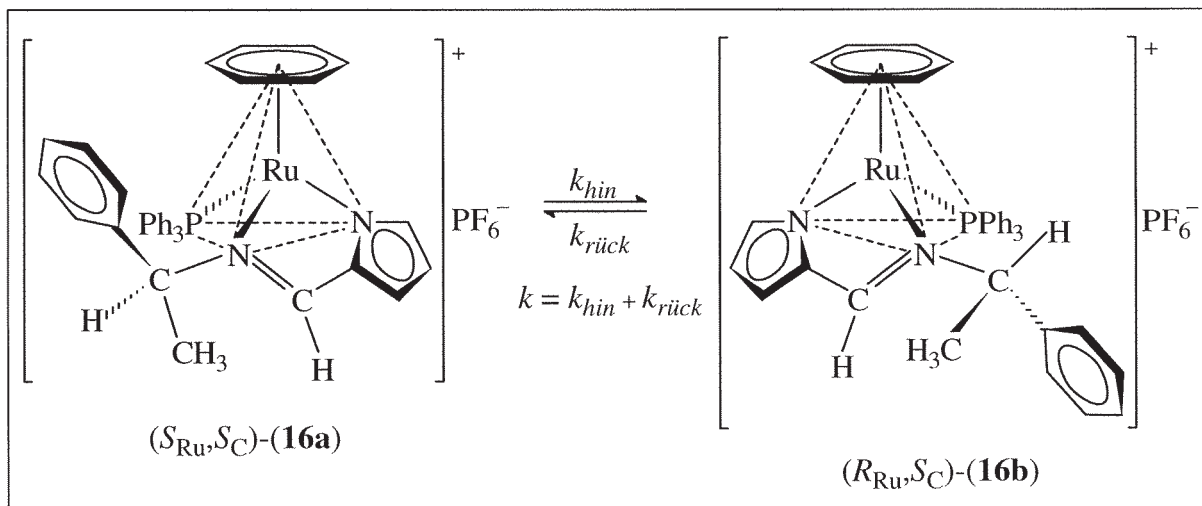


Abb. 59. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Teilspektren von **(16b)** (100.6 MHz, $[D_6]\text{Aceton}$, TMS) bei variabler Temperatur (x-offset: 2 ppm, y-Skalierung auf Höhe des Solvenssignals normiert).

Damit sollten sich abweichend von dem bei der Synthese anfallenden Diastereomerenverhältnis von 1:1 bei der Epimerisierung in Lösung vergleichbare Diastereomerenverhältnisse für das Gleichgewicht ergeben. Um diese Annahme zu überprüfen, wurde versucht, eine in $[D_6]$ Aceton gelöste Probe des Diastereomeren (**16b**) durch Erwärmen zu epimerisieren. Die Konfiguration des Rutheniumzentrums erwies sich jedoch, wie bereits erwähnt, als überraschend stabil. Selbst mehrstündige Thermostatisierung auf Temperaturen kurz unterhalb des Siedepunkts des Solvens ließ keinerlei Epimerisierung erkennen.

Wie in Schema 38 im Formelbild gezeigt, konnte dagegen im Solvens $[D_3]$ Nitromethan die Reaktion oberhalb von 80°C eingeleitet werden. Die im Vergleich zu den bisher untersuchten Verbindungen erheblich höhere Luftstabilität der Verbindungen (**16a**) und (**16b**) in Lösung gestattete die Probenvorbereitung ohne Handhabung unter Schutzgas. Für eine Equilibrierung bei derart hohen Temperaturen mußte jedoch eventuell noch enthaltener Sauerstoff durch sorgfältiges Entgasen entfernt werden.



Schema 38. Die Diastereomeren (**16a,b**) epimerisieren bei Temperaturen oberhalb von 80°C mit der Geschwindigkeitskonstanten k .

Dies geschah wieder durch mehrfaches Ausfrieren und Schmelzen der Probenlösung im NMR-Röhrchen unter Hochvakuum [95b, 137]. Nach dem Abschmelzen des in flüssigem Stickstoff ausgefrorenen NMR-Röhrchens wurde die Probe definierte Zeitintervalle auf 85°C thermostatisiert und nach dem Abschrecken in einem Eisbad ^1H -NMR-spektroskopisch bei 21°C vermessen. Die Bestimmung der Diastereomerenver-

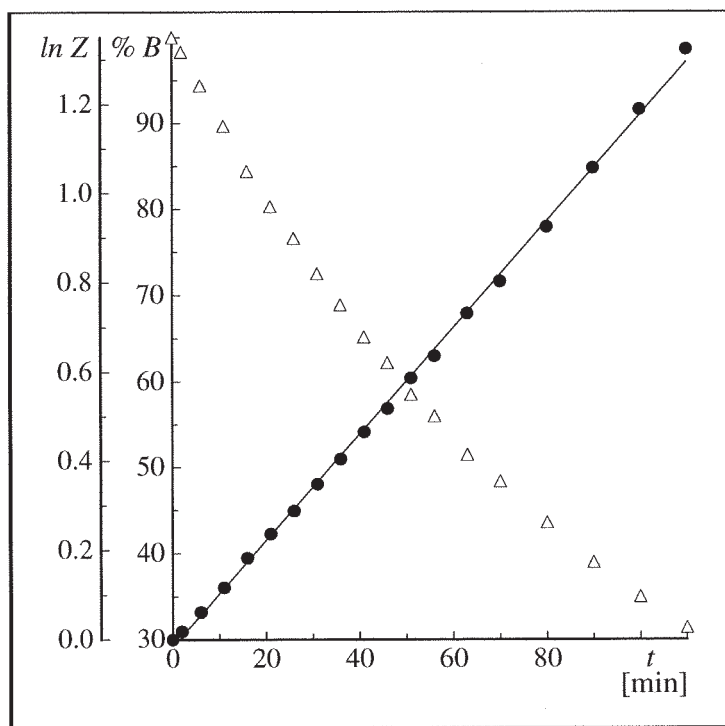


Abb. 60. Kinetik der Epimerisierung von (16b) (Δ) mit Auswertung nach erster Ordnung (\bullet) $\{[D_3]\text{Nitromethan}, T = (85.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}, c = (2.13 \pm 0.04) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}\}$.

teilungen erfolgte, wie im Falle der Epimerisierung von (15a), über die Integrale für die Signale der Methylprotonen der 1-Phenylethylgruppen. Zur Ermittlung des Gleichgewichtswerts $[B_\infty]$ [$A = (16a)$, $B = (16b)$, vgl. Kapitel 2.4.3.2] wurde die Probe 18 Stunden im Thermostatenbad belassen und dann erneut vermessen.

Der Konzentration-Zeit-Verlauf für (16b) wurde wieder mit Gleichung (I) (Kapitel 2.4.1.3) nach erster Ordnung ausgewertet. In Abbildung 60 sind der Konzentrationsverlauf von (16b) sowie

$T [^\circ\text{C}]$	85.0 ± 0.3
K_T	0.070 ± 0.002
$k \cdot 10^4 [\text{s}^{-1}]$	1.99 ± 0.01
$\tau_{1/2} [\text{min}]$	58.2 ± 0.4
$\Delta G_T^\ddagger [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	113.7 ± 0.1
r	0.9996

Tabelle 13. Kinetische Daten der Epimerisierung von (16b).

die Auswertung dargestellt. In Tabelle 13 sind die der Reaktionskinetik zugrundeliegenden Daten aufgeführt. Trotz der hohen Temperatur waren im Endspektrum keine Hinweise auf Zersetzungsprodukte erkennbar. Die Diastereomerenverteilung von 93.5:6.5 im Gleichgewicht ist, wie erwartet, nahezu dieselbe wie sie für (8a)/(8b) in $[D_6]\text{Aceton}$ bei -1.0°C bestimmt wurde.

Damit steht fest, daß die Diastereomerenverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht in beiden Fällen allein durch die sterische Wechselwirkung zwischen dem Triphenylphosphan-Liganden und der 1-Phenylethylgruppe kontrolliert wird. Die Stabilität der Rutheniumkonfigurationen wird dagegen durch die elektronischen Verhältnisse

und sicher auch durch die Größe der Chelatringe [126a, 152] bestimmt. Dem Austausch des Phenolatsauerstoff-Donoratoms gegen ein Pyrrolatstickstoff-Donoratom wird im Hinblick auf die extremen Unterschiede bei der Konfigurationsstabilität der größere Einfluß zugeschrieben. Somit sind Gesetzmäßigkeiten erkannt, die über eine sorgfältige Abstimmung der Chelatligandenstruktur im Hinblick auf den sterischen Anspruch des chiralen Substituenten und die Donoreigenschaften der koordinierenden Atome ("ligand tuning" [155]) eine gezielte Steuerung der Eigenschaften ähnlicher Rutheniumkomplexe ermöglichen sollte.

2.5.3.6 CD-Spektren der Komplexe (15a), (16a) und (16b) der Pyrrolalddiminat-Reihe

In Abbildung 61 sind die CD-Spektren der optisch aktiven und diastereomerenreinen ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)-Ruthenium(II)-Komplexe (15a), (16a) und (16b) mit (*S*)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldiminat, **pepy** als chiralen Chelatligand dargestellt. Die Spektren der kationischen Komplexe (16a) und (16b) sind im Vergleich zum neutralen Komplex (15a) selbst bei gleicher Konfiguration des Rutheniumzentrums sehr unterschiedlich. So ist für (15a) bereits bei 425 nm ein intensives Maximum zu verzeichnen, während die Extrema für (16a) und (16b) erst bei niedrigeren Wellenlängen erscheinen. Damit zeigt sich erneut,

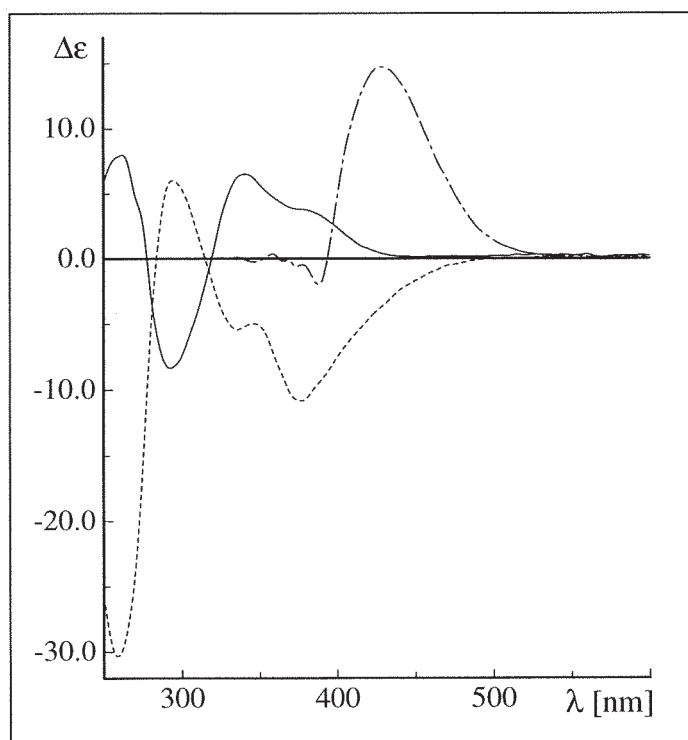


Abb. 61. CD-Spektren der optisch aktiven Komplexe mit **pepy** als Chelatligand (CH_2Cl_2 , (15a) — — —, $c = 1.37 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$, -20°C ; (16a) - - - - -; $c = 3.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, 20°C ; (16b) — — —, $c = \text{wie (16a)}$, 20°C $\{\Delta\epsilon [l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}]\}$).

daß Aussagen bezüglich der Konfiguration von Komplexen nur auf der Basis eines Vergleichs von CD-Daten nicht möglich sind. Die Spektren der Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) sind nur im weitesten Sinne als spiegelbildlich einzustufen. Es zeigen sich deutliche Unterschiede hinsichtlich der Intensitäten der Extrema.

3 Katalytische Hydrosilylierungen

Neben der durch Übergangsmetallkomplexe katalysierten, enantioselektiven Hydrierung von prochiralen Ketonen hat sich auch deren katalytische Hydrosilylierung zur Synthese optisch aktiver Alkohole bewährt [72a, 73, 157-161]. Die für diese Reaktion vorgeschlagenen Mechanismen erfordern im Übergangszustand für die Koordination des ungesättigten Substrats und für die oxidative Addition des Silans an das Metallatom insgesamt drei Koordinationsstellen [157]. Bei Verwendung von enolisierbaren Ketonen als Substrat treten häufig Silylenolether als Nebenprodukte auf [158, 159]. Als Überträger der chiralen Information fungieren meist optisch aktive Chelatliganden. Im allgemeinen sind chelatisierende Stickstoffliganden mit einer optisch aktiven Gruppe in der Peripherie, aber doch enger Nachbarschaft zu den freien Koordinationsstellen des Metallzentrums besser geeignet als die konventionellen, C_2 -symmetrischen chiralen Diphosphane [72a, 73]. Diese zeichnen sich durch eine relativ starre, chirale Anordnung der Phenylsubstituenten der Phosphor-Donoratome aus [72a, 73, 160]. In allen Fällen hat sich als Prokatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ bewährt. Hohe Enantioselektivitäten von nahezu 100% wurden bei der katalytischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan unter Verwendung von optisch aktiven Pyridyldihydrooxazolen und Pyridylthiazolidinen als Cokatalysatoren erreicht [161].

3.1 Modellreaktion und Analytik

Als Standardsystem zur Testung von Metallkomplexen hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität bei der Hydrosilylierung wird meist die Umsetzung von Acetophenon **A** mit

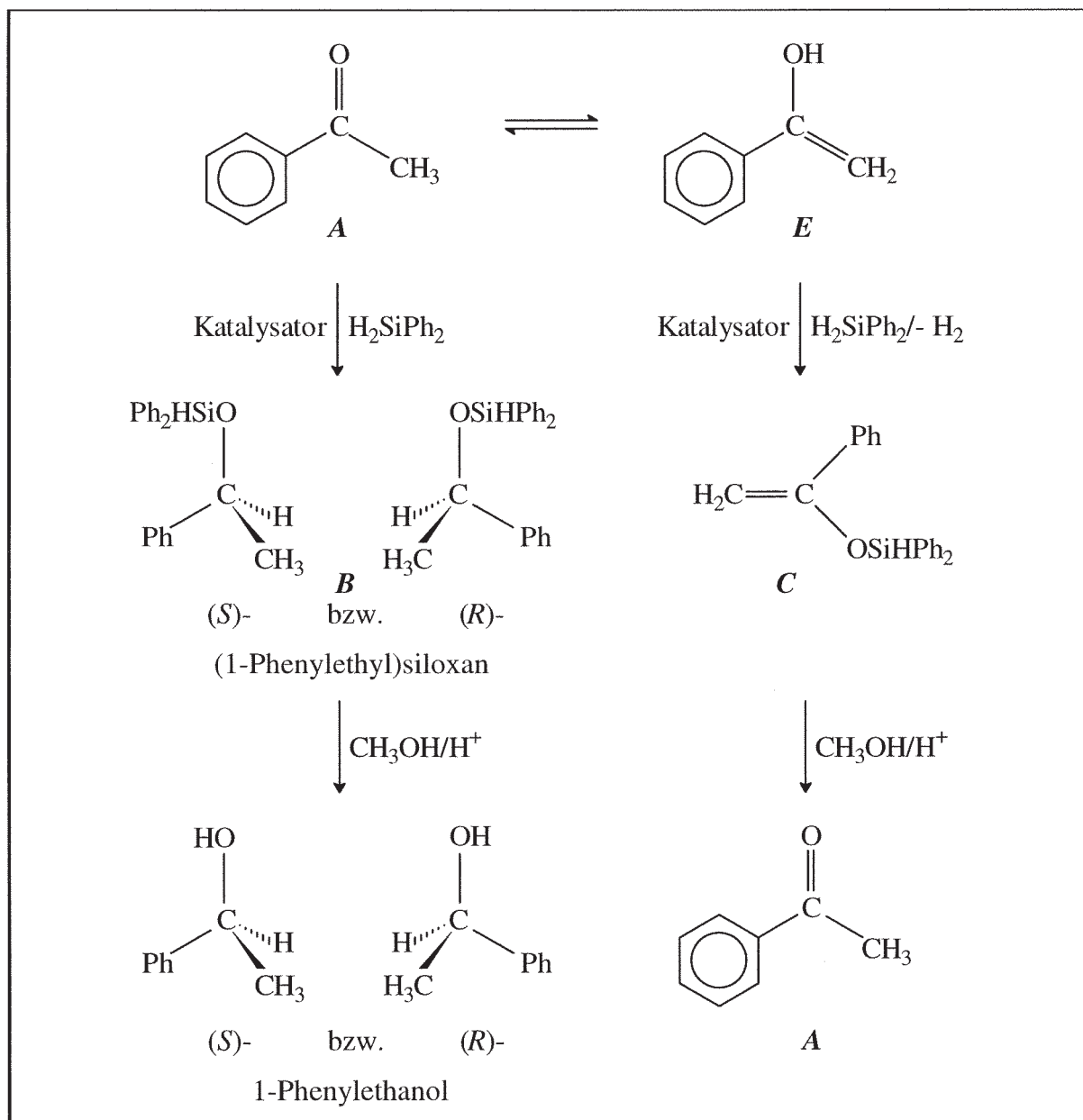
Diphenylsilan untersucht [89, 161, 162]. Primäres Produkt ist dabei das Enantiomeren-gemisch von 1-Phenylethylsiloxan, das durch Solvolyse mit Methanol zu 1-Phenyl-ethanol abreagiert. Die Menge des häufig als Nebenprodukt auftretenden Enolsiloxans *C*, und damit die Chemoselektivität der Reaktion, ist abhängig von mehreren Faktoren. Zum einen bestimmt die Lage des Tautomeriegleichgewichts $A \rightleftharpoons E$, ob die Keto- oder die Enolform des Substrats im Überschuß vorliegt. Zum anderen können die beiden Tautomeren auch unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten aufweisen. Diese Reaktionsgeschwindigkeiten sind von der Natur der jeweils verwendeten Katalysatoren abhängig. Einen erheblichen Einfluß auf die Produktverteilung sollte auch die Geschwindigkeit der Einstellung des Tautomerie-Gleichgewichts im Vergleich zu den Geschwindigkeiten der katalytischen Reaktionen ausüben. Die Solvolyse des Enolsiloxans *C* führt über die Keto-Enol-Tautomerie $A \rightleftharpoons E$ wieder zum Edukt zurück und wirkt sich somit negativ auf die chemische Ausbeute an 1-Phenylethanol aus. In Schema 39 ist der Verlauf der Reaktion im Formelbild dargestellt; mechanistische Betrachtungen werden nicht berücksichtigt.

Hydrosilylierungsgrad (HS) und chemischer Umsatz (CA) können vor der Solvolyse der Siloxane zu jedem Zeitpunkt der Reaktion über die Integrale entsprechender Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren entnommener Proben bestimmt werden [158]. Die flüssigen Edukte wurden durch Destillation unter Argon gereinigt. Alle Versuche erfolgten unter getrocknetem Argon, da selbst Spuren an Sauerstoff zur Zersetzung der Katalysatoren und damit zu einer Abnahme sowohl der Aktivität als auch der Selektivität führen. Für die Durchführung der katalytischen Versuche wurde der jeweils untersuchte Komplex in einem Schlenkrohr mit Argon gesättigt und in Acetophenon gelöst. Nach Kühlung der entstandenen Lösung mit einem Eisbad wurde das Diphenylsilan zugesetzt und über Nacht unter Rühren und Erwärmen auf Raumtemperatur gebracht.

Der Hydrosilylierungsgrad HS und der chemische Umsatz CA wurden anhand entnommener Proben überprüft, und dementsprechend erfolgte die Einstellung der Reaktions-temperatur. Die Reaktion wurde durch Solvolyse der Siloxane mit Methanol und katalytischer Mengen Mengen an *para*-Toluolsulfonsäure abgebrochen. Das entstandene Enantiomeren-gemisch von 1-Phenylethanol wurde durch Kugelrohrdestillation im Öl-

3 Katalytische Hydrosilylierungen

pumpenvakuum aus dem Reaktionsansatz isoliert. Nach der Derivatisierung des Produkts mit überstöchiometrischen Mengen an *tert*-Butylisocyanat zu den entsprechenden (*R/S*)-*N*-(*tert*-Butyl)(1-phenylethyl)urethanen erfolgte die gaschromatographische Ermittlung der Enantiomerenverhältnisse an einer chiralen Quarzkapillarsäule (Chirasil-L-Val, 25 m) [163], wobei das *R*-Isomere vor dem *S*-Enantiomeren eluiert wird.



Schema 39. Die in dieser Arbeit untersuchte Modellreaktion der katalytischen Hydrosilylierung von Acetophenon A mit Diphenylsilan.

3.2 Eingesetzte Rutheniumkomplexe, Reaktionsbedingungen und katalytische Aktivität

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der Katalysen dargelegt. In allen Fällen, in denen ausreichende Mengen des fraglichen Rutheniumkomplexes zur Verfügung standen, wurden die Versuche als Doppelbestimmung ausgeführt. Alle eingesetzten Komplexe erwiesen sich als katalytisch aktiv. Im Verlauf aller Katalysen blieben die Färbungen der Lösungen unverändert, weshalb bei keinem der Ansätze eine Zersetzung der Komplexe angenommen werden mußte. Die Verbindungen mit dem η^6 -*para*-Cymolliganden wurden nicht getestet, da vor allem der Einfluß der unterschiedlichen Konfigurationsstabilität der Metallzentren von Interesse war. Die Zugabe von Diphenylsilan zu den gelben Lösungen der beiden Diastereomeren (S_{Ru}, S_C)- und (R_{Ru}, S_C)- $[(\eta^6-C_6H_6)-Ru(pepy)(PPh_3)]PF_6$, (**16a**) und (**16b**) in Acetophenon führte innerhalb von einer Stunde zur Ausfällung der eingesetzten Komplexe, ohne daß bei Raumtemperatur eine Umsetzung feststellbar war. Durch Erwärmen auf 60°C war jedoch wieder vollständige Lösung des Katalysators bei gleichzeitigem Umsatz erreichbar.

Es sei in Erinnerung gerufen, daß bis auf (**16b**) für alle Komplexe im Kristall die gleiche relative Konfiguration vorliegt und in Lösung die im Gleichgewicht bevorzugte, thermodynamisch stabilere Konfiguration der Metallzentren dieselbe ist. Mit Ausnahme der Komplexe (**16a**) und (**16b**) waren in allen Fällen unter den Bedingungen der katalytischen Reaktionen Gleichgewichtsgemische der Diastereomeren zu erwarten. In guter Übereinstimmung mit der konfigurativen Instabilität der Rutheniumzentren zeigten diese Verbindungen bereits bei Raumtemperatur zufriedenstellende Umsätze. Für (**16a**) und (**16b**) waren aufgrund deren schlechten Löslichkeit im Reaktionsgemisch und ihrer erheblich größeren Konfigurationsstabilität höhere Temperaturen für das Einsetzen der Reaktion erforderlich. Dies führte dann jedoch auch zu einer Steigerung des chemischen Umsatzes.

Komplex	<i>T</i> [°C]	<i>t</i> [h]	HS [%]	CA [%]	opt. Induktion ee [%]	Konfiguration
(4a,b)	22	96	82.3/81.3	79.6/81.4	1.2/3.2	<i>S</i>
(6a,b)	22	96	58.9/60.0	59.1/60.2	7.6/5.9	<i>R</i>
(7)	22	24	47.4	47.6	5.1	<i>S</i>
(8a,b)	22	96	85.7/78.6	85.8/78.7	0/0	-
(15a,b)	22	96	84.0/82.9	64.0/63.3	12.4/12.9	<i>S</i>
(16a)	60	17	93.4/93.1	93.6/93.1	3.3/3.9	<i>S</i>
(16b)	60	17	93.8/91.3	93.8/91.4	3.7/3.8	<i>S</i>

Tab. 14. Ergebnisse der katalytischen Hydrosilylierungen. *t* entspricht der Reaktionszeit, HS (= Hydrosilylierungsgrad) und CA (= chemische Ausbeute) bestimmt durch ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃) [158].

3.3 Interpretationsansätze zur Stereoselektivität

Mit Ausnahme des Rutheniumkomplexes (15a) zeigten alle bei der Hydrosilylierung von Acetophenon als Katalysatoren eingesetzten Verbindungen neben guten katalytischen Aktivitäten eine überraschend hohe Chemoselektivität. Nur für die unter Einsatz des Komplexes (15a) durchgeführten Reaktionen war silyliertes Enol in signifikantem Anteil feststellbar. Die erzielten Stereoselektivitäten sind allgemein eher enttäuschend. Bis auf die Ansätze mit (8a,b) als Katalysator sind zwar in allen Fällen signifikante optische Induktionen feststellbar, jedoch bewegen sich diese in einer geringen Größenordnung. Die in Kapitel 2.4.4.1 beschriebenen Reaktionsmechanismen bei der Epimerisierung der Komplexe (8a,b), und damit auch der Komplexe (3a,b)-(6a,b), ermöglichen die Ausbildung freier Koordinationsstellen an den Rutheniumzentren. Als wenig wahrscheinlich wird ein Mechanismus mit einem Wechsel der Haptizität des η⁶-C₆H₆-Liganden betrachtet, weshalb hier nur die Alternativen Chelatringöffnung und Abspaltung des einzähnigen Liganden diskutiert werden.

Innerhalb der Reihe der eingesetzten Salicylaldiminatkomplexe (**4a,b**)-(**8a,b**) ist keine Korrelation zwischen der Instabilität der Rutheniumkonfiguration und der katalytischen Aktivität feststellbar. Für die Komplexe (**8a**) und (**8b**) wurden im Solvens Chloroform Belege für einen Reaktionsmechanismus der Epimerisierung mit Öffnung des Chelatrings gefunden. Die chirale Information wäre damit weiter entfernt vom katalytisch aktiven Rutheniumzentrum als bei einer Dissoziation des einzähnigen Liganden. Dies könnte die fehlende optische Induktion bei Verwendung von (**8a,b**) als Katalysator erklären. Eine vollständige Abspaltung des Chelatliganden und damit der Verlust von chiraler Information sowie die darauffolgende Bildung anderer, katalytisch aktiver Rutheniumkomplexe ist als Deutung ebenfalls denkbar. So sind stabile η^6 -Aren-Ruthenium(II)-silyl-Komplexe bereits bekannt [131]. Die Abspaltung des η^6 -C₆H₆-Liganden bei der Entstehung katalytisch aktiver Spezies selbst unter milden Bedingungen muß jedoch gleichfalls in Betracht gezogen werden, wie die Ergebnisse von Takaya et al. zeigen [27]. Dagegen trat bei der Reaktion von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ mit 1,10-Phenanthrolin, **Phen** nur in siedendem Methanol im Verlauf von acht Stunden ein vollständiger Verlust des η^6 -C₆H₆-Liganden auf. Bei Raumtemperatur bildeten sich im gleichen Solvens kationische, monomere (η^6 -C₆H₆)-Ruthenium(II)-chloro-Komplexe mit **Phen** als Chelatligand [59a]. Im Verlauf der Epimerisierung von (**8a**) in CDCl₃ bei 20°C war ¹H-NMR-spektroskopisch ebenfalls kein Verlust des η^6 -C₆H₆-Liganden feststellbar.

Die bei gleichen Reaktionsbedingungen schlechtere, katalytische Aktivität der Diastereomeren (**6a,b**) mit 4-Methylpyridin als Ligand im Vergleich zu den Neutralkomplexen (**4a,b**) unterstützt das Postulat der Bildung freier Koordinationsstellen durch Dissoziation der einzähnigen Liganden. Die Methylpyridinliganden werden wohl weniger leicht als die nachweislich substitutionslabilen Chloridliganden [35-39] abgespalten. Bei Verwendung von (**7**) ist der geringere Umsatz auf die kürzere Reaktionsdauer zurückzuführen. Die Bildung von (*R*)-Phenylethanol mit (**6a,b**) im Gegensatz zu den Ansätzen mit (**4a,b**) und (**7**) als Katalysator ist jedoch überraschend. Allerdings besteht die Möglichkeit, daß aus dem thermodynamisch instabileren Diastereomeren (**6b**) ge-

bildete Zwischenstufen kinetisch kontrolliert geringfügig schneller abreagieren, als dies für die entsprechenden Zwischenstufen aus dem Diastereomeren (**6a**) der Fall ist. Eine Konsequenz hiervon wäre jedoch, daß Reaktionspfade mit Abspaltung des einzähnigen Pyridinliganden weniger bevorzugt ablaufen und damit bei Chelatringöffnung die Rutheniumkonfiguration intermediär entstehender 16-Valenzelektronenfragmente von Bedeutung für die Stereoselektion wäre. Nur für diesen Fall bietet sich die Möglichkeit der Bildung unterschiedlicher Zwischenstufen mit im Vergleich zu den Komplexen (**4a,b**) und (**7**) verschiedener Koordination des Rutheniumzentrums.

Die gleiche Argumentation läßt sich auch für den Vergleich der Ergebnisse mit den Komplexen (**15a**) und (**16a**) bzw. (**16b**) anführen. Die dreifach höhere Selektivität bei Verwendung von (**15a**) in Relation zu den Katalysen mit (**16a**) und (**16b**) spricht ebenfalls gegen die Abspaltung des einzähnigen Liganden. Wäre dies zutreffend, würden wieder dieselben Zwischenstufen durchlaufen, die auch vergleichbare Ergebnisse nach sich ziehen sollten. Demgegenüber steht die experimentell erwiesene Substitutionslabilität des Chloridliganden, die in $[D_4]$ Methanol höchstwahrscheinlich zu konfigurationslabilen Solvatkomplexen und mit Triphenylphosphan in Methanol bei -14°C zu den Komplexen (**16a,b**) führt.

Insgesamt ist festzustellen, daß direkte Vergleiche der katalytischen Ergebnisse unter gleichzeitiger Einbeziehung struktureller Elemente bezüglich der eingesetzten Katalysatorkomplexe schwierig bleiben. Die mit einer einzigen Ausnahme bevorzugte Bildung von (*S*)-Phenylethanol und die geringen Enantiomerenüberschüsse lassen jedoch auf eine stereochemische Kontrolle durch die chiralen Chelatliganden mit identischer (*S*)-Konfiguration schließen. Die in allen Fällen unter den Reaktionsbedingungen instabilen Konfigurationen der asymmetrisch koordinierten und katalytisch wirksamen Rutheniumzentren scheint eher einen untergeordneten Einfluß zu haben.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeines

4.1.1 Arbeitsweise

Alle Synthesen von Metallkomplexen und die damit in Zusammenhang stehenden Arbeiten wurden in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln durchgeführt. Dabei wurde die Schlenk-Arbeitstechnik benützt. Der Druckausgleich in geschlossenen Apparaturen wurde über Quecksilber-Rückschlagventile erreicht, die an Abgasleitungen angeschlossen waren. Feste Edukte wurden vor ihrer Verwendung in Schlenkrohren stickstoffgesättigt. Originalverpackte, flüssige Edukte wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt, ansonsten vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert.

Die Vakuumanangaben entsprechen den folgenden Drücken:

Ölpumpenvakuum: 1-3 Torr

Hochvakuum: 10^{-2} - 10^{-1} Torr

Die Lösungsmittel wurden über Natrium/Kalium-Legierung (Tetrahydrofuran, Diethylether, Pentan, Hexan, Petrolether, Toluol), CaCl_2 [zur Entfernung von Säurespuren danach über K_2CO_3 (sicc.)] (Dichlormethan), P_4O_{10} (Dichlormethan, Chloroform, Acetonitril), Na/Phthalsäurediethylester (Ethanol), Mg (Methanol) sowie Sikkon (FLUKA Universal Desiccant) (Aceton) getrocknet und in Umlaufapparaturen stickstoffgesättigt. Wasser wurde durch zwölfstündiges Einleiten von nachgereinigtem Stickstoff deoxygeniert. Bei Reaktionszeiten über 3 h wurden Tieftemperatur-Reaktionsansätze durch Anschluß von kühlbaren Reaktionskolben an ein externes Kühlsystem (Kryostat LAUDA UK 75 DL: bis -70°C , HAAKE KT 33: bis -30°C , LAUDA RK 20 [163]), ansonsten durch mit flüssigem Stickstoff gekühltes Aceton in doppelwandigen Glasgefäßen thermostatisiert.

4.1.2 Analytik

Die analytischen Arbeiten zur Charakterisierung der dargestellten Verbindungen wurden an folgenden Geräten durchgeführt.

Schmelzpunkte: BÜCHI SMP 20

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert und wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen registriert.

Drehwerte: PERKIN ELMER Polarimeter 241

Die Messungen erfolgten in thermostatisierbaren Quarzküvetten von 2 und 10 cm Länge. Die jeweils angegebenen Lösungsmittel waren absolutiert und stickstoffgesättigt.

IR-Spektroskopie: BECKMAN Gitterspektrometer IR 4240

Bis auf wenige Ausnahmen wurden die IR-Spektren fester Verbindungen von KBr-Preßlingen aufgezeichnet. Zähflüssige Öle wurden in absolutem CCl_4 , ölige Verbindungen als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Die Angabe der Absorptionen erfolgt in cm^{-1} ; ihre Intensität wird mit folgenden Abkürzungen gekennzeichnet: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach.

NMR-Spektroskopie: Die NMR-Spektren wurden auf nachstehenden Geräten aufgenommen:

VARIAN EM 360L (60 MHz, ^1H)

BRUKER AW 80 (80 MHz, ^1H)

BRUKER AC 250 (250.1 MHz, ^1H ; 100.6 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$)

BRUKER ARX 400 (400.1 MHz, ^1H ; 100.6 MHz, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$;
162.0 MHz, $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$)

Spektren von in Lösung luftempfindlichen Metallkomplexen wurden in mit Argon gesättigten, deuterierten Lösungsmitteln aufgenommen. Für kinetische Messungen wurde

CDCl_3 zusätzlich mehrere Wochen über Molekularsieb (3 Å, Fa. MERCK) getrocknet. Angegeben sind jeweils die chemischen Verschiebungen δ in ppm. Für die Multiplizitäten finden folgende Abkürzungen Verwendung: s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, bm = breites Multiplett, AB = AB-System, b = breites und nicht aufgelöstes Signal. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die Auswertung erfolgte in allen Fällen nach erster Ordnung; AA'BB'-Systeme wurden wie AB-Spinsysteme behandelt. In komplexen Fällen wurden die Signalzuordnungen durch Anwendung einer oder mehrerer der folgenden Methoden gesichert.

400/400-MHz- ^1H , ^1H -COSY

^1H -HOMO-Entkopplung

400/100-MHz- ^1H , ^{13}C -Verschiebungskorrelation

$^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -Entkopplung

Welche der Methoden jeweils zum Einsatz kam, ist bei den entsprechenden Auswertungen angegeben. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren mit einer DEPT-Pulssequenz wurden zur Erleichterung der Zuordnung routinemäßig aufgenommen, weshalb hier keine Angabe erfolgt. Voruntersuchungen zur Konfigurationsstabilität von Rutheniumkomplexen bei variabler Temperatur wurden in der Regel mit dem Gerät BRUKER AW 80 aufgenommen. Die ^{31}P -CP/MAS-Festkörper-NMR-Spektren wurden von Frau Prof. Dr. Angelika Seebald, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth, auf einem modifizierten BRUKER MSL 300 Spektrometer aufgenommen.

CD-Spektroskopie: JASCO J-40 A

Die Messungen erfolgten in absolutem, stickstoffgesättigtem Dichlormethan oder Aceton unter Verwendung von Quarzküvetten mit 0,1, 0,2 und bei Tieftemperaturmessungen mit 1 cm (thermostatisierbar) Schichtdicke; aufgezeichnet wurde die Elliptizität ψ . Die Angabe des Circular dichroismus erfolgt als $\Delta\epsilon$ in $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, der dichroitischen Absorption. Weiterhin sind die energetischen Lagen der Extrema λ_{max} und der Nulldurchgänge λ_0 in nm aufgeführt.

4 Experimenteller Teil

Massenspektrometrie: FINNIGAN MAT 95 (FD-MS)

Relative Peakintensitäten sind auf den Basispeak bezogen und in Prozent angegeben. Mögliche Zuordnungen sind in Klammern aufgeführt.

Elementaranalyse: Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt.

Gaschromatographie: VARIAN Aerograph 1800 mit SPECTRA PHYSICS Integrator SP-4100 und Chirasil-L-Val Säule (25 m) [162].

Röntgenstrukturanalyse: Die Kristallstrukturen bestimmte Herr Dr. Bernd Nuber, Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg, auf den Vierkreisdiffraktometern SYNTEX-NICOLET-R3 und AED II. Die Strukturlösungen erfolgten durch Patterson-Fourier- und Least-Squares-Methoden mit dem Programmpaket SHELXTL-PLUS, Version 4.11/V [79], auf einem MICROVAX II Rechner. Eine vollständige Auflistung aller Kristalldaten erschien in Anbetracht der Vielzahl von bestimmten Strukturen nicht sinnvoll. Sie werden voraussichtlich publiziert und, soweit noch nicht geschehen, bei den bekannten Institutionen hinterlegt. Die pulverdiffraktometrischen Messungen wurden von Herrn Dr. Manfred Zabel, Lehrstuhl für Anorganische Chemie (Prof. Dr. Klaus-Jürgen Range) der Universität Regensburg auf einem STOE STADI P Gerät durchgeführt.

4.1.3 Chemikalien

Bei folgenden Edukten ist die Angabe der Bezugsquelle bzw. Handhabung angebracht:

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$: Die Verbindung wurde von der DEGUSSA AG als Spende zur Verfügung gestellt (35.7% Ru). Gute Ausbeuten von Folgeprodukten wurden auch mit Rutheniumchlorid der Firma HEREAUS (34-40% Ru) erzielt.

AgPF_6 : In diesem Fall fungierte die Firma JOHNSON MATTHEY als Bezugsquelle. Wegen der extremen Empfindlichkeit (Licht, H_2O , O_2) wurde es unter Argon in Polypropylen-Behältern aufbewahrt; bei längerer

Lagerung in Glasbehältern wird selbst bei Ausheizung derselben im Hochvakuum und unter Schutzgasatmosphäre HF bzw. SiF₄ freigesetzt, erkennbar an der starken Ätzung des Glases.

4.1.4 Säulenchromatographie

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie kamen zum Einsatz:

Kieselgel 60 (mesh 63-200 µm) (Fa. MERCK)

Aluminiumoxid (mesh 70-230 µm), Aktivitätsstufe II-III (Fa. MERCK)

Lobar-Fertigsäulen (Fa. MERCK), Größe B (25 × 1310 mm), beschickt mit

LiChroprep Si 60 (mesh 40-63 µm)

Die verwendeten Adsorbentien wurden zur Entgasung ein bis zwei Tage in einem Rundkolben im Hochvakuum belassen und dann stickstoffgesättigt.

4.1.5 Text- und Datenverarbeitung

Diese Arbeit wurde mit dem Textverarbeitungsprogramm WORD FOR WINDOWS 6.0a der Firma MICROSOFT geschrieben. NMR-Spektren wurden zum Teil kopiert und eingeklebt aber auch aus den entsprechenden Daten mit dem Programm WIN-NMR der Firma BRUKER erstellt und mit dem Programm CORELDRAW4! nachbearbeitet. Kinetische Daten wurden zur Bestimmung der Standardabweichung σ_y der y-Werte (für die Berechnung des Fehlers der Steigung σ_m , siehe Anhang I) mit einem selbsterstellten Regressionsprogramm (KURVFIT, Hubert Spreitzer und Ralf Oeschey) sowie mit dem Programm TECHPLOT (Dr. Ralf Dittrich, Braunschweig) verarbeitet und graphisch dargestellt. Die CD-Daten wurden mit dem Turbopascal-Programm CDUV2 (Herbert Zinner, 1988; veränderte Fassung Stefan Arzberger, 1994 [164]) errechnet und mit TECHPLOT graphisch dargestellt. Die Simulation der Kinetiken erfolgte mit dem Programm SIMFIT, Version 1.0 α [144, 145]. Strukturparameter aus röntgenstrukturanalytischen Daten wurden mit dem Programmpaket PCMODEL ermittelt [165].

4.2 Präparative Arbeiten

4.2.1 Synthese der Di- μ -chloro-bis[η^6 -aren(chloro)ruthenium(II)]-Komplexe und der Chelatliganden

4.2.1.1 Darstellung von $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$, (**1**) [54, 55]

6.00 g (21.2 mmol RuCl_3) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (35.7% Ru) werden in einem 250-ml-Rundkolben unter Stickstoffatmosphäre in 150 ml absolutem EtOH gelöst. Man gibt 15.0 ml (12.6 g, 92.3 mmol) 5-Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien (α -Phellandren, Fa. Fluka) zu und erhitzt die rotorange Lösung 4 h unter Rühren bis zum Rückfluß. Nach einer Induktionsperiode von ca. 30 min wechselt die Farbe der Lösung während der exothermen Reaktion über blaugrün nach orangebraun. Die Lösung wird nach dem Erkalten auf 70-80 ml eingeeengt und über Nacht bei -25°C aufbewahrt. Das ausgefallene, feinkristalline und rotbraune Produkt wird mit Hilfe eines Hirschtrichters abgesaugt und dreimal mit je 5 ml kaltem MeOH gewaschen. Die Umkristallisation aus 150 ml absolutem EtOH und 4 h Trocknung im Hochvakuum ergibt rotbraune, dendritische Kristalle.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$ (612.40)

Ausbeute: 4.30 g (7.02 mmol, 61%).

Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zersetzung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 39.23	H: 4.61
	Gef.	C: 39.48	H: 4.53.

IR (KBr): 3060, 3040 (m) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2980, 2940, 2880 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$;
1500 (w), 1480 (m), 1460 (w) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 890 (m) $\delta(\text{C-H, aromat.})$.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 22°C, TMS): δ = 1.26 (d, ³J(H,H) = 7.0 Hz, 6 H, CH₃-ⁱPr), 2.15 (s, 3 H, CH₃), 2.88 (m, 1 H, CH-ⁱPr), 5.25-5.54 (AA'BB', schlecht aufgelöst, 4 H, C₆H₄).

Eigenschaften: Rotbraune, dendritische Nadeln; im festen Zustand und in Lösung luftstabil. Löslich in CH₂Cl₂ und CHCl₃; wenig löslich in THF, Aceton und MeOH. Unlöslich in aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

4.2.1.2 Darstellung von [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂, (2) [54-57]

Die Synthese von (2) wird in Analogie zur Darstellung von (1) wie unter 4.2.1.1 beschrieben, durchgeführt. Als Dien werden 25.0 ml (21.0 g, 260 mmol) 1,3-Cyclohexadien (Fa. Janssen) zugegeben. Die Umsetzung erfolgt in absolutem EtOH unter Zusatz von 5-10 Volumenprozent Wasser unter Stickstoffatmosphäre, wobei die Reaktion erheblich exothermer verläuft als bei der Synthese von (1). Das Produkt fällt nach dem Abkühlen des Ansatzes in Form eines rotbraunen, feinen Pulvers an, das nach dem Absaugen mit Hilfe eines Hirschtrichters dreimal mit je 10 ml MeOH gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird. Aufgrund der schlechteren Löslichkeitseigenschaften im Vergleich zu (1) und der Analysenreinheit von (2) wurde von einer Umkristallisation abgesehen.

C₁₂H₁₂Cl₄Ru₂ (500.18)

Ausbeute: 4.67-5.07 g (9.33-10.10 mmol, 88-95%).

Schmp. > 250°C (Zersetzung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 28.82	H: 2.42
	Gef.	C: 28.77	H: 2.42.

IR (KBr): 3070, 3030 (m) ν(C-H, arom.); 1500 (w), 1435 (s) ν(C=C, arom.); 845 (s) δ(C-H, arom.); 290 ν(Ru-Cl).

4 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, 22°C, TMS): $\delta = 5.96$ (s).

Eigenschaften: Rotbraunes Pulver; luftstabil im festen Zustand und in Lösung. Löslich in DMSO und DMF; schwer löslich in MeOH und THF. Unlöslich in allen anderen gängigen, organischen Lösungsmitteln.

4.2.1.3 Darstellung von (*S*)-(+)-*N*-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, **Hpesa** [66, 67]

12.2 g (100 mmol) Salicylaldehyd werden in 20 ml MeOH gelöst. Die Zugabe von 13.0 ml (12.4 g, 102 mmol) (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin bewirkt eine intensiv gelbe Färbung der Lösung, die noch 45 min auf dem Wasserbad erhitzt wird. Danach läßt man die Lösung auf Raumtemperatur abkühlen. Durch Kühlen der Lösung im Eisbad bilden sich schnell große, gelbe Nadeln, die mit einem Büchnertrichter abgenutscht werden. Zur Reinigung wird das Rohprodukt aus 30 ml MeOH umkristallisiert, und man erhält nach Absaugen und Trocknen bis zur Gewichtskonstanz im Ölpumpenvakuum große, intensiv gelbe und dendritische Kristalle.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}$ (225.29)

Ausbeute: 21.7 g (96.3 mmol, 96%).

Schmp. 74-75°C.

Analyse [%]:	Ber.	C: 79.97	H: 6.61	N: 6.22
	Gef.	C: 79.95	H: 6.72	N: 6.29.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +188^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = +201^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +249^\circ$ (c = 1.2, MeOH).

IR (KBr): 3090, 3060, 3040, 3000 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2950, 2890 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 3000-2500 (w, breit) $\nu(\text{O-H})$; 1625 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1580, 1500 (s) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 1285 (s) $\nu(\text{C-O})$; 785, 715 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 21°C , TMS): Sal = Salicylaldiminring; $\delta = 1.61$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 3 H, CH_3), 4.53 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.7$ Hz, 1 H, CH), 6.85 (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.5$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H_4 -Sal), 6.96 (dd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.3$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.0$ Hz, 1 H, H_6 -Sal), 7.22 (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.6$ Hz, 1 H, H_3 -Sal), 7.78 (ddd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.3$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.5$ Hz, 1 H, H_5 -Sal), 7.33-7.37 (m, 5 H, Ph), 8.39 (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$), 13.56 (bs, 1 H, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, CDCl_3 , 21°C): $\delta = 24.9$ (s, CH_3), 68.6 (s, CH), 116.9 (s, C_6 -Sal), 118.6 (s, C_3 -Sal), 118.8 (s, C_2 -Sal), 126.3 (s, C_{ortho} -Ph), 127.2 (s, C_{para} -Ph), 128.6 (s, C_{meta} -Ph), 131.3/132.2 (s, C_4/C_5 -Sal), 143.8 (s, C_{ipso} -Ph), 161.0 (s, C_1 -Sal), 163.4 (s, $\text{N}=\text{CH}$).

Eigenschaften: Große, dendritische und intensiv gelbe Kristalle. Gut löslich in Aceton, CHCl_3 , CH_2Cl_2 , Et_2O und THF, mäßig bis schlecht löslich in H_2O , Alkoholen und unpolaren, organischen Lösemitteln. Bei Bestrahlung mit Sonnenlicht irreversible Dunkelfärbung.

4.2.1.4 Darstellung von (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, **pepyra** [42]

7.2 ml (8.03 g, 75.0 mmol) frisch destillierter 2-Pyridincarbaldehyd und 9.6 ml (6.60 g, 75.0 mmol) (*S*)-(-)-1-Phenylethylamin werden in 120 ml Benzol in einer Soxhlet-Apparatur 3 h unter Rückfluß gekocht, wobei die Extraktionshülse mit $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ als wasserentziehendem Mittel beschickt wird. Nach dem Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum wird der flüssige Rückstand einer Kugelrohrdestillation bei 130 - 140°C (Ofentemperatur) im Hochvakuum unterworfen, wobei ein zähes, gelbes Öl in guter Ausbeute erhalten wird.

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2$ (210.28)

4 Experimenteller Teil

Ausbeute: 15.0 g (71.4 mmol, 95%).

Analyse [%]:

Ber.	C: 79.97	H: 6.71	N: 13.32
Gef.	C: 79.37	H: 6.69	N: 13.15.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +57^{\circ}$, $[\alpha]_{578}^{20} = +60^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{20} = +71^{\circ}$ (c = 51, Aceton).

IR (CCl₄): 3070, 3020 (s) ν (C–H, arom.); 2980, 2930, 2860 (s) ν (C–H, aliph.); 1650 (vs) ν (C=N); 1590 (vs), 1570 (vs), 1550 (s), 1500 ν (C=C, arom.); 1470 (vs), 1455 (s), 1440 (m); 1370 (s); 700 (s) δ (C–H, arom.).

¹H-NMR (60 MHz, CCl₄, 21°C, TMS): Py = Pyridinring; $\delta = 1.53$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃), 4.53 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, CH), 6.90-8.30 (m, 8 H, H₃₋₅-Py + Ph), 8.53-8.60 (m, 2 H, H₆-Py + N=CH).

Eigenschaften: Zähes, honiggelbes Öl; luftempfindlich, bei Lagerung um – 30°C unter N₂ unbegrenzt haltbar.

4.2.1.5 Darstellung von (S)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldimin, Hpepy [42, 43]

14.4 g (150 mmol) frisch kristallisierter 2-Pyrrolcarbaldehyd und 19.3 ml (13.3 g, 150 mmol) (S)-(-)-1-Phenylethylamin werden in 200 ml Benzol in einer Soxhlet-Apparatur (CaSO₄·0.5H₂O als wasserentziehendes Mittel) 1.5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Solvens wird der ölige Rückstand zweimal bei 145-150°C (Ofentemperatur) im Hochvakuum kugelrohrdestilliert. Man erhält auf diese Weise ein zähes, gelbes Öl in guter Ausbeute.

C₁₃H₁₄N₂ (198.27)

Ausbeute: 28.5 g (144 mmol, 96%).

Analyse [%]:

Ber.	C: 78.74	H: 7.12	N: 14.13
Gef.	C: 78.63	H: 7.17	N: 14.13.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +206^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +221^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +262^\circ$ ($c = 17$, Aceton).

IR (CCl_4): 3470 (s) $\nu(\text{N-H})$; 3300-3000 (m, breit) $\nu(\text{N-H, H-Brücken})$; 3090, 3070, 3040 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2980 (s), 2940 (w), 2860 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1640 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1590-1520 (s, breit), 1500 (m) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 1455 (m), 1430 (s); 1080, 1040 (s); 700 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , 21°C , TMS): Pyr = Pyrrolring; $\delta = 1.57$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 4.42 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 1 H, CH), 6.05 (m, 1 H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$), 6.38 (m, 1 H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$), 6.48 (m, 1 H, $\text{H}_5\text{-Pyr}$), 7.00-7.40 (m, 5 H, Ph), 8.10 (s, 1 H, N=CH), 10.62 (bs, 1 H, NH).

Eigenschaften: Zähes, hellgelbes Öl; luftempfindlich, bei Lagerung um -30°C unter N_2 unbegrenzt haltbar.

4.2.1.6 Darstellung von N-(*tert*-butyl)salicylaldimin, **Hbusa**

10.5 ml (12.2 g, 100 mmol) Salicylaldehyd und 10.8 ml (7.5 g, 102 mmol) *tert*-Butylamin werden, wie unter 4.2.1.4 und 4.2.1.5 beschrieben, in 200 ml Benzol 4 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum wird fraktionierend destilliert.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.24)

Ausbeute: 16.4 g (93.0 mmol, 93%).

Sdp.: $79\text{-}80^\circ\text{C}/2$ Torr.

Analyse [%]:	Ber.	C: 74.54	H: 8.53	N: 7.90
	Gef.	C: 73.67	H: 8.52	N: 8.12.

IR (Film): 3060 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2960 (s), 2920 (m), 2900, 2860 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1630 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1580, 1500 (s) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 1460 (s); 1280 (vs); 1190 (vs); 790, 750, 745 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$.

¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, 21°C, TMS): δ = 1.32 (s, 9 H, CH₃), 6.65-7.50 (m, 4 H, H₃₋₆-Sal), 14.23 (bs, 1 H, OH).

Eigenschaften: Intensiv gelbes Öl, luftstabil. Gut löslich in CHCl₃, CH₂Cl₂, Aceton, MeOH, THF, Essigester und Et₂O; schlecht löslich in Toluol und unpolaren, organischen Lösemitteln.

4.2.2 Synthese der monomeren η⁶-Aren-Ruthenium(II)-chloro-Komplexe mit Schiffischen Basen als N,O-Chelatliganden

4.2.2.1 Darstellung von [(η⁶-*p*-iPrC₆H₄Me)Ru(pesa)Cl], (**3a,b**) [39b]

In einem thermostatisierbaren 250-ml-Kolben werden 2.58 g (11.5 mmol) (*S*)-(+)-*N*-(1-Phenylethyl)salicylaldehyd, **Hpesa** unter N₂-Atmosphäre in 120 ml THF gelöst. Zu der gelben Lösung gibt man 275 mg (11.5 mmol) NaH in Pulverform. Die Lösung entfärbt sich daraufhin fast vollständig. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung kühlt man die Lösung mit Hilfe eines Kryostaten auf – 70°C ab, trägt 2.36 g (3.68 mmol) des dimeren Rutheniumkomplexes (**1**) ein und rührt 24 h bei dieser Temperatur. Das dimere Edukt (**1**) löst sich mit zunehmendem Umsatz unter Entstehung einer intensiv roten Lösung. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand wird in 10 ml CHCl₃ aufgenommen. Die trübe, dunkelrote Lösung trägt man auf eine mit Kieselgel gefüllte, wassergekühlte Chromatographiesäule (3 × 35 cm) auf und eluiert mit CHCl₃ den überschüssigen, sehr langsam wandernden Liganden als gelbe Zone. Durch einen Wechsel des Laufmittels zu CHCl₃/THF (1:1) eluiert man das Produkt als intensiv rote Zone gemeinsam mit einer dünnen, schwarzgrünen Zone, die vorneweg läuft. Am Säulenkopf bleibt NaCl sowie ein orangebrauner Rückstand zurück. Eine zweite Chromatographie (Kieselgel, Säule 3 × 85 cm) mit CHCl₃/ THF (5:3) des nach dem Abziehen des Lösungsmittels verbleibenden rotbraunen Rohprodukts bewirkt zwar eine Abtrennung der schwarzgrünen Verunreinigung, jedoch kann das Produkt mit diesem Verfahren noch nicht analysenrein erhalten

werden. Deshalb löst man das Rohprodukt in 10-15 ml CHCl_3 und gibt 10 ml Aceton zu. Durch langsames Hinzufügen von 50 ml Hexan bilden sich dunkelrote Kristalle. Eine Wiederholung dieser Prozedur liefert das analysenreine Produkt als dunkelrotes, mikrokristallines Pulver.

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClNORu}$ (495.02)

Ausbeute: 2.10-2.30 g (4.24-4.65 mmol, 55-60%).

Schmp. 198-199°C (Zersetzung, ab 185°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 60.66	H: 5.70	N: 2.83
	Gef.	C: 60.51	H: 5.62	N: 2.97.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -474^\circ$ ($c = 0.4$, CHCl_3).

CD-Daten (22°C, $c = 4.80 \cdot 10^{-4}$ mol l^{-1} , CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]); λ_0 :
310 (3.4), 377 (-6.4), 528 (0.4); 328, 500.

IR (KBr): 3095, 3070, 3040 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2980, 2940, 2880 (m) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1630, 1615 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1540 (m), 1500 (w), 1470, 1455 (s) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 1360, 1350 (m); 1160 (m); 770, 720 (s) $\delta(\text{C-H, aromat.})$; 260 (w) $\nu(\text{Ru-Cl})$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 21°C, TMS): Angegeben sind die Werte für das thermodynamisch stabilere Diastereomere, zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert: $\delta = 1.00$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$), 1.15 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$), 1.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 2.11 (s, 3H, $\text{CH}_3\text{-Cymol}$), 2.69 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH-}^i\text{Pr}$), 4.79/4.99 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 5.8$ Hz, 2 H, $\text{H}_2/\text{H}_3\text{- bzw. H}_5/\text{H}_6\text{-}\eta^6\text{-Cymol}$), 5.14/5.26 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 6.0$ Hz, 2 H, $\text{H}_2/\text{H}_3\text{ bzw. H}_5/\text{H}_6\text{-}\eta^6\text{-Cymol}$), 5.91 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, CH), 6.30-7.70 (m, 9 H, aromat. Protonen), 7.97 (s, 1 H, N=CH).

4 Experimenteller Teil

Diastereomerenverhältnis (21°C, CDCl₃):

$$(3a):(3b) = 87:13.$$

Eigenschaften: Dunkelrotes, mikrokristallines Pulver; im festen Zustand luftstabil, in Lösung Zersetzung bei Luftzutritt, erkennbar an einem Farbwechsel der Lösung von rot nach dunkelgrün. Gut löslich in CHCl₃ und CH₂Cl₂; mäßig löslich in THF, Aceton, Benzol und Acetonitril. Unlöslich in allen unpolaren oder schwach polaren, organischen Lösungsmitteln. Merkliche Zersetzungsneigung der Verbindung an Kieselgel und Aluminiumoxid. Kristallisiert mit zwei Molekülen unterschiedlicher Konfiguration (*R*_{Ru},*S*_C)-(3a) und (*S*_{Ru},*S*_C)-(3b) in der Elementarzelle [39b].

Versuche zur Diastereomerentrennung:

Von jeweils 100-150 mg des Diastereomeregemisches von (3a,b) werden in CHCl₃ oder CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gesättigte Lösungen bereitet. Die klaren, tiefroten Lösungen werden dann mit wechselnden Mengen an Hexan, Pentan oder Petrolether, PE versetzt und 1-2 Tage bei – 25°C gehalten. Vom auskristallisierten Produkt wird die überstehende Lösung vorsichtig abpipettiert, und das Produkt wird mit wenig Lösungsmittelgemisch der gleichen Zusammensetzung sowie mit Hexan gewaschen. Die Drehwertbestimmung und die ¹H-NMR-Spektroskopie zeigen immer die gleichen Werte und die gleiche Zusammensetzung wie vor der Kristallisation. Kristallisationsversuche aus CH₃CN führen zum selben Ergebnis. Versuche zur chromatographischen Trennung der Diastereomeren sowohl mit Kieselgel als auch Aluminiumoxid als stationärer Phase blieben aufgrund der merklichen Zersetzungsneigung der Verbindung an diesen Adsorbentien erfolglos.

4.2.2.2 Darstellung von [(η⁶-C₆H₆)Ru(pesa)Cl], (4a,b)

163 mg (6.79 mmol) NaH werden unter N₂-Atmosphäre in 15 ml eisgekühltem CH₂Cl₂ suspendiert und mit einer ebenfalls eisgekühlten Lösung von 1.53 g (6.79

mmol) **Hpesa** in ca. 20 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung (ca. 1 h) erfolgt die Zugabe von 1.54 g (3.09 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) sowie von weiteren 45 ml eisgekühtem CH_2Cl_2 zu der nunmehr farblosen Lösung von **Napesa**. Nach 2 h Rühren bei $0\text{-}5^\circ\text{C}$ wird im Ölpumpenvakuum auf 10-15 ml eingengt und durch Celite (2×7 cm) filtriert, wobei das Produkt mit bis zu 50 ml CH_2Cl_2 von der Fritte gewaschen wird. Der nach dem Abziehen des Solvens verbleibende, rötliche Rückstand wird zweimal mit 110 ml Aceton/PE (1:8) gewaschen und nach dem Abdekantieren der Waschlösung im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das rotorange Pulver wird in 15 ml CH_2Cl_2 gelöst. Die Zugabe von zuerst 30 ml Aceton sowie 90 ml PE (1:2:6) bewirkt die sogleich einsetzende Kristallisation von rotbraunen bis rotvioletten Kristallen. Zur Vervollständigung der Kristallisation wird die Lösung über Nacht bei -30°C belassen und dann abdekantiert. Die verbleibenden Kristalle werden mehrmals mit einer Mischung aus Aceton und PE mit abnehmendem Acetongehalt (1:1 bis 1:5) gewaschen und 8 h im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClNORu}$ (438.91)

Ausbeute: 2.03 g (4.63 mmol, 75%).

Schmp. $206\text{-}208^\circ\text{C}$ (Zersetzung, ab ca. 180°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 57.46	H: 4.59	N: 3.19
	Gef.	C: 57.50	H: 4.65	N: 3.25.

MS-FD (CH_2Cl_2): **m/e:** 439.4 (100, M^+), 404.3 (1, $\text{M}^+ - \text{Cl}$), bezogen auf ^{102}Ru .

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = -279^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = -317^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = -475^\circ$ ($c = 0.4$, CH_2Cl_2).

CD-Daten (22°C , $c = 9.57 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
305 (6.0), 3.75 (-10.8), 445 (-4.5), 530 (0.4); 329, 512.

IR (KBr): 3080, 3060, 3040 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2975, 2940, 2870 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1625 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600, 1540 (s), 1500 (w), 1470, 1450, 1440 (s)

4 Experimenteller Teil

$\nu(\text{C}=\text{C}, \text{aromat.})$; 1340 (s); 830 (m), 760, 700 (s) $\delta(\text{C}-\text{H}, \text{aromat.})$; 260 (w)
 $\nu(\text{Ru}-\text{Cl})$.

NMR-spektroskopische Daten: Die entsprechenden Werte für das in Lösung benachteiligte Diastereomere (**4b**) werden, soweit auswertbar, in Klammern angegeben.

^1H -NMR (250 MHz, CDCl_3 , 21°C, TMS): $\delta = 1.76$ (2.00) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ (6.9) Hz, 3 H, CH_3), 5.31 (5.54) (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 5.78 (5.68) (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ (6.9) Hz, 1 H, CH), 6.51 (6.39) (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{H}_4\text{-Sal}$), 7.00 (6.93) (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.5$ Hz, 1 H, $\text{H}_6\text{-Sal}$), 7.03 (6.78) (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{H}_3\text{-Sal}$), 7.23 (7.16) (ddd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.5$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{H}_5\text{-Sal}$), 7.30-7.67 (m, 5 H, Ph), 7.99 (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$).

Diastereomerenverhältnis (21°C, CDCl_3 ; – 80 und 21°C, CD_2Cl_2):

$$(\mathbf{4a}):(\mathbf{4b}) = 86:14.$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR: (100.6 MHz, CDCl_3 , 21°C): 25.5 (s, CH_3), 73.6 (s, CH), 83.6 (84.0) (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 114.7 (s, $\text{C}_6\text{-Sal}$), 121.0 (s, $\text{C}_1\text{-Sal}$), 122.1 (121.8) (s, $\text{C}_3\text{-Sal}$), 126.3 (s, $\text{C}_{ortho}\text{-Ph}$), 128.0 (128.2) (s, $\text{C}_{para}\text{-Ph}$), 129.4 (128.7) (s, $\text{C}_{meta}\text{-Ph}$), 134.3/135.1 (s, $\text{C}_4/\text{C}_5\text{-Sal}$), 143.7 (s, $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$), 163.4 (s, $\text{N}=\text{CH}$), 166.5 (165.1) (s, $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$).

Eigenschaften: Rotbraune bis rotviolette, längliche und tafelförmige Kristalle mit metallischem Glanz; im festen Zustand luftstabil, in Lösung jedoch stark luftempfindlich; löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 ; schwer löslich in MeOH, Aceton, H_2O und THF; unlöslich in allen unpolaren und schwach polaren organischen Lösungsmitteln. Die Substanz neigt an Kieselgel und Aluminiumoxid bis zu Temperaturen um – 20°C in großem Maße zu Zersetzung, weshalb chromatographische Verfahren zur Reinigung oder eventuellen Diastereomerentrennung ausscheiden. Die Röntgenstrukturanalyse an zwei Kristallen zeigt ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration, die dem in Lösung bevorzugten Diastereomeren (**4a**) zugeordnet wird.

4.2.3 Substitution des Chloridliganden in (3a,b) und (4a,b) gegen 4- und 2-Methylpyridin

4.2.3.1 Synthese von $(R_{Ru}, S_C)-[(\eta^6-p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (5a) [45]

150 mg (0.30 mmol) der Verbindung $[(\eta^6-p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (3a,b) werden unter Stickstoffatmosphäre in 30 ml, -30°C kaltem Aceton suspendiert. Die Zugabe von 76.0 mg (0.30 mmol) AgPF_6 bei -30°C unter Rühren führt nach 1 h zu einer rotorangen Lösung mit einem hellen Niederschlag von AgCl. Sodann werden 44 μl (42.0 mg, 0.45 mmol) 4-Methylpyridin, 4-Mepy zugesetzt, worauf die Farbe der Lösung sofort nach gelborange umschlägt. Nach 30 min Rühren bei -30°C filtriert man die noch kalte Lösung durch Celite (1×3 cm) vom gebildeten AgCl ab. Noch während des Erwärmens auf Raumtemperatur wird das Lösungsmittel abgezogen. Um überschüssiges 4-Mepy zu entfernen, wird der gelbe Rückstand fünfmal mit je 10 ml PE gewaschen. Das Produkt kann analysenrein und in guten Ausbeuten durch Kristallisation bei -25°C aus THF/Et₂O (5:3) in Form oranger, prismatischer Kristalle erhalten werden. Die Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie zeigt die Diastereomerenreinheit von (5a), welches das thermodynamisch stabilere Diastereomere darstellt.

$\text{C}_{31}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{N}_2\text{OPRu}$ (697.66)

Ausbeute: 181-188 mg (0.26-0.27 mmol, 87-90%, nach Kristallisation).

Schmp. 204-205°C (Zersetzung, ab ca. 190°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 53.37	H: 5.06	N: 4.02
	Gef.	C: 53.31	H: 5.05	N: 4.02.

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +167^\circ$ ($c = 0.4$, Aceton).

4 Experimenteller Teil

CD-Daten (22°C, $c = 3.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 : 286 (2.7), 322 (-8.2), 351 (-5.2), 402 (-15.5), 461 (8.4); 297, 434.

IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2970, 2920, 2870 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1620 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1540 (m), 1495 (w), 1470 (m), 1455, 1450 (s) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 840 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 760, 700 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$; 555 (s) $\delta(\text{P-F})$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -80°C, TMS): Soweit auswertbar, sind die durch erneute Messung bei 21°C bestimmten Daten für das thermodynamisch instabilere Diastereomere (**5b**) in Klammern angegeben: $\delta = 0.80$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$), 1.14 (1.19) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ (6.7) Hz, 3 H, $\text{CH}_3\text{-}^i\text{Pr}$), 1.87 (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-Cymol}$), 1.94 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 2.45 (2.25) (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-4-Mepy}$), 2.37 (2.77) (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ (6.7) Hz, 1 H, $\text{CH-}^i\text{Pr}$), 4.73/5.65 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 5.7$ Hz, 2 H, H_2/H_3 oder $\text{H}_5/\text{H}_6\text{-}\eta^6\text{-Cymol}$), 5.71/6.00 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 6.5$ Hz, 2 H, H_2/H_3 oder $\text{H}_5/\text{H}_6\text{-}\eta^6\text{-Cymol}$), 6.52 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, CH), 6.52 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{H}_4\text{-Sal}$), 6.98 (dd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.2$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.0$ Hz, 1 H, $\text{H}_6\text{-Sal}$), 7.32 (m, 2 H, $\text{H}_3/\text{H}_5\text{-Sal}$), 7.52 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.2$ Hz, 2 H, $\text{H}_3/\text{H}_5\text{-4-Mepy}$), 7.55-7.66 (m, 5 H, Ph), 8.66 (8.26) (dd, $^3J(\text{H,H}) = 6.3$, $^5J(\text{H,H}) = 1.2$ Hz, 2 H, $\text{H}_2/\text{H}_6\text{-4-Mepy}$), 8.70 (8.47) (s, 1 H, N=CH).

Diastereomerenverhältnis (21°C, CDCl_3 ; 21°C, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$):

$$(\mathbf{5a}):(\mathbf{5b}) = 82:18; 76:24.$$

Eigenschaften: Orangerote Prismen; im festen Zustand luftstabil, in Lösung mäßig luftempfindlich. Löslich in Aceton, CHCl_3 , CH_2Cl_2 und THF. Schwer- bzw. unlöslich in allen unpolaren oder schwach polaren organischen Lösungsmitteln. Eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung zeigt die ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration des thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**5a**) [45].

4.2.3.2 Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})-[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**6a**)

Die Verbindung (**6a**) wird analog zu dem in 4.2.3.1 beschriebenen Verfahren dargestellt und gereinigt.

Edukte:

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**): 177 mg (0.40 mmol).

AgPF_6 : 103 mg (0.40 mmol).

4-Methylpyridin: 59 μl (57 mg, 0.60 mmol).

Durch Kristallisation aus Aceton/n-Hexan (2.2:1) bei -25°C oder 5°C kann das thermodynamisch stabilere Isomere (**6a**) diastereomeren- und analysenrein in Form rot-oranger, tafelförmiger Kristalle erhalten werden. Die Kristallisation bei der höheren Temperatur erbringt im allgemeinen bessere Ausbeuten und erheblich größere Kristalle.

$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{F}_6\text{N}_2\text{OPRu}$ (641.55)

Ausbeute: 223-235 mg (0.35-0.37 mmol, 87-92%, nach Kristallisation).

Schmp. 210-212 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung, ab 180 $^\circ\text{C}$ Dunkelfärbung).

Analyse:

Ber.	C: 50.55	H: 4.24	N: 4.37
Gef.	C: 50.66	H: 4.17	N: 4.45.

MS-FD (CH_2Cl_2): **m/e:** 404.2 (100, $\text{M}^+ - 4\text{-Mepy}$), bezogen auf ^{102}Ru .

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +47^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = +78^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +249^\circ$ ($c = 0.4$, Aceton).

CD-Daten (22°C , $c = 6.36 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 : 285 (4.7), 320 (-9.4), 402 (-17.0), 457 (10.6); 296, 432.

IR (KBr): 3090, 3060, 3020 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2990, 2920, 2880 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1610 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1530 (m), 1500 (w), 1460 (m), 1440

4 Experimenteller Teil

(s) $\nu(\text{C}=\text{C}$, arom.); 1330 (s); 845 (vs) $\nu(\text{P}-\text{F})$; 800 (s), 690 (m) $\nu(\text{C}-\text{H}$, arom.), 555 (s) $\delta(\text{P}-\text{F})$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C , TMS): Soweit auswertbar, sind die durch erneute Messung bei Raumtemperatur ermittelten Daten für das thermodynamisch instabilere Diastereomere (**6b**) in Klammern angegeben: $\delta = 1.86$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ Hz, 3 H, CH_3), 2.45 (2.26) (s, 3 H, CH_3 -4-Mepy), 5.78 (6.12) (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.54 (6.61) (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ (8.0) Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ (7.0) Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.1$ (1.1) Hz, 1 H, H_4 -Sal), 6.65 (6.09) (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9$ (7.1) Hz, 1 H, CH), 7.02 (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.6$ Hz, 1 H, H_6 -Sal), 7.32 (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H_3 -Sal), 7.38 (ddd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H_5 -Sal), 7.51 (6.95) (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ (6.7) Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 0.6$ (0.7) Hz, 2 H, H_3/H_5 -4-Mepy), 7.52-7.64 (6.99-7.16) (m, 5 H, Ph), 8.57 (8.43) (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$), 8.70 (8.34) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ (6.6) Hz, bei 21°C zusätzlich: $^5J(\text{H},\text{H}) = 1.4$ (1.4) Hz). Methode: $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$.

Diastereomerenverhältnis (21°C , CDCl_3 ; 21°C , $[\text{D}_6]$ Aceton):

$$(\mathbf{6a}):(\mathbf{6b}) = 86:14, 67:33.$$

Eigenschaften: Rotorange Kristalle mit tafelförmigem Habitus; im festen Zustand luftstabil, in Lösung stark luftempfindlich; löslich in THF, Aceton, CHCl_3 und CH_2Cl_2 ; unlöslich in allen unpolaren oder schwach polaren, organischen Lösungsmitteln. Die Röntgenstrukturanalyse beweist die $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration von (**6a**).

4.2.3.3 Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (**7**)

Verbindung (**7**) wird analog zum in 4.2.3.1 beschriebenen Verfahren unter Verwendung von entsprechend der Ansatzgröße mehr Solvens dargestellt und gereinigt.

Edukte:

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (4a,b):	443 mg (1.01 mmol).
AgPF ₆ :	255 mg (1.01 mmol).
2-Methylpyridin:	150 μl (141 mg, 1.51 mmol).

Durch Kristallisation aus Aceton/n-Hexan (10:9) bei -25°C kann (**7**) diastereomeren- und analysenrein in Form roter Kristalle von prismatischer Form erhalten werden.

C₂₇H₂₇F₆N₂OPRu (641.55)

Ausbeute: 596 mg (0.93 mmol, 92%).

Schmp. 205-208°C (Zersetzung, ab 180°C Dunkelfärbung).

Analyse:	Ber.	C: 50.55	H: 4.24	N: 4.37
	Gef.	C: 50.30	H: 4.13	N: 4.34.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{22} = +505^\circ$, $[\alpha]_{578}^{22} = +631^\circ$, $[\alpha]_{546}^{22} = +1242^\circ$ ($c = 0.4$, Aceton).

CD-Daten (22°C , $c = 6.36 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH₂Cl₂): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
313 (–21.0), 365 (–15.4), 475 (21.0); 436.

IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2970, 2930, 2860 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1630 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1540 (s), 1500 (w), 1470, 1455, 1450 (s) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 1330 (s); 845 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 760 (s), 700 (m) $\delta(\text{C-H, aromat.})$; 555 (s) $\delta(\text{P-F})$.

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, 21°C , TMS): Durch Messung bei -80°C wird die Rotation von 2-Mepy um die N-Ru-Achse eingefroren. Die Daten ausgewählter Signale für die Protonen der beiden Atropisomere (**7'**) und (**7''**) sind in Klammern angegeben: $\delta = (1.94, 1.99)$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.6 \text{ Hz}$, 6.9 Hz, 3 H, CH₃)*, 2.95 (2.95, 2.99) (bs, 3 H, CH₃-2-Mepy), 5.76 (5.70, 5.74) (bs, 6 H,

4 Experimenteller Teil

$\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.38 (6.30-6.39) (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H₄-Sal), 6.57 (6.60, 6.68) (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6$ Hz, 1 H, CH), 6.88 (6.80, 6.90) (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.7$ Hz, 1 H, H₆-Sal), 7.00 (7.01, 7.58) (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.5$ Hz, 1 H, H₃-Sal), 7.17-7.22 (bm, 1 H, H₅-2-Mepy), 7.20 (ddd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.7$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H₅-Sal), 7.34 (d, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.8$ Hz, 1 H, H₃-2-Mepy), 7.40-7.53 (m, 5 H, Ph), 7.72 (7.74, 7.83) (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.8$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.5$ Hz, 1 H, H₄-2-Mepy), 8.25 (8.27, 8.45) (s, 1 H, N=CH), 8.80 (8.71, 8.84) (bs (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 5.6$ Hz bzw. 4.9 Hz), 1 H, H₆-2-Mepy). * bei 21°C ist das Signal der Methylgruppe des 1-Phenylethylrestes unter dem Lösungsmittelsignal bei ca. 2 ppm verborgen.

Diastereomerenverhältnis der Atropisomeren (– 80°C, [D₆]Aceton):

$$(7'):(7'') = 54:46.$$

Eigenschaften: Rote, prismatische Kristalle; im festen Zustand nur bei – 30°C unter N₂ unbegrenzt haltbar, bei Raumtemperatur nach ca. 1 h Trübung der Kristalloberflächen und Zerfall der Kristalle, in Lösung stark luftempfindlich. Löslich in THF, Aceton, CHCl₃ und CH₂Cl₂; unlöslich in allen unpolaren oder schwach polaren, organischen Lösungsmitteln. Die Lage der Signale im ¹H-NMR-Spektrums bei 21°C entspricht in weiten Teilen den von (*R*_{Ru},*S*_C)-[($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Ru(pesa)(4-Mepy)]PF₆, (**6a**), und das CD-Spektrum gleicht in seinem Verlauf dem von (**6a,b**) erhaltenen, weshalb wohl auch (**7**) (*R*_{Ru},*S*_C)-Konfiguration aufweist.

4.2.4 Darstellung der Konfigurationsisomeren (**8a**), (**8b**), (**8c**) und (**8d**) von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ [53]

4.2.4.1 Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8a**)

745 mg (1.70 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{pesa})]$, (**4a,b**) und 534 mg (2.04 mmol) PPh_3 werden in 120 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und unter Rühren auf -35°C gekühlt. Nach Zugabe von 429 mg (1.70 mmol) AgPF_6 zu der roten Lösung wird noch weitere 2 h bei -30 bis -35°C gerührt, wobei sich die Färbung der Lösung bis nach rotorange ändert. Sodann wird auf -50 bis -60°C gekühlt und zügig durch eine mit Celite (2×5 cm) beschickte G4-Fritte in ein vorgekühltes Schlenkrohr filtriert. Die klare Lösung wird dann bei einer Temperatur unter -30°C im Hochvakuum bis auf ca. die Hälfte des Volumens eingeengt. Langsame Zugabe von -50°C kaltem PE in immer kleineren Portionen (10-5 ml) unter Rühren zur verbleibenden Lösung führt zur Bildung eines rotorangen Niederschlages, der nach quantitativer Fällung in 120 ml 0°C kaltem CH_2Cl_2 aufgenommen wird. Diese Lösung wird schnell auf $5\text{-}10^\circ\text{C}$ erwärmt. Bei dieser Temperatur wird dann mit 200 ml PE innerhalb von 30-45 min quantitativ gefällt. Den Niederschlag wäscht man mehrmals mit PE und trocknet ihn ca. 1 h im Hochvakuum {Ausbeute: 1.37 g (1.69 mmol, 99%), analysenrein; die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei -80°C in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ zeigt eine 1:1-Verteilung von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8a**) und $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8b**)}. Zur Kristallisation des Niederschlages wird dieser bei 0°C in 1.85-1.90 ml CHCl_3 je 100 mg Substanz gelöst. Verbleibt ein unlöslicher, rotoranger Rückstand, so besteht dieser aus (**8b**), weshalb zur Einstellung des Diastereomerengleichgewichts die zuletzt geschilderte Fällungsprozedur wiederholt werden muß. Nach Zugabe von 0.35-0.40 ml PE je 100 mg Substanz wird die Lösung 3 d bei 5°C belassen. Man erhält so in guter Ausbeute rote, nur zum Teil verwachsene, tetraedrische Kristalle mit Kantenlängen bis zu 4 mm.

4 Experimenteller Teil

C₃₉H₃₅F₆NOP₂Ru (810.72)

Ausbeute: 1.01 g (1.25 mmol, 73%).

Schmp. 212-214°C (Zersetzung, ab ca. 190°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:

Ber.	C: 57.78	H: 4.35	N: 1.73
Gef.	C: 57.75	H: 4.11	N: 1.70.

MS-FD (CH₂Cl₂): **m/e:** 666.7 (100, M⁺), 404.3 (27, M⁺ – PPh₃), bezogen auf ¹⁰²Ru.

UV/VIS (– 10°C, c = 3.50·10^{–4} mol l^{–1}, CHCl₃): λ_{max} (ε) = 418 (3000); (22°C, c = 1.14·10^{–4} mol l^{–1}, CHCl₃): λ_{max} (ε) = 422 (2600).

Drehwerte: [α]_D^{–18} = – 1076°, [α]₅₇₈^{–18} = – 1276°, [α]₅₄₆^{–18} = – 2072° (c = 0.08, CH₂Cl₂).
[α]_D²² = – 916°, [α]₅₇₈²² = – 1074°, [α]₅₄₆²² = – 1674° (c = 0.4, Aceton).

CD-Daten (– 21°C, c = 2.34·10^{–4} mol l^{–1}, CH₂Cl₂): λ_{max} (Δε [l mol^{–1} cm^{–1}]); λ₀:
286 (3.1), 304 (5.2), 352 (– 5.8), 393 (12.2), 443 (–14.5); 327, 369, 414.

IR (KBr): 3080, 3060, 3030 (w) ν(C–H, arom.); 2980, 2940, 2870 (w) ν(C–H, aliph.); 1615 (vs) ν(C=N); 1600 (s), 1540 (m), 1455, 1450, 1440 (s) ν(C=C, arom.); 1335, 1100 (s), 845 (vs) ν(P–F); 760, 700 (s) δ(C–H, arom.); 555 (vs) δ(P–F); 530 (vs), 510 (m), 495 (w).

NMR-spektroskopische Daten: Soweit auswertbar, sind die Daten für (S_{Ru},S_C)-[(η⁶-C₆H₆)Ru(pesa)(PPh₃)]PF₆, (**8b**), erhalten durch erneute Messung bei 21°C, in Klammern angegeben:

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, – 80°C, TMS): δ = 0.73 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3 H, CH₃), 5.26 (q, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1 H, CH), 5.66 (d, ³J(H,P) = 0.3 Hz, 6 H, η⁶-C₆H₆), 6.70 (ddd, ³J(H₃,H₄) = 7.8 Hz, ³J(H₄,H₅) = 7.0 Hz, ⁴J(H₄,H₆) = 1.0 Hz, 1 H, H₄-Sal), 6.79 (d, ³J(H₅,H₆) = 8.6 Hz, 1 H, H₆-Sal), 7.33 (ddd, ³J(H₅,H₆) = 8.6 Hz, ³J(H₄,H₅) = 7.0 Hz, ⁴J(H₃,H₅) = 1.8 Hz, 1 H, H₅-Sal),

7.52-7.71 (m + bm, 21 H, 4 Ph + H₃-Sal), 8.47 (d, $^3J(\text{H,P}) = 1.7$ Hz, 1 H, N=CH).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, 21°C, TMS): $\delta = 0.95$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃), 5.23 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, CH), 5.57 (6.21) (d, $^3J(\text{H,P}) = 0.7$ (0.6) Hz, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.60 (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H₄-Sal), 6.79 (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.6$ Hz, 1 H, H₆-Sal), 7.25 (ddd, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H₅-Sal), 7.38 (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H₃-Sal), 7.48 (C-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{para},\text{H}_{meta}) = 7.3$ Hz, $^4J(\text{H}_{para},\text{H}_{ortho}) = 1.3$ Hz, 1 H, H_{para}-Ph), 7.52-7.64 (m, 19 H, PPh₃ + H_{ortho}-H_{meta}-Ph), 8.31 (d, $^4J(\text{H,P}) = 2.2$ Hz, 1 H, N=CH).

Diastereomerenverhältnis (21°C, [D₆]Aceton; 21°C, CDCl₃):

$$(\mathbf{8a}):(\mathbf{8b}) = 93.4:6.6; 95.3:4.7.$$

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 21°C): $\delta = 25.3$ (s, CH₃), 77.9 (d, $^3J(\text{C,P}) = 2.5$ Hz, CH), 90.4 (91.1) (d, $^3J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 116.6 (s, C₄-Sal), 122.7 (s, C₆-Sal), 123.0 (s, C₂-Sal), 126.0 (s, C_{ortho}-Ph), 129.1 (s, C_{para}-Ph), 129.3 (d, $^3J(\text{C,P}) = 10.2$ Hz, C_{meta}-PPh₃)*, 130.2 (s, C_{meta}-Ph), 130.7 (d, $^1J(\text{C,P}) = 47.5$ Hz, C_{ipso}-PPh₃)*, 131.9 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.4$ Hz, C_{para}-PPh₃)*, 134.2 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.9$ Hz, C_{ortho}-PPh₃)*, 135.1/136.4 (s, C₃/C₅-Sal), 142.8 (s, C₁-Sal), 166.0 (s, C_{ipso}-Ph), 166.4 (s, N=CH). * diese Signale zeigen beim Abkühlen auf – 80°C reversible Verbreiterung.

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, [D₆]Aceton, – 45°C, 85% H₃PO₄ ext.): 37.2 (s, 1 P, PPh₃), – 142.7 (sept, $^1J(\text{P,F}) = 708$ Hz, 1 P, PF₆).

³¹P-CP/MAS-NMR (121.5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 3430$ Hz): $\delta = 33.5$ (s, 1 P, am Fuß des Signals: schwache $^1J(\text{P,Ru})$ - und schwache Dipol/Quadrupol-Kopplung, nicht auswertbar [119b], PPh₃), – 143.7 (sept, $^1J(\text{P,F}) = 712$ Hz), 1 P, PF₆).

Eigenschaften: Rote Kristalle von tetraedrischem Habitus. Im kristallinen Zustand luftstabil, in Pulverform mäßig, in Lösung stark luftempfindlich. Gut löslich in CHCl_3 , CH_2Cl_2 ; löslich in Aceton; mäßig löslich in CH_3CN , THF und MeOH; unlöslich in allen unpolaren bzw. schwach polaren Lösungsmitteln. Die $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3})$ -Konfiguration des komplexen Kations von (**8a**) wird durch eine Röntgenstrukturanalyse offenkundig.

4.2.4.2 Abtrennung von $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8b**)

Die Diastereomeren mit verschiedener Rutheniumkonfiguration können aus dem bei der Synthese von (**8a**), wie unter 4.2.4.1. beschrieben, zunächst erhaltenen Niederschlag nach folgendem Verfahren getrennt werden:

Der mikrokristalline Niederschlag wird mit 60 ml -50°C kaltem CHCl_3 versetzt, 30 min bei dieser Temperatur gerührt und durch eine auf -50°C gekühlte, mit Celite beschickte (1.7×6 cm) G4-Fritte filtriert. Der Frittenrückstand wird zweimal mit je 15 ml kaltem CHCl_3 gewaschen. Aus dem rotorangen Filtrat läßt sich bei Einstellung der Bedingungen wie unter 4.2.4.1. beschrieben, (**8a**) in bis zu 84% Ausbeute erhalten. Der orange Frittenrückstand wird mit 100-150 ml -60°C kaltem CH_2Cl_2 von der Fritte in ein auf -70 bis -80°C vorgekühltes Schlenkrohr gewaschen und bei einer Temperatur wenig unter -35°C durch langsame und portionsweise Zugabe von PE derselben Temperatur quantitativ gefällt. Nach dem Abdekantieren des überstehenden Solvens und 36-48 h Trocknen im Hochvakuum erhält man ein feines, leuchtend oranges Pulver.

Ausbeute: 462 mg (0.57 mmol, 67%, bezogen auf die Hälfte der eingesetzten Menge).

Schmp. $205\text{-}206^\circ\text{C}$ (Zersetzung, ab ca. 180°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 57.78	H: 4.35	N: 1.73
	Gef.	C: 57.47	H: 4.72	N: 1.93.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{-35} = -92^\circ$, $[\alpha]_{578}^{-35} = -86^\circ$, $[\alpha]_{546}^{-35} = -27^\circ$ ($c = 0.08$, CH_2Cl_2).

CD-Daten (-35°C , $c = 3.21 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
350 (8.7), 395 (-19.5), 438 (6.8), 548 (-0.3); 315, 370, 423, 525.

IR (KBr): Bis auf äußerst geringfügige Abweichungen ist das IR-Spektrum von (**8b**)
identisch mit den für (**8a**) und (**8c**) erhaltenen.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C , TMS): $\delta = 2.07$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3 , verbreitertes Signal), 5.40 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH), 6.00 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$)*, 6.30 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_4\text{-Sal}$), 6.41 (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.51 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$)*, 6.71 (d, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.6 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_6\text{-Sal}$), 6.90 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$)*, 7.01-7.11 (m, 3 H, $\text{H}_3\text{-Sal} + \text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 7.08 (ddd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_5\text{-Sal}$), 7.25 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$)*, 7.35 (AA'-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{\text{ortho}}, \text{H}_{\text{meta}}) = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 7.63-7.71 (m, 3 H, PPh_3)*, 7.72-7.76 (m, 2 H, PPh_3)*, 7.81-7.85 (m, 4 H, PPh_3)*, 7.96-7.99 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$)*, 7.62 (d, $^4J(\text{H,P}) = 2.1 \text{ Hz}$, 1 H, N=CH). Methoden: $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation. * diese Signale koaleszieren beim Erwärmen.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C): $\delta = 24.3$ (s, CH_3), 79.4 (s, CH), 91.5 (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 114.5 (bs, $\text{C}_4\text{-Sal}$), 121.0 (s, $\text{C}_6\text{-Sal}$), 123.1 (bs, $\text{C}_2\text{-Sal}$), 125.9 (d, $^1J(\text{C,P}) = 46.9 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$)*, 127.6 (bs, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$)*, 128.6 (s, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 128.7 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 128.8 (s, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 129.3 (bd, $^3J(\text{C,P}) = 9.6 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$)*, 130.0 (bs, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$)*, 130.1 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$)*, 130.5 (d, $^1J(\text{C,P}) = 45.5 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-PPh}_3$)*, 131.9 (bs, $\text{C}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$)*, 132.9 (bs, $\text{C}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$)*, 133.8 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$)*, 134.1 (d, $^3J(\text{C,P}) = 9.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$)*, 135.0 (d, $^1J(\text{C,P}) = 46.0 \text{ Hz}$, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-PPh}_3$)*, 135.0/135.9 (s, $\text{C}_3/\text{C}_5\text{-Sal}$), 136.0 (m, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$)*,#, 140.7 (s, $\text{C}_1\text{-Sal}$), 162.2 (s, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 166.5 (s, N=CH).

4 Experimenteller Teil

Methoden: ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation.* diese Signale koaleszieren beim Erwärmen; # $^2J(\text{C},\text{P})$ nicht bestimmbar aufgrund teilweiser Signalüberlagerung.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -80°C , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 28.3$ (s, 1 P, PPh_3), -142.7 (sept, $^1J(\text{P},\text{F}) = 709$ Hz).

Eigenschaften: Leuchtend rotoranges Pulver. Luftempfindlich, färbt sich selbst bei Lagerung um -30°C und unter N_2 innerhalb mehrerer Wochen dunkel. Löslich in Aceton und CH_2Cl_2 , mäßig bis schlecht löslich in Alkoholen; schlecht löslich in CHCl_3 und THF und unlöslich in unpolaren Solventien. Im ^1H -NMR-Spektrum zeigen sich immer, selbst nach tagelanger Hochvakuum-Trocknung, zwischen 3 und 7% CH_2Cl_2 , die sich bei der Elementaranalyse kaum bemerkbar machen.

4.2.4.3 Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8c**)

1.30 g (1.604 mmol) des wie unter 4.2.4.1. beschrieben dargestellten, mikrokristallinen Niederschlags oder von bereits in tetraedrischer Form kristallisiertem (**8a**) (fein pulverisiert) werden in 24.5 ml CHCl_3 gelöst und 50 min bei 45°C oder 5 h bei 12°C gehalten. Nach dem Erkalten bzw. Erwärmen auf Raumtemperatur wird zur Reinigung (nur bei etwaiger Anwesenheit von Sauerstoffspuren nötig) durch langsame Zugabe von bis zu 60 ml PE in 2-5 ml Portionen gefällt, und die meist nur sehr schwach bläulich-grüne, klare Lösung wird vom orangen Niederschlag abdekantiert. Nach Trocknung im Ölpumpenvakuum wird der Niederschlag in 24.5 ml CHCl_3 aufgenommen. Die klare, rotbraune Lösung wird mit 6.0-6.2 ml PE versetzt, und über Nacht wird bei 5°C kristallisiert. Auf diese Weise werden in guter Ausbeute rotorange bis rotbraune Kristalle erhalten, die sich in einigen Fällen innerhalb von Stunden trüben können und einen mikroskopisch bestimmten tafelförmigen Habitus aufweisen. Durch Kristallisation bei Raumtemperatur werden jedoch stabile Kristalle desselben Habitus in noch höheren Ausbeuten erhalten.

Ausbeute: 754-871 mg, (0.92-1.07 mmol, 58-86%).

IR-, NMR-, CD-, UV/VIS-, polarimetrische sowie **analytische** Daten entsprechen im Rahmen der Fehlergrenzen den für **(8a)** beschriebenen. Deshalb seien hier nur ausgewählte Beispiele aufgeführt.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{-18} = -1075^\circ$, $[\alpha]_{578}^{-18} = -1286^\circ$, $[\alpha]_{546}^{-18} = -2080^\circ$ ($c = 0.08$, CH_2Cl_2).

^{31}P -CP/MAS-NMR (121.5 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 3266$ Hz): $\delta = 33.4$ (s, bezüglich der Multiplizität siehe **(8a)**), 1 P, PPh_3), -143.8 (sept, $^1J(\text{P},\text{F}) = 712$ Hz, 1 P, PF_6).

Eigenschaften: Rotorange bis rotbraune Kristalle von tafelförmigem Habitus; Stabilität und Löslichkeit sind vergleichbar mit **(8a)**. Die Röntgenstrukturanalyse belegt für das komplexe Kation von **(8c)** ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3}$)-Konfiguration.

4.2.4.4 Synthese von $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, **(8d)**

390 mg (0.48 mmol) $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, **(8b)** werden in einem Schlenkrohr in 32 ml auf -35°C gekühltem CH_2Cl_2 gelöst, und die Lösung wird mit 20 ml ebenso kaltem PE versetzt. Die klare, orange Lösung wird dann in ein Kältebad von -20°C (Dewargefäß) gegeben und 62 h dort belassen, wobei am Ende dieses Zeitraums das Kältebad sich bis auf 3°C erwärmt. Die Lösung wird dann von den gebildeten Kristallen mit prismatischem Habitus und roter Farbe abdekantiert. Die Kristalle werden mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ (1:7) gewaschen sowie im Ölpumpenvakuum getrocknet.

$\text{C}_{39}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (895.65)

Ausbeute: 50 mg (0.06 mmol, 12%).

4 Experimenteller Teil

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (**8d**) bei -80°C ist identisch mit den für (**8a**) und (**8c**) erhaltenen. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt dieselbe Konfiguration des stereogenen Rutheniumzentrums, wie sie schon für (**8c**) erhalten wurde und ein Mol CH_2Cl_2 in der Elementarzelle. Auf eine weitere, analytische Charakterisierung wurde verzichtet.

4.2.5 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\{\text{P}(p\text{-tolyl})_3\}]\text{PF}_6$, (**9a,b**)

204 mg (0.47 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) werden mit 156 mg (0.51 mmol) Tri(*p*-tolyl)phosphan, $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ unter Stickstoffatmosphäre in 60 ml Aceton suspendiert, und nach Kühlen der Suspension auf -30°C werden 120 mg (0.47 mmol) AgPF_6 zugesetzt. Nach 1 h Rühren bei dieser Temperatur wird durch Celite (1.5×4 cm) filtriert und das Solvens im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der dunkelorange Rückstand wird dreimal in 30 ml CH_2Cl_2 aufgenommen und vorsichtig durch Zugabe von 40 ml Toluol und bis zu 150 ml PE gefällt. Man erhält auf diese Weise nach Abdekantieren und ca. 3 h Trocknung im Hochvakuum ein gelboranges Pulver in befriedigender Ausbeute.

$\text{C}_{42}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{Ru}$ (852.80)

Ausbeute: 250 mg (0.29 mmol, 63%).

Schmp. 208-211°C (Zersetzung, ab ca. 190°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 59.15	H: 4.85	N: 1.64
	Gef.	C: 58.57	H: 4.88	N: 1.66.

IR (KBr): 3080, 3060, 3020 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2980, 2920, 2860 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1615 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1540 (m), 1455, 1450, 1440 (s) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 1335 (s), 1100 (s); 845 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 760, 700 (s) $\delta(\text{C-H, aromat.})$; 555 (vs) $\delta(\text{P-F})$; 530 (vs), 510 (m), 495 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 21°C , TMS): Soweit auswertbar werden die jeweiligen Parameter für das thermodynamisch instabilere und zu ca. 6% enthaltene Diastereomere (**9b**) in Klammern angegeben: $\delta = 0.99$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 2.39 (2.31) (s, 9 H, CH_3 -*p*-tolyl), 5.22 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, CH), 5.53 (6.17) (d, $^3J(\text{H,P}) = 0.7$ (0.6) Hz, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.58 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H_4 -Sal), 6.78 (d, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.6$ Hz, 1 H, H_6 -Sal), 7.24 (ddd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.6$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H_5 -Sal), 7.34 (m, 6 H, Ph + H_3 -Sal), 7.44-7.63 (m, 15 H, H-*p*-tolyl), 8.27 (8.37) (d, $^4J(\text{H,P}) = 2.2$ Hz, 1 H, N=CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 21°C): $\delta = 21.5$ (d, $^5J(\text{C,P}) = 1.1$ Hz, CH_3 -*p*-tolyl), 25.2 (s, CH_3), 77.7 (d, $^3J(\text{C,P}) = 2.7$ Hz, CH), 90.3 (91.0) (d, $^3J(\text{C,P}) = 3.0$ Hz, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 116.3 (s, C_6 -Sal), 122.7 (s, C_1 -Sal), 122.9 (s, C_3 -Sal), 126.0 (s, C_{ortho} -Ph), 127.5 (d, $^1J(\text{C,P}) = 49.6$ Hz, C_{ipso} - PPh_3)*, 129.1 (s, C_{para} -Ph), 130.1 (128.4) (d, $^3J(\text{C,P}) = 10.6$ Hz, C_{meta} - PPh_3)*, 130.2 (s, C_{meta} -Ph), 134.1 (d, $^2J(\text{C,P}) = 10.1$ Hz, C_{ortho} - PPh_3)*, 135.1/136.3 (s, C_4/C_5 -Sal), 142.6 (d, $^4J(\text{C,P}) = 1.7$ Hz, C_{para} - PPh_3), 142.9 (s, C_{ipso} -Ph), 166.0 (d, $^4J(\text{C,P}) = 1.5$ Hz, C_2 -Sal), 166.3 (s, N=CH). * diese Signale zeigen reversible Verbreiterung bei Abkühlung auf -80°C .

Eigenschaften: Helloranges Pulver, luftempfindlich, nur bei -30°C unter N_2 längere Zeit haltbar. In Lösung stark luftempfindlich. Gut löslich in CH_2Cl_2 ; löslich in CHCl_3 . Nur mäßig löslich in THF und Aceton; schlecht löslich in Alkoholen. Unlöslich in Et_2O , Essigester, Toluol und unpolaren Solventien.

4.2.6 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})\text{Cl}]$, (**10**)

175 mg (7.29 mmol) NaH werden in 0-5°C kaltem CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und portionsweise mit einer ebenso kalten Lösung von 1.29 g (7.28 mmol) N-(*tert*-butyl)salicylaldimin, **Hbusa** in demselben Solvens versetzt. Nach Beendigung der H_2 -Entwicklung (ca. 1 h) werden 1.22 g (2.44 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) und 25 ml eisgekütem CH_2Cl_2 zugegeben, und man rührt die resultierende Mischung 2 h bei ca. 0°C. Die dunkelrote Lösung wird daraufhin im Ölpumpenvakuum auf etwa 10 ml eingengt und durch eine mit Celite (1.5×4 cm) beschickte G4-Fritte filtriert. Nach dem Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum wird der rotbraune Rückstand mehrmals mit Aceton/PE (1:5) gewaschen, getrocknet und in 18 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die Zugabe von 25 ml Aceton und 50 ml Hexan zur Lösung bewirkt die allmählich einsetzende Kristallisation, die im Laufe von 2 d bei -30°C vervollständigt wird. Die überstehende Lösung wird noch kalt abdekantiert, und die verbleibenden Kristalle werden mit Aceton/ CH_2Cl_2 /PE (1:1:10) gewaschen. Man erhält so nach ca. 3 h Trocknung im Hochvakuum rotbraune, tafelförmige Kristalle mit metallischem Glanz in mäßiger Ausbeute.

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{ClNORu}$ (390.87)

Ausbeute: 0.96 g (2.56 mmol, 50%).

Schmp. 198-200°C (Zersetzung, ab ca. 190°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 52.24	H: 5.16	N: 3.58
	Gef.	C: 51.51	H: 5.24	N: 3.76.

MS-FD (CH_2Cl_2): **m/e:** 391.1 (100, M^+), bezogen auf ^{102}Ru .

IR (KBr): 3050, 3040, 3005 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 2980, 2960, 2950, 2870 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1610 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1605 (s), 1545 (m), 1470, 1445 (s) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 1330, 1320 (m); 1190 (s); 770 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$; 330, 270 (w) $\nu(\text{Ru-Cl})$.

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 21°C, TMS): 1.66 (s, 9 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.53 (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.54 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{H}_4\text{-Sal}$), 7.01 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.7$ Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{H}_3\text{-Sal}$), 7.07 (dd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.4$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, $\text{H}_6\text{-Sal}$), 7.21 (ddd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.4$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.0$ Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, $\text{H}_5\text{-Sal}$), 7.90 (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$).

Eigenschaften: Rotorange bis rotbraune Kristalle von tafelförmigem Habitus und metallischem Glanz. Im festen Zustand wenig, in Lösung äußerst luftempfindlich. Löslich in CH_2Cl_2 und CHCl_3 , mäßig löslich in THF, schwerlöslich in Aceton, H_2O und Essigester. Unlöslich in allen unpolaren, organischen Solventien.

4.2.7 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (11)

252 mg (0.65 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})\text{Cl}]$, (10) und 186 mg (7.08 mmol) PPh_3 werden in 50 ml CH_2Cl_2 unter Stickstoffatmosphäre gelöst und auf -40°C gekühlt. Nach der Zugabe von 163 mg (0.65 mmol) AgPF_6 zu der roten Lösung läßt man bei dieser Temperatur 1.5 h rühren und filtriert dann kalt und zügig durch Celite (1.5 \times 4 cm). Zum noch kalten Filtrat werden schnell 17 ml vorgekühlter PE zugegeben. Dann wird die Lösung für 2 d bei -30°C der Kristallisation überlassen. Man erhält so rote, zum Teil große, prismatische Kristalle, die sich schon bei Raumtemperatur zersetzen.

$\text{C}_{37}\text{H}_{39}\text{Cl}_4\text{F}_6\text{NOP}_2\text{Ru} \cdot 2\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (932.54)

$\text{C}_{35}\text{H}_{35}\text{F}_6\text{NOP}_2\text{Ru}$ (762.69)

Ausbeute: 445 mg (0.48 bzw. 0.58 mmol, 74 bzw. 89%).

Schmp. $> 185^\circ\text{C}$ (ab ca. 90°C Dunkelfärbung, ab ca. 135°C Zersetzung, $> 185^\circ\text{C}$ schwarze Schmelze).

4 Experimenteller Teil

Analyse [%]: Ber. C: 47.66 H: 4.21 N: 1.50 (mit 2 CH₂Cl₂)
C: 55.12 H: 4.62 N: 1.83 (ohne CH₂Cl₂).

1. Einwaage sofort nach Erhalt der Probe, alle weiteren danach:

Gef. C: 46.27 H: 4.27 N: 1.59 (1. Einwaage)
C: 47.43 H: 4.16 N: 1.65 (2. Einwaage)
C: 48.95 H: 4.29 N: 1.89 (3. Einwaage).

vor der Analyse längere Zeit bei Raumtemperatur aufbewahrte Proben:

Gef. C: 54.48 H: 4.60 N: 2.12
C: 54.33 H: 4.78 N: 1.87.

MS-FD (CH₂Cl₂): **m/e**: 1225.1 (70, [Ru(busa)(PPh₃)₂]²⁺PF₆⁻), 1168.9 (7, [Ru(busa)(PPh₃)₂]²⁺PF₆⁻ - CH(CH₃)₃ + H⁺), 540.0 (100, [Ru(busa)(PPh₃)₂]²⁺), 280.9 (1, [PPh₃F]⁺), 262.0 (4, PPh₃⁺), 78.0 (1, C₆H₆⁺).

IR (KBr): 3060 (m), 3010 (w) ν (C-H, arom.); 2980 (m), 2940, 2905, 2870 (w) ν (C-H, aliph.); 1605 (vs) ν (C=N); 1545 (s), 1485, 1470 (s), 1445 (vs) ν (C=C, arom.); 1310 (vs); 1050 (vs) ν (C-O); 850 (vs) ν (P-F); 750, 700 (vs) δ (C-H, arom.); 555 (s) δ (P-F); 560, 530, 515, 500 (s).

¹H-NMR (400 MHz, CD₂Cl₂, 21°C, TMS): δ = 1.15 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 5.71 (d, ³J(H,P) = 0.7 Hz, 6 H, η^6 -C₆H₆), 6.66 (ddd, ³J(H₃,H₄) = 7.8 Hz, ³J(H₄,H₅) = 7.1 Hz, ⁴J(H₄,H₆) = 1.1 Hz, 1 H, H₄-Sal), 6.69 (m, H₆-Sal), 7.10-7.30 (b, PPh₃), 7.17 (dd, ³J(H₃,H₄) = 7.8 Hz, ⁴J(H₃,H₅) = 1.8 Hz, 1 H, H₃-Sal), 7.23 (ddd, ³J(H₅,H₆) = 8.4 Hz, ³J(H₄,H₅) = 7.1 Hz, ⁴J(H₃,H₅) = 1.8 Hz, 1 H, H₅-Sal), 7.30-7.80 (b, PPh₃), 7.90 (d, ³J(H,P) = 2.0 Hz, 1 H, N=CH).

¹³C{¹H}-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂, 21°C): δ = 33.1 (s, C(CH₃)₃), 64.8 (s, C(CH₃)₃), 89.8 (d, ²J(C,P) = 2.9 Hz, η^6 -C₆H₆), 117.2 (s, C₄-Sal), 122.1 (s, C₂-Sal),

125.7 (s, C₆-Sal), 128.6 (s, C₆H₆), 128-130 (b, PPh₃), ca. 131.0-133.0 (b, PPh₃), 128.0-130.0 (b, PPh₃), 135.4/136.2 (s, C₃/C₅-Sal), 167.4 (d, ⁴J(C,P) = 3.9 Hz, C₁-Sal), 168.6 (s, N=CH).

³¹P{¹H}-NMR (162.0 MHz, [D₆]Aceton, 21°C, 85% H₃PO₄ ext.): 31.4 (s, 1 P, PPh₃), – 143.8 (sept, ¹J(P,F) = 711 Hz, 1 P, PF₆), weitere Resonanzen um das Signal für koordiniertes Phosphan können nicht zugeordnet werden.

Eigenschaften: Prismatische, intensiv rote Kristalle, die bei Raumtemperatur selbst unter Argon innerhalb von ca. 1 h zerfallen und sich zunächst braun, dann schwarz verfärben. Selbst bei – 30°C unter N₂ oder Argon nur 1-2 d haltbar. In CH₂Cl₂-Lösung findet innerhalb von weniger als 1 h Zersetzung statt. Unlöslich in CHCl₃ und unpolaren Solventien; mit allen Lösungsmitteln, die über Sauerstoffatome als Lewis-Basen reagieren können, findet eine schnelle, irreversible Farbänderung von rotbraun nach blaugrün statt.

4.2.8 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, (12)

201 mg (0.46 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) werden unter Stickstoffatmosphäre in 6 ml Aceton suspendiert, mit 116 (0.46 mmol) AgPF₆ versetzt und 30-45 min bei – 30 bis – 40°C gerührt. Durch eine mit Filterwatte und Celite (ca. 3.5 cm) beschickte, ca. 1.5 cm dicke G4-Fritte wird von entstandenem AgCl abfiltriert und mit ca. 3 ml Aceton nachgewaschen. Nach dem Versetzen des Filtrats mit 5-6 ml PE wird 2 d bei 5°C kristallisiert. Man erhält auf diese Weise in einer ersten Fraktion 130-150 mg etwas verwachsene, rote, parallelepipedische Kristalle und durch weitere Kristallisation aus der Mutterlauge nach Zugabe von 3 ml PE eine zweite Fraktion von 50-60 mg gut ausgebildeten Kristallen.

4 Experimenteller Teil

$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$ (1213.01)

Ausbeute: 266 mg (0.22 mmol, 95%).

Schmp. > 210°C (Zersetzung, ab ca. 175°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:

Ber.	C: 47.53	H: 4.32	N: 2.32
Gef.	C: 47.26	H: 4.32	N: 2.32.

MS-FD (Aceton): **m/e:** 404.1 (0.5 $\text{M}^{2+} - 2 \text{CO}(\text{CH}_3)_2$), bezogen auf ^{102}Ru .

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -89^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -93^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -100^\circ$ ($c = 0.08$, Aceton).

CD-Daten (22°C, $c = 4.78 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, Aceton): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
377 (-3.3), 493 (0.6); 312, 470.0.

IR (KBr): 3080 (m), 3020 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 2980, 2940, 2860 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1720 (vs) $\nu(\text{C=O})$; 1620 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1600 (s), 1575 (m), 1480 (m), 1450 (s) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 1270 (s), 1230 (m) $\nu(\text{C-O})$; 845 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 770 (s), 700 (m) $\delta(\text{C-H, aromat.})$; 550 (vs) $\delta(\text{P-F})$; 450 (w), 350 (w).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, -40°C, TMS): Vor allem im Aromatenbereich überlagern sich die Resonanzsignale. Eine Zuordnung ist darum mit einfachen Mitteln nicht möglich, weshalb nur die gut lokalisierbaren und zuzuordnenden Signale angegeben werden: $\delta = 2.38, 2.53$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, jeweils 3 H, CH_3), 4.36, 5.67 (s, jeweils 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.45, 6.72 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, jeweils 1 CH), 7.35-8.05 (m, 18 H, aromat. Protonen), 9.52, 9.68 (s, 1H, jeweils 1 N=CH).

Eigenschaften: Rote Parallelepipede; luftstabil in festem Zustand, in Lösung stark luftempfindlich; schwerlöslich in allen organischen Lösungsmitteln und H_2O (während der Synthese bildet sich offenbar eine stark übersättigte Lösung, die bei Temperaturen unter 5°C keine Kristalle ab-

scheidet; bei -40°C und Raumtemperatur lösen sich nur ca. 1.1 mg je 0.9 ml $[\text{D}_6]\text{Aceton}$). In Acetonlösung bildet sich mit anwesendem H_2O oberhalb 0°C der Aqua-Komplex (**13**) (siehe 4.2.9). Eine Röntgenstrukturanalyse anhand der erhaltenen Kristalle belegt die dimere Struktur von (**12**) und die in der Elementarzelle enthaltenen Acetonmoleküle.

4.2.9 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13**)

267 mg (0.61 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**4a,b**) werden unter N_2 -Atmosphäre in 50 ml Aceton suspendiert und auf -40°C gekühlt. Nach Zugabe von 154 mg (0.61 mmol) AgPF_6 und weiteren 10 ml Aceton läßt man 1 h bei -35 bis -30°C rühren und filtriert die tiefrote Lösung durch eine mit Celite (1.5×3 cm) beschickte G4-Fritte von ausgefallenem AgCl ab. Das Filtrat wird im Ölpumpenvakuum auf ca. 10 ml eingeeengt und langsam unter Rühren in Portionen von 5 ml mit insgesamt 50 ml H_2O versetzt. Schon nach Zugabe von ca. 15 ml bildet sich ein intensiv roter Niederschlag. Zur Vervollständigung der Fällung läßt man 3 d bei 5°C stehen, dekantiert die Lösung vom Rückstand ab und wäscht diesen ausgiebig mit Et_2O . Nach 24 h Trocknen im Hochvakuum wird so ein rotoranges, mikrokristallines Pulver erhalten.

$\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{NO}_2\text{PRu}$ (566.44)

Ausbeute: 270 mg (0.48 mmol, 78%).

Schmp. $> 250^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung, ab ca. 220°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 44.53	H: 3.92	N: 2.47
	Gef.	C: 44.84	H: 4.06	N: 2.73.

MS-FD (Aceton): **m/e:** 404.1 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), bezogen auf ^{102}Ru .

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -171^{\circ}$, $[\alpha]_{578}^{20} = -186^{\circ}$, $[\alpha]_{546}^{20} = -230^{\circ}$ ($c = 0.08$, Aceton).

4 Experimenteller Teil

CD-Daten (22°C, $c = 3.40 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹, Aceton): λ_{\max} ($\Delta\epsilon$ [l mol⁻¹ cm⁻¹]); λ_0 : 383 (-4.6), 407 (-4.3), 500 (0.3); 477.

(22°C, $c = 2.10 \cdot 10^{-4}$ mol l⁻¹, CH₂Cl₂): λ_{\max} ($\Delta\epsilon$ [l mol⁻¹ cm⁻¹]); λ_0 : 290 (-0.1), 365 (-4.1), 420 (-1.5), 430 (-1.6), 495 (0.5); 472, 555.

IR (KBr): 3540 (s) ν (O-H); 3600-3300, 3100-2600 (s) ν (O-H, intramolekulare H-Brücken); 2990, 2940 (w) ν (C-H, aliph.); 1620 (vs) ν (C=N); 1605 (s), 1575 (m), 1500 (s) ν (C=C, arom.); 845 (vs) ν (P-F); 775 (s), 710 (s) δ (C-H, arom.); 560 (vs) δ (P-F).

¹H-NMR (400 MHz, [D₆]Aceton, 21°C, TMS): bei 21°C ist neben den Signalen der zu 28% enthaltenen Verbindung (**12**) nur eine Spezies mit sichtlich erhöhter Signalbreite erkennbar; bei -90°C zeigen sich neben den Signalen für die beiden ab -80°C erkennbaren Diastereomeren des Aqua-Komplexes weitere Signale einer dritten Spezies: $\delta = 2.03$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH₃), 6.00 (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)*, 6.51 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, CH), 6.53 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H₄-Sal), 6.91 (dd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.5$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, H₆-Sal), 7.17 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8$ Hz, 1 H, H₃-Sal), 7.28 (ddd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_6) = 8.5$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 6.9$ Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.8$, 1 H, H₅-Sal), 7.32-8.29 [m, 5 H + x, Ph-(**13**) + arom. Protonen von (**12**)], 8.30 (s, 1 H, N=CH). * diese Signale spalten bei -80°C reversibel in zwei Signale auf.

Eigenschaften: Rotoranges, mikrokristallines Pulver; luftstabil im festen Zustand, in Lösung stark luftempfindlich; gut löslich in Aceton; schlecht löslich in H₂O. Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Acetonkomplexes (**12**) liegt dieser mit einem Anteil von 28% mit in dem erhaltenen Pulver vor. Auch nach 2 h Erwärmen der bei -70°C angesetzten, ¹H-NMR-spektroskopisch untersuchten [D₆]Aceton-Lösung auf 45-50°C ergibt sich keine Veränderung dieses Verhältnisses.

4.2.10 Darstellung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{PF}_6$, (**14a,b**)4.2.10.1 Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{Cl}$, (**14a',b'**)

2.00 g (4.00 mmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) werden in 250 ml MeOH suspendiert, mit einer Lösung von 2.54 g (12.0 mmol) (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridincarbaldimin, **Hpepyra** in 50 ml MeOH versetzt und 1 h gerührt. Die dunkelgelbe Lösung wird dann auf ca. 75 ml eingeeengt und über Celite filtriert. Durch Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum erhält man einen braunen bis dunkelgelben Rückstand, der in 70 ml CHCl_3 aufgenommen wird. Nach Zusatz von 90 ml Aceton und 90 ml Essigester wird nochmals von unlöslichen, schwarzen Flocken abfiltriert und das Primärprodukt $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{Cl}]\text{Cl}$ durch Zugabe von weiteren 25 ml Essigester und 250 ml Et_2O gefällt. Dieser Niederschlag kann durch zehnmalige Fällung aus 50 ml CHCl_3 mit 70 ml Aceton, 70 ml Essigester und 200 ml Et_2O weitgehend gereinigt werden (zahlreiche Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösemitteln und ihren Gemischen blieben erfolglos), und man erhält auf diese Weise nach Trochnung im Hochvakuum ein hellgelbes Pulver in befriedigender Ausbeute.

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{Ru}$ (460.37)

Ausbeute: 2.63 g (5.71 mmol, 71%).

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 21°C, TMS): In Klammern sind die Daten für das in Lösung benachteiligte Diastereomere angegeben: $\delta = 1.91$ (1.98) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8$ (6.7) Hz, 3H, CH_3), 5.93 (5.85) (m, 7 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6 + \text{CH}$), 7.45-7.57 (m, 5 H, Ph), 7.68 (dd, $^3J(\text{H}_4,\text{H}_6) = 6.7$ Hz, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 5.9$ Hz, 1 H, $\text{H}_5\text{-Py}$), 7.99 (m, 1 H, $\text{H}_4\text{-Py}$), 8.33 (d, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 7.6$ Hz, 1 H, $\text{H}_3\text{-Py}$), 8.95 (9.29) (s, $^3J(\text{H},\text{H}_3\text{-Py}) = 0.9$ Hz, 1 H, N=CH), 10.01 (9.96) (d, $^3J(\text{H}_5,\text{H}_6) = 5.9$ (5.1) Hz, 1 H, $\text{H}_6\text{-Py}$).

Eigenschaften: Gelbes, stark hygroskopisches Pulver; löslich in Alkoholen, H₂O, CHCl₃ und CH₂Cl₂; schlecht löslich in Aceton, THF, Et₂O, Toluol und unpolaren Lösungsmitteln. Sowohl im festen Zustand als auch in Lösung stark luftempfindlich.

4.2.10.2 Austausch des Chlorid-Anions von (**14a',b'**) gegen Hexafluorophosphat

Das Primärprodukt [(η⁶-C₆H₆)Ru(pepyra)Cl]Cl, (**14a',b'**) kann aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften nicht analysenrein erhalten werden. Zudem zersetzt es sich in Lösung langsam. Deshalb wird durch Umsetzung mit NH₄PF₆ das Chlorid-Anion gegen das PF₆-Anion ausgetauscht. Hierfür wird die gesamte Menge des, wie unter 4.2.10.1 beschrieben dargestellten, gelben Pulvers in einer Mischung aus 10 ml MeOH und 10 ml H₂O gelöst und auf ca. 0°C gekühlt. Unter Stickstoffatmosphäre und ständigem Rühren wird über einen Tropftrichter langsam (4-7 Tropfen/min) eine Lösung von 1.4 g (8.6 mmol) NH₄PF₆ in 40 ml H₂O zugetropft, wodurch sich sogleich ein gelber, flockiger Niederschlag bildet. Nach Beendigung der Zugabe läßt man noch 1 h im Eisbad stehen und entfernt das Lösungsmittel unter Stickstoffdruck mit Hilfe einer am Ende mit Filterpapier umwickelten Stahlkapillare. Der Rückstand wird fünfmal mit je 15 ml H₂O gewaschen, und die Waschlösung wird wieder auf dieselbe Weise entfernt. Nach 2.5 h Trocknen im Hochvakuum löst man das gelbe Pulver in 150 ml MeOH, filtriert und kühlt auf ca. -10°C, wodurch sich innerhalb weniger Minuten ein oranger, mikrokristalliner Niederschlag bildet. Die Fällung wird durch Zugabe von 150 ml Toluol und 500 ml PE sowie 5 h Kühlen auf -10°C vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abdekantiert, und der Rückstand wird mehrmals mit PE gewaschen und schließlich 7 h im Hochvakuum getrocknet.

C₂₀H₂₀ClF₆N₂PRu (569.88)

Ausbeute: 3.12 g (5.47 mmol, 68%; 96% bzgl. Chlorid).

Schmp. 203-206°C (Zersetzung, ab ca. 165°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 42.15	H: 3.54	N: 4.92
	Gef.	C: 42.32	H: 3.74	N: 4.96.

MS-FD (MeOH): **m/e**: 424.9 (100, M⁺), bezogen auf ¹⁰²Ru.

IR (KBr): 3090, 3060, 3030 (w) ν (C–H, arom.); 2990, 2940, 2870 (w) ν (C–H, aliph.); 1605 (vs) ν (C=N); 1570 (w), 1500 (s), 1485, 1440 (s) ν (C=C, arom.); 1310, 1240 (s); 845 (vs) ν (P–F); 770, 705 (vs) δ (C–H, arom.); 555 (vs) δ (P–F); 355, 295 (w) ν (Ru–Cl).

¹H-NMR (250 MHz, [D₆]Aceton, 21°C, TMS): Die dem im Unterschuß vorhandenen Diastereomeren (**14b**) entsprechenden Werte sind in Klammern angegeben: δ = 1.89 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH₃)*; 6.07 (6.03) (s, 6 H, η^6 -C₆H₆), 6.11 (5.93) (q, ³J(H,H) = 7.0 (6.8) Hz, 1 H, CH), 7.43-7.69 (m, 5 H, Ph), 7.78-7.84 (m, 1 H, H₅-Py), 8.24-8.32 (m, 2 H, H₃/H₄-Py), 8.74 (8.94) (d, ⁴J(H,H₃-Py) = 1.3 Hz, 1 H, N=CH), 9.64-9.68 (m, 1 H, H₆-Py).

* das entsprechende Signal für (**14b**) liegt unter dem Solvenssignal.

Diastereomerenverhältnis (21°C, [D₆]Aceton):

$$(\mathbf{14a}):(\mathbf{14b}) = 64:36.$$

Eigenschaften: Gelboranges, mikrokristallines Pulver; gut löslich in Aceton; mäßig löslich in MeOH und THF; schwerlöslich in CH₂Cl₂ und CHCl₃. Im festen Zustand luftstabil, in Lösung schwach luftempfindlich.

Versuche zur Diastereomerentrennung:

(**14a,b**) kann in befriedigenden Ausbeuten ($\geq 70\%$) in Form von gut ausgeprägten, tafelförmigen und luftstabilen Kristallen aus Aceton/Hexan kristallisiert werden. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung findet man ein Diastereomerenverhältnis von 1:1, und die Elementaranalyse zeigt, daß im Kristall genau ein Moläquivalent Aceton enthalten ist. Letzteres läßt sich auch IR-spektroskopisch an einer intensiven C=O-Valenzschwingung bei 1720 cm⁻¹ feststellen. Die Kristallisation von (**14a,b**) aus

MeOH bei 0°C hat eine Anreicherung des nach der Synthese im Unterschub vorliegenden Diastereomeren von 34 auf 58% zur Folge. Eine mäßige Anreicherung des bevorzugten Diastereomeren wird durch einmaliges Rühren einer Probe mit einem 9:1 Gemisch aus MeOH/CHCl₃ (10 ml je 100 mg Diastereomergemisch) erreicht. In der überstehenden Lösung finden sich die Diastereomeren (**14a**) und (**14b**) mit einer Verteilung von 1:1, im Rückstand dagegen mit einem Verhältnis von 82:18.

4.2.11 Darstellung von (*S*_{Ru},*S*_C)-[(η⁶-C₆H₆)Ru(pepy)Cl], (**15a**)

275 mg (11.4 mmol) NaH werden in einem thermostatisierbaren Kolben bei 0°C in 150 ml vorgekühltem CH₂Cl₂ suspendiert. Nach der Zugabe einer ebenfalls vorgekühlten Lösung von 2.26 g (11.4 mmol) (*S*)-(+)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldimin, **Hpepy** in 50 ml CH₂Cl₂ wird 1 h gerührt. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wird auf – 15°C gekühlt, und es werden 1.90 g (3.8 mmol) [(η⁶-C₆H₆)RuCl₂]₂, (**2**) zugegeben. Die dunkelgelbe Suspension wird nach 5 h Reaktionszeit über eine mit Celite beschickte (2.5 × 8 cm) G4-Fritte filtriert. Durch Abziehen des Solvens im Ölpumpenvakuum erhält man einen dunkelgelben, erstarrenden Schaum. Dieser wird in zwei Portionen an Kieselgel bei – 15°C mit einer Mischung von CH₂Cl₂/Essigester (1:1) als Laufmittel chromatographiert (Säule: 3.5 × 45-55 cm, kühlbar). Nach der Abtrennung einer dunkelbraunen Zone läuft auf der Säule eine langgezogene, orange Bande mit einer dünnen, schwarzbraunen Zone vorneweg. Diese wird mit den Spitzen der Produktzone verworfen, und man eluiert die orange, das gewünschte Produkt enthaltende, langgestreckte Zone. Das Solvens wird bis auf ca. 10 ml im Ölpumpenvakuum eingengt, wobei nach kurzer Zeit ein oranger, mikrokristalliner Niederschlag ausfällt. Durch Zugabe von ca. 50 ml Et₂O und 200 ml PE und 2 d Aufbewahren bei – 30°C wird dessen Fällung vervollständigt. Nach Abdekantieren und 5 h Trocknen im Hochvakuum resultiert ein oranges, analysenreines und mikrokristallines Pulver in befriedigender Ausbeute.

C₁₉H₁₉ClN₂Ru (411.80)

Ausbeute: 2.73 g (6.63 mmol, 87%)

Schmp. 178-181°C (Zersetzung, ab ca. 150°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:

Ber.	C: 55.42	H: 4.65	N: 6.80
Gef.	C: 55.17	H: 4.74	N: 6.81.

MS-FD (CH₂Cl₂): **m/e:** 411.9 (100, M⁺), bezogen auf ¹⁰²Ru.

¹H-NMR-spektroskopisch (250 MHz, CDCl₃, 21°C, TMS) kann anhand der Integration der Dublettsignale für die Methylgruppe des chiralen Chelatliganden ein Diastereomerenverhältnis von 68:32 ermittelt werden. Durch Kristallisation bei 5°C aus CHCl₃/PE (2:1, 23 ml CHCl₃ je g Substrat) erhält man in guter Ausbeute das vor der Kristallisation in Lösung bevorzugte Diastereomere in Form prismatischer, oranger Kristalle, die ein Moläquivalent CHCl₃ beinhalten.

C₁₉H₁₉ClN₂Ru · CHCl₃ (531.28)

Ausbeute: 2.75-3.21 g (5.18-6.03 mmol, 78-91%, bezogen auf die eingesetzte Menge).

Schmp. > 180°C (Zersetzung, ab ca. 110°C Trübung der Kristalle, ab ca. 165°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:

Ber.	C: 45.22	H: 3.79	N: 5.27
Gef.	C: 44.93	H: 3.87	N: 4.96.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{-25} = +98^\circ$, $[\alpha]_{578}^{-25} = +132^\circ$, $[\alpha]_{546}^{-25} = +333^\circ$ (c = 0.08, CH₂Cl₂).

CD-Daten (− 20°C, c = 1.37 · 10^{−3} mol l^{−1}, CH₂Cl₂): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [l mol^{−1} cm^{−1}]); λ_0 : 373 (− 0.6), 387 (− 1.9), 425 (14.7); 354, 365, 398.

IR (KBr): 3070 (m), 3050 (w), 3025 (w) ν (C–H, arom.); 2990 (m), 2960 (m), 2920, 2860 (w) ν (C–H, aliph.); 1580 (vs) ν (C=N); 1490 (w), 1455-1430 (s) ν (C=C, arom.); 1390, 1330, 1290, 1270 (s); 1215-1205 (s) δ (C–H, CHCl₃); 1040

4 Experimenteller Teil

(vs); 830 (s); 770-730 (vs) $\nu_{\text{asym.}}(\text{C-Cl, CHCl}_3)$; 700 (vs), 680 (s) $\delta(\text{C-H, aromat.})$; 660 (m) $\nu_{\text{sym.}}(\text{C-Cl, CHCl}_3)$; 560 (s); 370 (m), 270 (m) $\nu(\text{Ru-Cl})$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , -20°C , TMS): Die dem im Unterschluß vorhandenen Diastereomeren (**15b**) entsprechenden Daten, ermittelt durch erneute Messung derselben Probe nach 3 h bei Raumtemperatur, sind in Klammern angegeben: $\delta = 1.75$ (1.98) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz (6.8) Hz, 3 H, CH_3); 5.30 (5.26) (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 5.61 (5.08) (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ (6.8) Hz, 1 H, CH), 6.37 (6.34) (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 3.9$ (3.9) Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 1.8$ (1.8) Hz, 1 H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$), 6.80 (6.74) (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 3.9$ (3.9) Hz, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.1$ (1.1) Hz, 1 H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$) 7.28 (s, 1 H, CHCl_3), 7.39-7.49 (m, 5 H, Ph), 7.57 (7.52) (bs, 1 H, $\text{H}_5\text{-Pyr}$), 7.87 (7.76) (bd, $^4J(\text{H}, \text{H}_3\text{-Pyr}) = 0.4$ (0.7) Hz, 1 H, N=CH).

Diastereomerenverhältnis (21°C , CDCl_3):

$$(\mathbf{15a}):(\mathbf{15b}) = 68.1:31.9.$$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , -20°C , TMS): $\delta = 25.4$ (s, CH_3), 70.0 (s, CH), 83.3 (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 112.7 (s, $\text{C}_4\text{-Pyr}$), 116.2 (s, $\text{C}_3\text{-Pyr}$), 126.4 (s, $\text{C}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 127.8 (s, $\text{C}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 129.1 (s, $\text{C}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 138.3 (s, $\text{C}_5\text{-Pyr}$), 139.2 (s, $\text{C}_2\text{-Pyr}$), 144.0 (s, $\text{C}_{\text{ipso}}\text{-Ph}$), 155.9 (s, N=CH); Methode: $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation.

Eigenschaften: Rotorange, prismatische Kristalle. Im festen Zustand mäßig, in Lösung stark luftempfindlich. Löslich in CH_2Cl_2 , CHCl_3 und THF; mäßig löslich in MeOH; schlecht löslich in Aceton und Benzol. Die Röntgenstrukturanalyse hat ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration für (**15a**) zum Ergebnis. Bei Raumtemperatur neigt die Substanz zur Zersetzung an Kieselgel und Aluminiumoxid.

4.2.12 Darstellung und Diastereomerentrennung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{-Ru(pepy)(PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**16a,b**)

1.02 g (1.92 mmol) ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)- $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru(pepy)Cl}]$, (**15a**) werden fein zerrieben und mit 0.56 g (2.11 mmol) ebenfalls fein pulverisiertem PPh_3 in 200 ml auf ca. -15°C gekühltem MeOH solange gerührt, bis vollständige Lösung eintritt (Dauer: ca. 1 h). Daraufhin wird eine auf ca. 0°C gekühlte Lösung von 0.63 g (3.84 mmol) NH_4PF_6 in 50 ml H_2O langsam portionsweise zugegeben, so daß die Temperatur des Reaktionsansatzes -13°C nicht übersteigt. Die Farbe der Lösung verändert sich während der Zugabe von orange nach gelb. Nach Beendigung der Zugabe läßt man noch ca. 1 h rühren, und es bildet sich nach kurzer Zeit ein Niederschlag von intensiv zitronengelber Färbung. Unter Beibehaltung der Temperatur werden zur Vervollständigung der Fällung noch 600 ml H_2O in Portionen von 50 ml hinzugefügt. Danach wird über eine G4-Fritte filtriert, und der Frittenrückstand wird mit 50 ml H_2O , 50 ml Et_2O , 50 ml Benzol sowie 50 ml PE gewaschen. Der Frittenrückstand wird nach kurzer Trocknung im Ölpumpenvakuum mit ca. 20 ml Aceton von der Fritte gewaschen und mit 100 ml PE gefällt. Man erhält nach Abdekantieren und 3 h Trocknung im Hochvakuum ein zitronengelbes, mikrokristallines Pulver.

$\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (783.70)

Ausbeute: 1.30-1.42 g (1.66-1.81 mmol, 86-94%).

Schmp. 230-235°C, (Zersetzung, ab ca. 210°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 56.71	H: 4.37	N: 3.58
	Gef.	C: 56.64	H: 4.42	N: 3.84.

MS-FD (Aceton): **m/e:** 639.3 (100, M^+), bezogen auf ^{102}Ru .

4 Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 21°C , TMS) wird ein Diastereomerenverhältnis von **(16a)**:**(16b)** = 1:1 nachgewiesen. Weitere analytische Daten sind für die getrennten Diastereomeren **(16a)** und **(16b)** aufgeführt.

Diastereomerentrennung von $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -**(16a)** und $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -**(16b)**:

Unter Ausnutzung der verschiedenen Löslichkeiten der beiden Diastereomeren können diese wie folgt getrennt erhalten werden:

Gewinnung von diastereomerenreinem $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -**(16b)**:

630 mg (0.80 mmol) des Diastereomeregemisches werden in 21 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit 10.5 ml n-Hexan versetzt. Bereits nach ca. 30 min bilden sich die ersten Kristallisationskeime. Die Lösung wird bei Raumtemperatur der Kristallisation überlassen, und nach jeweils 1 d fügt man zweimal je 1 ml n-Hexan hinzu. Nach 2.5 d wird die Mutterlauge zur Gewinnung des anderen Diastereomeren abpipettiert. Die verbleibenden gelben Nadeln, die zuweilen eine Länge bis zu 2 cm erreichen, werden mit einer Mischung von $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$ (1:3) sowie PE gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Verzichtet man auf weiteren Zusatz an n-Hexan wie oben beschrieben, so kann unter Ausbeuteverlust (ca. 10%) das Diastereomere **(16b)** in einem Kristallisationsschritt rein erhalten werden. Anderenfalls muß ein weiteres Mal aus 12 ml CH_2Cl_2 durch Zugabe von insgesamt 8 ml n-Hexan (erstmalig Zugabe von 6 ml, sodann über drei Tage verteilt jeweils 1 ml) kristallisiert werden, um noch vorhandenes **(16a)** (ca. 2-5%) abzutrennen.

Ausbeute: 234 mg (0.30 mmol, 66%, bezogen auf den Gehalt vor der Trennung).

Schmp. 237-240°C (Zersetzung, ab ca. 210°C Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 56.71	H: 4.37	N: 3.58
	Gef.	C: 56.59	H: 4.43	N: 3.70.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +154^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = +166^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = +214^\circ$ ($c = 0.08$, CH_2Cl_2).

CD-Daten (20°C, $c = 3.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
260 (7.9), 295 (– 8.2), 340 (6.5); 277, 319.

IR (KBr): 3100, 3060, 3030 (w) $\nu(\text{C-H, aromat.})$; 3000, 2980, 2930 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1580 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1500 (w), 1440, 1400 (s) $\nu(\text{C=C, aromat.})$; 1485 (m) $\nu(\text{C=N, Pyr})$; 850 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 760, 745, 740, 700 (s) $\delta(\text{C-H})$; 555 (vs) $\delta(\text{P-F})$; 530 (vs), 510 (s), 495 (m).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, 21°C, TMS): $\delta = 1.84$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 5.41 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, CH), 6.09 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$), 6.17 (d, $^3J(\text{H,P}) = 0.7 \text{ Hz}$, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.53 (ddd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 3.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_3, \text{H}_5) = 1.1 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H}_3, \text{P}) = 1.2 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$), 6.97 (bm, 6 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$), 7.09 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 7.18 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$), 7.25 (C-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H,H}) = 6.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.3 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 7.28-7.4 (bm, 7 H, $\text{H}_5\text{-Pyr} + \text{H}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$), 7.49-7.58 (m, 3 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$), 7.90 (d, $^4J(\text{H,P}) = 2.6 \text{ Hz}$, 1 H, N=CH). Methoden: $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -Entkopplung, $^1\text{H}, ^1\text{H-COSY}$, $^{13}\text{C}, ^1\text{H}$ -Verschiebungskorrelation.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $[\text{D}_6]\text{Aceton}$, – 80°C, TMS): $\delta = 1.87$ (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 5.46 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 1 H, CH), 5.71 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$), 6.11 (dd, $^3J(\text{H}_3, \text{H}_4) = 3.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 1.8 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$), 6.36 (m, 1 H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$), 6.37 (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.68 (BB'-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{\text{para}}, \text{H}_{\text{meta}}) = 8.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_{\text{meta}}, \text{H}_{\text{ortho}}) = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_{\text{meta}}, \text{P}) = 2.3 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$), 7.14 (AA'-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{\text{meta}}, \text{H}_{\text{ortho}}) = 7.4 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-Ph}$), 7.21 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-Ph}$)*, 7.33 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-Ph}$), 7.53 (m, 2 H, $\text{H}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$), 7.58-7.70 (m, 6 H, $\text{H}_5\text{-Pyr} + \text{H}_{\text{para}}/\text{H}_{\text{meta}}/\text{H}_{\text{ortho}}\text{-PPh}_3$), 7.78 (BB'-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{\text{para}}, \text{H}_{\text{meta}}) = 9.5 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H}_{\text{meta}}, \text{H}_{\text{ortho}}) = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H}_{\text{meta}}, \text{P}) = 1.9 \text{ Hz}$, 2 H, $\text{H}_{\text{meta}}\text{-PPh}_3$), 7.89 (m, 1 H, $\text{H}_{\text{para}}\text{-PPh}_3$), 8.00 (d, $^4J(\text{H,P}) = 2.6 \text{ Hz}$, N=CH).

4 Experimenteller Teil

Methoden: ^1H , ^1H -COSY, ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation. * Unter diesem Signal verbirgt sich das Signal für ein $\text{H}_{para}\text{-PPh}_3$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 21°C , TMS): $\delta = 25.3$ (s, CH_3), 72.4 (s, CH), 92.0 (d, $^2J(\text{C,P}) = 2.9$ Hz, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 114.2 (d, $^4J(\text{C,P}) = 2.0$ Hz, $\text{C}_4\text{-Pyr}$), 118.9 (s, $\text{C}_3\text{-Pyr}$), 128.2 (s, $\text{C}_{ortho}\text{-Ph}$), 128.6 (s, $\text{C}_{para}\text{-Ph}$), 129.4 (d, $^3J(\text{C,P}) = 10.1$ Hz, $\text{C}_{meta}\text{-PPh}_3$), 129.6 (s, $\text{C}_{meta}\text{-Ph}$), 131.9 (s, $\text{C}_{para}\text{-PPh}_3$), 134.6 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.6$ Hz, $\text{C}_{ortho}\text{-PPh}_3$), 142.4 (2 s, $\text{C}_2/\text{C}_5\text{-Pyr}$), 142.9 (s, $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$), 161.5 (s, $\text{N}=\text{CH}$); die C_{ipso} -Signale des PPh_3 -Teils verschwinden aufgrund ihrer Breite oder zu geringen Intensität im Grundrauschen. Methode: ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C , TMS): $\delta = 24.8$ (s, CH_3), 71.8 (s, CH), 91.5 (d, $^2J(\text{C,P}) = 2.0$ Hz, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 113.7 (s, $\text{C}_4\text{-Pyr}$), 117.8 (s, $\text{C}_3\text{-Pyr}$), 126.1 (d, $^1J(\text{C,P}) = 47.1$ Hz, $\text{C}_{ipso}\text{-PPh}_3$), 127.8 (d, $^2J(\text{C,P}) = 8.8$ Hz, $\text{C}_{meta}\text{-PPh}_3$), 128.1 (s, $\text{C}_{meta}\text{-Ph}$), 128.4 (s, $\text{C}_{para}\text{-Ph}$), 129.2 (s, $\text{C}_{ortho}\text{-Ph}$), 129.4 (d, $^2J(\text{C,P}) = 9.6$ Hz, $\text{C}_{meta}\text{-PPh}_3$), 129.8 (d, $^2J(\text{C,P}) = 10.1$ Hz, $\text{C}_{meta}\text{-PPh}_3$), 130.0 (s, $\text{C}_{para}\text{-PPh}_3$), 131.5 (d, $^1J(\text{C,P}) = 48.7$ Hz, $\text{C}_{ipso}\text{-PPh}_3$), 132.0 (s, $\text{C}_{para}\text{-PPh}_3$), 132.6 (d, $^1J(\text{C,P}) = 48.7$ Hz, $\text{C}_{ipso}\text{-PPh}_3$), 132.6 (d, $\text{C}_{ortho}\text{-PPh}_3$)*, 134.6 (d, $^2J(\text{C,P}) = 8.8$ Hz, $\text{C}_{ortho}\text{-PPh}_3$), 135.7 (d, $^2J(\text{C,P}) = 10.7$ Hz, $\text{C}_{ortho}\text{-PPh}_3$), 141.5 (s, $\text{C}_5\text{-Pyr}$), 141.9 (s, $\text{C}_2\text{-Pyr}$), 142.2 (s, $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$), 161.0 (s, $\text{N}=\text{CH}$); * $^2J(\text{C,P})$ nicht bestimmbar. Methode: ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 36.2$ (s, 1 P, PPh_3), -142.5 (sept, $^1J(\text{P,F}) = 708$ Hz).

Eigenschaften: Lange, prismatische und gelbe Nadeln; im festen Zustand luftstabil; in Lösung mäßig luftempfindlich; in Aceton-Lösung tritt unter Lufteinfluß innerhalb eines Tages Zersetzung ein, erkennbar an einer deutlichen Grünfärbung; löslich in CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 und Aceton, mäßig

löslich in CHCl_3 und THF; schlecht löslich in MeOH; unlöslich in H_2O und allen schwach bzw. unpolaren Solventien. Die Röntgenstrukturanalyse belegt die ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration für (**16b**).

Gewinnung von diastereomerenreinem ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**16a**):

Aus der nach der Kristallisation von (**16b**) erhaltenen Mutterlauge fällt man restliches (**16a,b**) durch langsame Zugabe von PE quantitativ aus. Den trocknenen, mikrokristallinen Rückstand nimmt man in 7 ml Aceton auf, gibt 14 ml MeOH und 10 ml H_2O zu und läßt 3 d bei 5°C stehen. Nach 2 d werden 1.4 ml H_2O zugesetzt. Der ausgefallene, mikrokristalline Niederschlag wird nach dem Abdekantieren ca. 1 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und dann in 4.4 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Der Zusatz von 3.6 ml n-Hexan bewirkt innerhalb von 1 h die Keimbildung. Die Lösung wird für weitere 3 d der Kristallisation überlassen. Danach wird die überstehende Lösung abdekantiert, und die verbleibenden, prismatischen Kristalle von oranger Farbe werden 3-4 h im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (0.23 mmol, 51%, bezogen auf den Gehalt vor der Trennung)

Schmp. $> 250^\circ\text{C}$ (Zersetzung, ab $210\text{-}215^\circ\text{C}$ Dunkelfärbung).

Analyse [%]:	Ber.	C: 56.71	H: 4.37	N: 3.58
	Gef.	C: 56.44	H: 4.50	N: 3.75.

Drehwerte: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -493^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = -530^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -676^\circ$ ($c = 0.08$, CH_2Cl_2).

CD-Daten (20°C , $c = 3.22 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, CH_2Cl_2): λ_{max} ($\Delta\epsilon$ [$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]); λ_0 :
260 (-30.2), 295 (6.0), 376 (-10.8), 335 (-5.4); 284, 315.

IR (KBr): 3080, 3060, 3030 (w) $\nu(\text{C-H, arom.})$; 3000, 2980, 2930, 2880 (w) $\nu(\text{C-H, aliph.})$; 1590, 1580 (vs) $\nu(\text{C=N})$; 1495 (w), 1440 (s) $\nu(\text{C=C, arom.})$; 1485 (m) $\nu(\text{C=N, Pyr})$; 1095 (vs), 950 (s); 845 (vs) $\nu(\text{P-F})$; 750, 740, 700 (s) $\delta(\text{C-H, arom.})$; 555 (vs) $\delta(\text{P-F})$; 530 (vs), 510 (s), 495 (m).

4 Experimenteller Teil

^1H -NMR (400 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 21°C, TMS): $\delta = 1.05$ (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 5.30 (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0$ Hz, 1 H, CH), 5.68 (d, $^3J(\text{H},\text{P}) = 0.7$ Hz, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 6.17 (dd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 3.9$ Hz, 1 H, $\text{H}_4\text{-Pyr}$), 6.80 (ddd, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_4) = 3.9$ Hz, $^3J(\text{H}_3,\text{H}_5) = 1.1$ Hz, $^5J(\text{H}_3,\text{P}) = 1.5$ Hz, 1 H, $\text{H}_3\text{-Pyr}$), 7.21 (AA'-Teil eines AA'BB'C-Spinsystems, $^3J(\text{H}_{meta},\text{H}_{ortho}) = 7.4$ Hz, $^3J(\text{H}_{ortho},\text{P}) = 7.2$ Hz, $^4J(\text{H}_{ortho},\text{H}_{para}) = 1.3$ Hz, 6 H, $\text{H}_{ortho}\text{-PPh}_3$), 7.35 (bm, 1 H, $\text{H}_5\text{-Pyr}$), 7.42-7.47 (m, 1 H, $\text{H}_{para}\text{-Ph}$), 7.50-7.53 (m, 10 H, $\text{H}_{meta}\text{-PPh}_3 + \text{H}_{meta}\text{-Ph} + \text{H}_{ortho}\text{-Ph}$), 7.60 (C-Teil von AA'BB'C-Spinsystemen, $^3J(\text{H}_{meta},\text{H}_{para}) = 7.4$ Hz, $^4J(\text{H}_{ortho},\text{H}_{para}) = 1.2$ Hz, $^5J(\text{H}_{para},\text{P}) = 2.0$ Hz, 3 H, $\text{H}_{para}\text{-PPh}_3$), 7.78 (d, $^4J(\text{H},\text{P}) = 2.6$ Hz, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$). Methoden: ^1H -HOMO-Entkopplung von $\text{H}_5\text{-Pyr}$, ^1H , ^1H -COSY, $^1\text{H}\{^3\text{P}\}$ -Entkopplung.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.6 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, 21°C, TMS): $\delta = 25.4$ (s, CH_3), 72.9 (s, CH), 91.6 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 114.3 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 1.9$ Hz, $\text{C}_4\text{-Pyr}$), 119.1 (s, $\text{C}_3\text{-Pyr}$), 127.2 (s, $\text{C}_{ortho}\text{-Ph}$), 129.0 (s, $\text{C}_{para}\text{-Ph}$), 129.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 10.2$ Hz, $\text{C}_{meta}\text{-PPh}_3$), 130.1 (s, $\text{C}_{meta}\text{-Ph}$), 130.8 (d, $^1J(\text{C},\text{P}) = 48.5$ Hz, $\text{C}_{ipso}\text{-PPh}_3$), 132.2 (d, $^4J(\text{C},\text{P}) = 2.6$ Hz, $\text{C}_{para}\text{-PPh}_3$), 134.8 (d, $^2J(\text{C},\text{P}) = 10.1$ Hz, $\text{C}_{ortho}\text{-PPh}_3$), 142.6 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.0$ Hz, $\text{C}_2\text{-Pyr}$), 143.2 (d, $^3J(\text{C},\text{P}) = 2.9$ Hz, $\text{C}_5\text{-Pyr}$), 144.6 (s, $\text{C}_{ipso}\text{-Ph}$), 159.9 (s, $\text{C}=\text{NH}$). Methode: ^{13}C , ^1H -Verschiebungskorrelation.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, $[\text{D}_6]$ Aceton, -80°C , 85% H_3PO_4 ext.): $\delta = 40.2$ (s, 1 P, PPh_3), -142.5 (sept, $^1J(\text{P},\text{F}) = 708$ Hz).

Eigenschaften: Orange, prismatische Kristalle; luftstabil im festen Zustand und in Lösung; löslich in CH_2Cl_2 , CH_3NO_2 und Aceton; mäßig löslich in THF; schlecht löslich in MeOH, unlöslich in H_2O und allen schwach bzw. unpolaren Lösungsmitteln. Die Röntgenstrukturanalyse hat für (**16a**) ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration zum Ergebnis.

4.3 Kinetische und Tieftemperatur-NMR-spektroskopische Messungen

4.3.1 ^1H -NMR-spektroskopische Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

Alle kinetischen Untersuchungen die Epimerisierung diastereomerer Rutheniumkomplexe betreffend wurden mit dem Gerät BRUKER AC 250 mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. In Abhängigkeit von der Löslichkeit und der Stabilität der untersuchten Komplexe kamen bei der Probenvorbereitung drei unterschiedliche Verfahren zum Einsatz, im folgenden unter a), b) und c) erläutert. Allen Vorgehensweisen gemein ist die Probenvorbereitung bei Temperaturen ca. $40\text{--}50^\circ\text{C}$ unterhalb des untersuchten Temperaturbereichs sowie unter Stickstoffatmosphäre. Konzentrationsangaben bei Thermostatisierung unterhalb von Raumtemperatur wurden mit Hilfe publizierter Temperaturabhängigkeiten der Dichte des verwendeten Solvens (undeutert!) [138] auf die jeweils untersuchte Temperatur korrigiert.

- a) Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten bei Temperaturen unterhalb und bei Raumtemperatur werden definierte Mengen fein pulverisierte Substanz sowie eventuelle Zusätze in ein NMR-Röhrchen eingewogen. Das Röhrchen wird an ein konisches Schlenkrohr mit Stickstoffhahn angeschmolzen und etwas eingengt. Nach der Sättigung mit trockenem und nachgereinigtem N_2 wird das NMR-Röhrchen mit der Probe auf ca. -60°C gekühlt. Daraufhin werden definierte Volumina ($\Delta V = 0.03\text{ ml}$) des auf eine bestimmte Temperatur ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$: -50°C , CDCl_3 : -35°C) vorgekühlten, deutertierten und mit einer Spur TMS-Dampf versetzten Lösungsmittels zugesetzt. Um zu vermeiden, daß das Solvens oberhalb der zum Abschmelzen vorgesehenen Engstelle hängenbleibt und sich erwärmt, muß sofort auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs abgeschreckt werden, wodurch das Lö-

4 Experimenteller Teil

sungsmittel abläuft. Sowie das Solvens erstarrt ist, wird zunächst Ölpumpenvakuum und dann Hochvakuum (HV) angelegt. Die Probe wird nunmehr ca. 45 min in ausgefrorenem Zustand im HV belassen. Danach wird vom HV getrennt, und die Probe wird sehr langsam auf die Schmelztemperatur des Solvens erwärmt. Ist das Lösungsmittel gerade eben geschmolzen, wird wieder ausgefroren und nochmals HV angelegt. Dieser Vorgang wird noch mindestens dreimal wiederholt [95b, 137] um alles Restgas und vor allem O₂ sicher zu entfernen. Das evakuierte NMR-Röhrchen wird dann in ausgefrorenem Zustand an der Engstelle mit einer Knallgasflamme abgeschmolzen, und die Probe wird daraufhin vorsichtig aufgetaut. Die Lösung wird anschließend wieder auf eine bestimmte Temperatur ([D₆]Aceton: – 50°C, CDCl₃: – 35°C) gekühlt, und durch kurze Rührintervalle mit Hilfe eines Reagenzglasschüttlers wird eventuell noch fest vorliegende Substanz aufgelöst. Die Probe wird nun in ausgefrorenem Zustand bis zur eigentlichen Messung aufbewahrt. Für die kinetischen Messungen wird die Probe vorsichtig auf die Meßtemperatur im NMR-Probenraum ([D₆]Aceton: – 45°C, CDCl₃: – 35°C) erwärmt und dann der Startwert [A₀] bzw. [B₀] anhand der Intergration geeigneter, gespreizter Signale bestimmt. Zur Epimerisierung der untersuchten Komplexe wird die Probe daraufhin unter kräftigem Schütteln in ein Kryostatenbad^{§§} ($\Delta T = \pm 0.1^\circ\text{C}$ Genauigkeit, $\pm 0.2^\circ\text{C}$ Unsicherheit durch Aufheiz- bzw. Kühlprozesse) gegeben und definierte Zeitintervalle dort belassen. Zur Bestimmung der Zusammensetzung wird die Probe wieder abgeschreckt ([D₆]Aceton: – 80 bis – 90°C, CDCl₃: – 60 bis – 70°C), auf Probenraumtemperatur erwärmt, und schließlich vermessen. Nach mehr als drei Halbwertszeiten wird die Probe zur vollständigen Äquilibrierung und der Ermittlung des Gleichgewichtswertes für weitere 17-18 h im Kryostatenbad belassen und erneut bei der jeweiligen Meßtemperatur vermessen. Die Gleichgewichtswerte sowie in

^{§§} Nur die Messung der Epimerisierungskinetik des Komplexes ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-[(η^6 -C₆H₆)Ru(pesa)(4-Mepy)]PF₆, (**6a**) erfolgte durch Thermostatisierung der Probenlösung direkt im Probenraum des Spektrometers. Die Unsicherheit der Temperaturbestimmung von $\pm 2^\circ\text{C}$ bei dieser Methode verhindert eine Ermittlung der Aktivierungsentropie mit einem vertretbar großen Fehler.

einigen Fällen die Messungen bei hohen Umsätzen werden vor allem bei extremer Begünstigung eines der beiden Diastereomeren zusätzlich durch zehn- bis zwanzigmalige Planimetrie abgesichert.

Anmerkung: Der Temperatenausgleich im NMR-Röhrchen erfolgt ungefähr innerhalb von 10 s, wie ein einfaches Experiment belegte. Ein dünnes, langes Schlenkrohr (\varnothing ca. 1 cm) wurde mit ca. 1.5 ml CHCl_3 und einem Tieftemperaturthermometer beschickt. Nach dem Abkühlen auf -35°C wurde das Schlenkrohr unter kräftigem Schütteln in ein Kryostatenbad von 12°C getaucht und die Zeitspanne bis zum völligen Temperatenausgleich gestoppt. Bei drei Versuchen betrug sie in keinem Fall mehr als 45 s. Berücksichtigt man die erheblich höhere Wandstärke des Schlenkrohres gegenüber einem NMR-Röhrchen sowie die nicht unerhebliche Wärmekapazität von Thermometerglas und Füllung, so erscheint die obengenannte Schätzung gerechtfertigt. Obwohl der Fehlerbeitrag der Aufheiz- bzw. Kühlperioden bei Thermostatisierungsintervallen von 3-10 min vernachlässigbar sein sollte, wird er, auch um andere eventuelle Fehlerquellen abzufangen, doppelt so hoch wie die Temperaturkonstanz des Bades angesetzt.

- b) Bei geringer Löslichkeit der zu untersuchenden Substanz kann auf folgendes Verfahren zurückgegriffen werden. Die Probe und eventuelle Zusätze werden in ein langes, dünnes Schlenkrohr unter Zugabe eines kleinen Magnetrührfisches eingewogen und nach Stickstoffsättigung auf eine bestimmte Temperatur abgekühlt. Nach einigen Minuten wird eine definierte Menge des deuterierten und vorgekühlten Solvens zugesetzt und solange bei der erforderlichen Temperatur gerührt, bis vollständige Lösung eintritt. Danach wird noch weiter abgekühlt, mit einer stickstoffgesättigten Pasteurpipette das benötigte Volumen entnommen und in ein NMR-Röhrchen gefüllt, welches an ein konisches Schlenkrohr angeschmolzen ist. Dann wird weiter verfahren wie oben unter a) beschrieben.
- c) Im Falle von (**16b**) wird die Verbindung unter Stickstoffatmosphäre in ein NMR-Röhrchen eingewogen und mit 0.9 ml CD_3NO_2 sowie geringen Mengen an TMS-Dampf versetzt. Die Entfernung von Restspuren O_2 erfolgt wie beschrieben. Nach

der Messung des Startwertes bei 21°C wird die Probe definierte Zeitintervalle bei $(85 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ in einem HAAKE R20-Gerät mit Silikonölfüllung thermostatisiert und dann nach Abschrecken in einem Eisbad wieder vermessen. Zur Bestimmung des End- bzw. Gleichgewichtswertes wird die Probe weitere 18 h bei obiger Temperatur belassen.

4.3.2 NMR-spektroskopische Verfolgung der Austauschkinetiken

In Abhängigkeit von den Löslichkeiten der untersuchten Komplexe und der verwendeten Solventien wurden zwei verschiedene Verfahren der Probenvorbereitung angewandt, die im folgenden unter a) bzw. b) beschrieben sind.

a) 200.0 mg (0.25 mmol) $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8a**) und 375.5 mg (1.23 mmol) $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ werden in ein Schlenkrohr eingewogen und stickstoffgesättigt. Das Schlenkrohr wird auf -50°C gekühlt, die Probe wird mit 20.0 ml ($\Delta V = 0.1$ ml) -35°C kaltem CDCl_3 sowie zwei Tropfen TMS versetzt und bis zur vollständigen Lösung bei ca. -40°C gerührt [$c = (1.16 \pm 0.01) \cdot 10^{-2}$ bzw. $(5.81 \pm 0.03) \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} bei 12°C]. Bei derselben Temperatur werden sodann mit Pasteurpipetten Proben von 0.8-1.0 ml gezogen und in vorgekühlte NMR-Röhrchen gefüllt, die an konische Schlenkrohre angeschmolzen sind. Das weitere Vorgehen zur Entfernung von Restgas aus den Proben entspricht dem unter 4.3.1. a) beschriebenen. Die erste Probe wird nach Messung des Startwertes im Laufe eines Tages in ansteigenden Intervallen von 40-60 min bei $(12.0 \pm 0.3)^\circ\text{C}$ thermostatisiert und nach dem Abschrecken auf -70°C bei -35°C ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Alle weiteren Proben werden zusammen thermostatisiert. Nach definierten Zeitspannen werden einzelne Proben entnommen und bis zur Vermessung bei -60 bis -70°C eingefroren. Die Kinetik der Austauschreaktion wird anhand der Integration der Signale für die Protonen der $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden verfolgt. Unter Berücksichtigung der Menge zugesetzten Phosphans sowie der Massenbilanz werden die prozentualen Verhältnisse vorhandener Phosphankomplexe zueinander und die nicht

direkt aus den Spektren entnehmbare Menge an ein- und freigesetztem Phosphan in die Molenbrüche umgerechnet. Nach der Korrektur des Lösungsmittelvolumens von der Abfüll- auf die Thermostatisierungstemperatur können dann aus den Molenbrüchen die absoluten Konzentrationen c in mol l^{-1} errechnet werden. Der Umrechnungsfaktor geht dann in die Simulation der Austauschkinetik mit dem Programm SIMFIT [143, 144] ein, da hier nach einer erfolgreichen Berechnung die Ausgabe im Konzentrationsmaß Molarität erfolgt.

- b) 106.1 mg (0.35 mmol) $\text{P}(p\text{-tolyl})_3$ werden unter N_2 -Atmosphäre in 30 ml ($\Delta V = 0.1$ ml) $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gelöst und auf -50°C gekühlt. 250.0 mg (0.31 mmol) $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, M_{\text{PPh}_3})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8a**) bzw. $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**8c**) werden in einem Schlenkrohr stickstoffgesättigt und auf -60°C vorgekühlt. 24 ml ($\Delta V = 0.1$ ml) der -50°C kalten Phosphanlösung werden dem Rutheniumkomplex zugesetzt, und bei -60°C wird solange gerührt, bis vollständige Lösung eintritt [$c = (1.21 \pm 0.01) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ für den Rutheniumkomplex, $(1.21 \pm 0.02) \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$ für das Phosphan]. Die kalte Lösung wird dann mit stickstoffgesättigten Pasteurpipetten in Portionen von 0.8-1.0 ml in 18 ebenfalls stickstoffgesättigte und vorgekühlte NMR-Röhrchen gefüllt. Für die Sättigung letzterer bedient man sich zweckmäßigerweise eines Glasrohres mit Stickstoffhahn und zwei NS 19 Hohlschliffen. Der obere Schliff wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der untere mit einem Septum, welches eine Bohrung aufweist, die nur wenig enger als ein NMR-Röhrchen ist. Das NMR-Röhrchen wird nun zur Hälfte durch das Septum in das Glasrohr eingeführt und kann nach Sättigung mit N_2 am unteren Ende vorgekühlt und am oberen Ende kurz unterhalb der Schlifföffnung unter einem Stickstoffstrom befüllt werden. Ohne Entfernung der Kühlung kann nun das Röhrchen im Stickstoffstrom mit einem Septum verschlossen werden. Die befüllten NMR-Röhrchen werden bis zur eigentlichen Messung bei -80 bis -90°C aufbewahrt. Im Falle von (**8b**) wird die erste Probe innerhalb eines Tages nach ansteigenden Thermostatisierungsintervallen [$-(1.0 \pm 0.3)$] von 2.5-10 min vermessen. Dagegen sind bei (**8a**) Intervalle von 40 min ausreichend. Alle weiteren Proben werden zusammen thermostatisiert und nach Entnahme bis zur Messung bei

– 80 bis – 90°C aufbewahrt. Aufgrund teilweiser Signalüberlagerungen in den ^1H -NMR-Spektren wurde hier die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie bei einer Meßfrequenz von 162 MHz (Gerät: BRUKER ARX 400) und einer Meßtemperatur von – 45°C als analytische Methode verwendet. Um korrekte Integrale zu erhalten und somit Kern-Overhauser-Effekte während der Datenaufnahme zu vermeiden, wird eine "inverse gated decoupled"-Pulssequenz benutzt [74d, 91c]. Zur Auswertung der Spektren werden nur die Signale komplex gebundener Phosphorkerne berücksichtigt; die Ermittlung des Anteils an zu- bzw. freigesetztem Phosphan bzw. die Umrechnung in Molaritäten erfolgt wie unter a) beschrieben.

4.3.3 NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur

Hier wurde, bis auf die Untersuchungen von in Lösung konfigurations- und luftstabilen Verbindungen, die unter 4.3.1. b) beschriebene Methode der Probenvorbereitung angewandt. Alle untersuchten Verbindungen erwiesen sich für den Zeitraum der Messungen als ausreichend stabil gegenüber eventuellen Spuren von O_2 , so daß auf das aufwendige Verfahren der Entgasung im Hochvakuum verzichtet werden konnte. Die NMR-Röhrchen wurden grundsätzlich mit Septen verschlossen und diese zusätzlich mit Parafilm gesichert.

4.4 Durchführung der katalytischen Hydrosilylierungen

4.4.1 Allgemeine Vorschrift

In einem Schlenkrohr werden unter Argonatmosphäre 0.08 mmol des jeweiligen Rutheniumkomplexes unter Rühren in 1.0 ml (8.0 mmol) Acetophenon gelöst. Nach Kühlung mit einem Eisbad werden dieser Lösung 1.6 ml (8.0 mmol) Diphenylsilan zuge-

setzt. Man läßt über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen und entnimmt von Zeit zu Zeit Proben, die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch hinsichtlich des Hydrosilylierungsgrades und der chemischen Ausbeute analysiert werden. Reaktionstemperatur und Reaktionszeit werden daraufhin der katalytischen Aktivität des eingesetzten Komplexes entsprechend eingestellt. Vor Abbruch der Reaktion wird nochmals eine Probe entnommen und auf die genannten Parameter hin untersucht. Durch Zugabe von 10 ml MeOH und 2-5 mg *p*-Toluolsulfonsäure wird dann bei Raumtemperatur solvolysiert und nach ca. 1 h Rühren wird das Solvens im Ölpumpenvakuum abgezogen. Der viskose Rückstand wird dann bei 120°C (Ofentemperatur) im Ölpumpenvakuum einer Kugelrohrdestillation unterworfen.

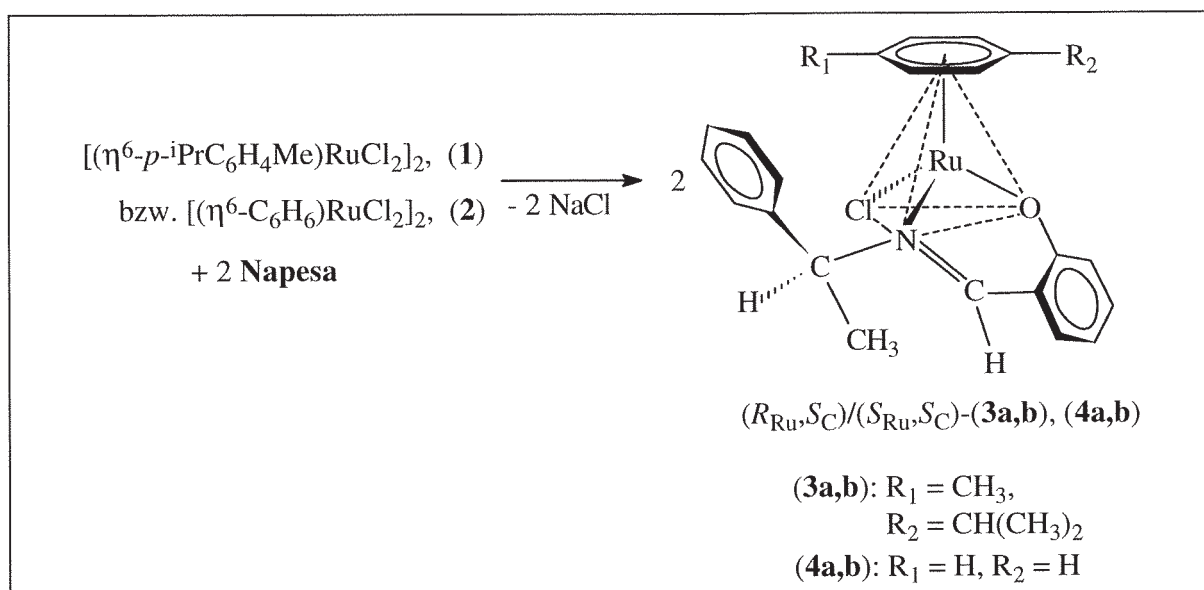
4.4.2 Derivatisierung und Analytik

Das Destillat wird mit etwa der dreifachen Menge *tert*-Butylisocyanat und 1-2 Tropfen Triethylamin in einem verschlossenen Reacti Vial über Nacht auf 60°C erwärmt. Danach wird überschüssiges Isocyanat im Stickstoffstrom verblasen und der Rückstand in ca. 1.5 ml CH_2Cl_2 aufgenommen. Die so vorbereitete Lösung wird gaschromatographisch an einer Chirasil-L-Val-Quarzkapillarsäule (25 m) hinsichtlich des Enantiomenüberschusses von entstandenem (*R/S*)-*N*-(*tert*-Butyl)-1-phenylethylurethan untersucht. Bei einer Säulentemperatur von 110°C und einem Trägergasdruck von 0.8 bar Helium betragen die Retentionszeiten der Enantiomeren 22.2 min für das *R*- bzw. 23.1 min für das *S*-Isomere.

5 Zusammenfassung

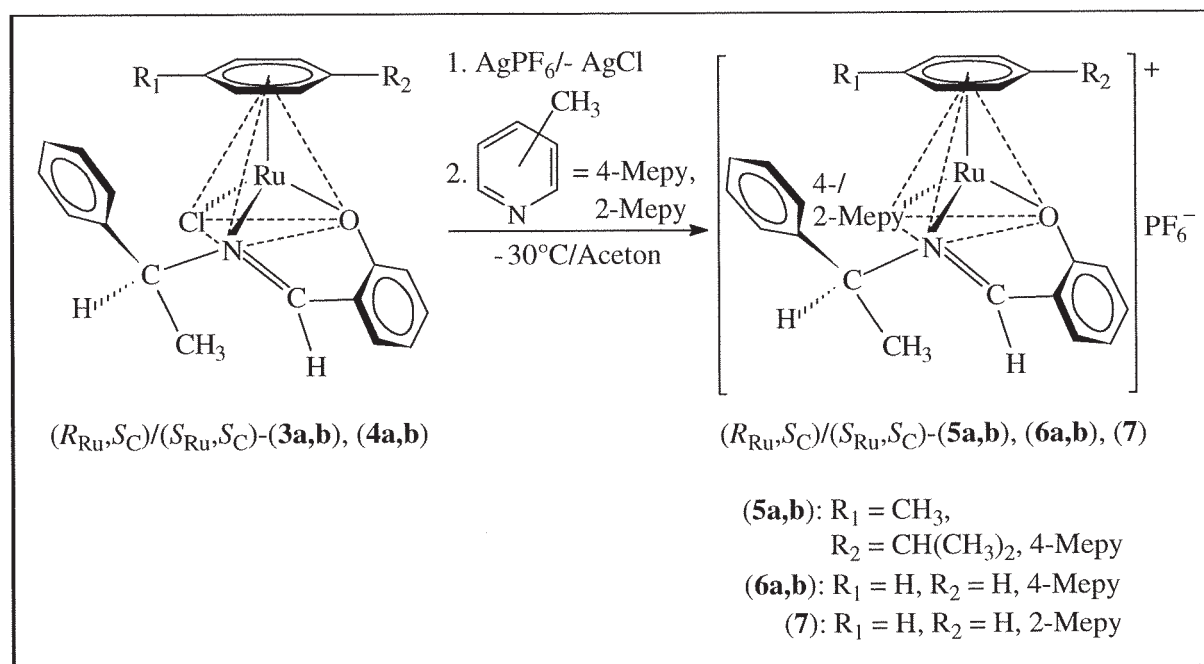
In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese, Diastereomerentrennung bzw. Reingewinnung und Charakterisierung von optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexen mit Schiffschen Basen als chiralen Chelatliganden berichtet. Die Stereochemie bei Substitutionsreaktionen an den Rutheniumzentren war dabei von besonderem Interesse. Der Mechanismus der Epimerisierung optisch aktiver (η^6 -C₆H₆)-Ruthenium(II)-Komplexen mit dem chiralen Chelatliganden (*S*)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldiminat und dem Triphenylphosphan-Liganden wurde durch kinetische Messungen untersucht. Anlaß hierfür war die trotz Epimerisierung unerwartet hohe Stabilität der Helizität des Triphenylphosphan-Liganden. Darüber hinaus wurden die synthetisierten Komplexe einem ersten Test hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren für die asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan unterzogen.

Die Umsetzung von $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$ [Aren = *para*-Cymol (*p*-ⁱPrC₆H₄CH₃) (**1**), Benzol (**2**)] mit dem Natriumsalz von (*S*)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, **Napesa** ergab neutrale, diastereomere Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{pesa})\text{Cl}]$, (**3a,b**) und (**4a,b**) mit pseudo-tetraedrischer Koordination der stereogenen Rutheniumzentren (Schema 40). Obwohl die Kristallstruktur von (**4a**) röntgenstrukturanalytisch aufgeklärt wurde und (*R*_{Ru},*S*_C)-Konfiguration belegt, blieb eine Konfigurationszuweisung zu einem der in Lösung vorliegenden Diastereomeren unsicher. Das ¹H-NMR-Spektrum einer bei – 80°C bereiteten und vermessenen Probe der Kristalle ließ keine andere als die in Lösung bei Raumtemperatur vorliegende Diastereomerenverteilung (**4a**):(**4b**) von 86:14 erkennen. Für (**3a,b**) und (**4a,b**) wird deshalb eine asymmetrische Umwandlung zweiter Art im Verlauf der Kristallisation angenommen. Die Konfiguration im Kristall wird dem schwerer löslichen und vermutlich thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**4a**) zugeordnet. Somit erweist sich die Konfiguration der Rutheniumzentren dieser Komplexe als sehr labil.



Schema 40. Darstellung der optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)-chloro-salicylaldiminat-Komplexe (3a,b) und (4a,b). Nur die Diastereomeren (3a) und (4a) mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration sind gezeigt.

Durch Abstraktion des Halogenidliganden in den Neutralkomplexen (3a,b) und (4a,b) mit Silberhexafluorophosphat und nachfolgende Umsetzung mit 4-Methyl- bzw. 2-Methylpyridin, 4-Mepy bzw. 2-Mepy wurden die diastereomeren Substitutionsprodukte $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (5a,b), $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(4\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (6a,b) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(2\text{-Mepy})]\text{PF}_6$, (7) erhalten (Schema 41). Ausgehend vom Gemisch der Diastereomeren (5a,b) und (6a,b) wurden die reinen Isomeren (5a) und (6a) durch asymmetrische Umwandlung zweiter Art im Gefolge ihrer Kristallisation isoliert. Die ^1H -NMR-spektroskopische Verfolgung der Epimerisierung von Verbindung (6a) bei -28 und -35°C verdeutlichte, daß das Diastereomerenverhältnis der Verbindungen (5a,b) und (6a,b) bereits bei der Synthesetemperatur von -30°C einer thermodynamischen Reaktionskontrolle unterliegt. Im Gleichgewicht bei Raumtemperatur überwiegen die Diastereomeren (5a) [82:18, CDCl_3] und (6a) [86:14, CDCl_3]. Die Kristallstrukturanalyse der 4-Mepy-Addukte belegte $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration für die komplexen Kationen von (5a) und (6a). Die relative Konfiguration ist dieselbe wie für (4a). Die Spezifikation der Konfiguration nach Cahn, Ingold und Prelog ist aufgrund einer doppelten Vertauschung der Rangfolge der Liganden innerhalb der Prioritätssequenz ebenfalls gleich.



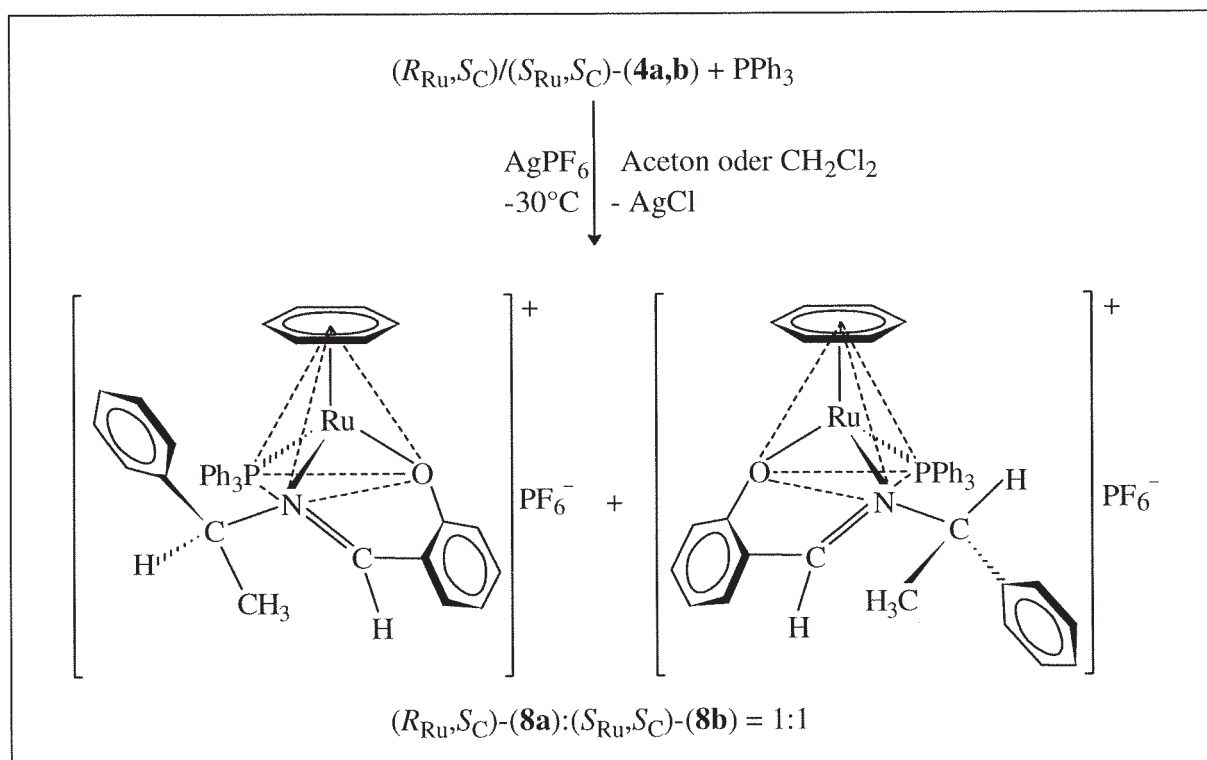
Schema 41. Synthese der kationischen Komplexe **(5a,b)** und **(6a,b)** bzw. **(7)**. Nur die thermodynamisch stabileren Diastereomeren mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration sind gezeigt.

Eine Aussage, ob die Substitution des Chloridliganden unter Retention oder Inversion der Rutheniumkonfiguration erfolgt, wie sie von einer indischen Arbeitsgruppe für die η^6 -*para*-Cymol-Ruthenium(II)-Komplexe **(3a,b)** und **(5a,b)** getroffen wurde [39], ist nicht möglich.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des einkristallin erhaltenen Substitutionsprodukts **(7)** sind bei Raumtemperatur nur die Signale für ein Diastereomer zu erkennen. Beim Abkühlen koaleszieren die Signale bei -47°C . Bei -80°C sind zwei verschiedene Spezies detektierbar, die den Signalen von Atropisomeren zuerkannt wurden. Die Isomerie ist auf die bei tiefen Temperaturen „eingefrorene“ Rotation des 2-Methylpyridinliganden zurückzuführen. Aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten und des CD-Spektrums im Vergleich zu den Gleichgewichtsmischungen von **(5a,b)** und **(6a,b)** wurde **(7)** ebenfalls $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration zugeschrieben.

Die Substitution des Chloridliganden in **(4a,b)** gegen Triphenylphosphan führte zu kationischen, diastereomeren Komplexen des Typs $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, **(8a,b)** mit unterschiedlicher Konfiguration des Rutheniumzentrums (Schema 42). Das Produkt der Substitutionsreaktion wurde bei Temperaturen unterhalb von -30°C iso-

liert, und das ^1H -NMR-Spektrum einer bei -80°C gelösten und bei -50°C vermessenen Probe zeigte eine Diastereomerenverteilung von **(8a)**:**(8b)** = 1:1. Bei Raumtemperatur beträgt die Gleichgewichtsverteilung **(8a)**:**(8b)** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ 93.4:6.6. Damit ist erwiesen, daß die Substitution des Chloridliganden in **(4a,b)** nicht unter Beibehaltung der Rutheniumkonfiguration erfolgt.



Schema 42. Die Substitution der Chloridliganden in Verbindung **(4a,b)** gegen Triphenylphosphan führte zu den diastereomeren Komplexen **(8a)** und **(8b)**.

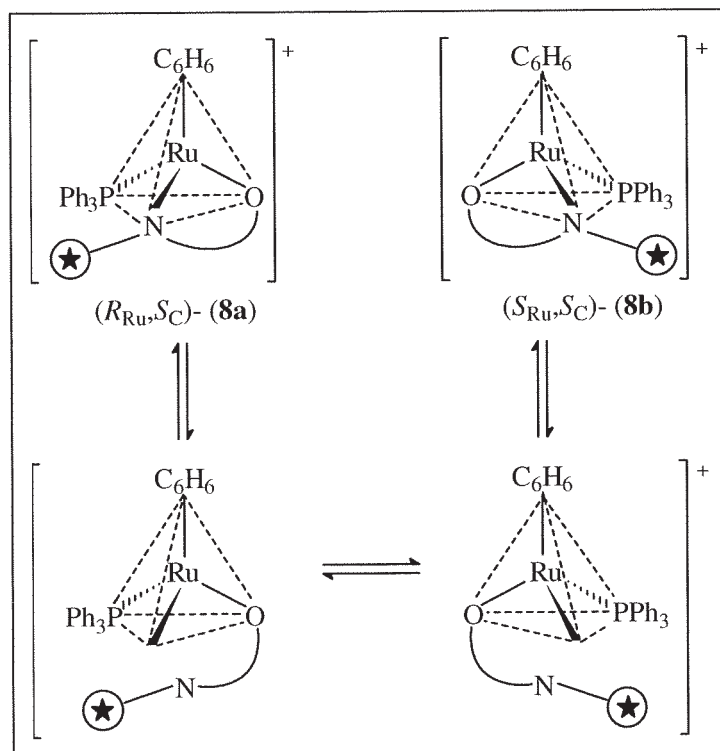
Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der getrennten Diastereomeren **(8a)** und **(8b)** zeigten, daß die Rotation des Triphenylphosphan-Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindungsachse in den Diastereomeren durch Abkühlung unterschiedlich beeinflusst wird. In **(8b)** kann die Triphenylphosphan-Rotation bei -80°C gestoppt werden, während für **(8a)** bei dieser Temperatur nur eine Verbreiterung für die Triphenylphosphan-Signale zu verzeichnen ist. Im thermodynamisch stabileren **(8a)** ist der Triphenylphosphan-Ligand also bis zu weit tieferen Temperaturen als in **(8b)** zur Rotation befähigt.

Die Ansätze zur Darstellung von (**8a,b**) wurden anfangs bei Raumtemperatur aufgearbeitet. Die Kristallisation des Diastereomerenmischungs aus Chloroform/Petrolether bei 5-6°C ergab rote Kristalle mit tetraedrischer Form sowie wenige, rotorange und tafelförmige Kristalle. Die Röntgenstrukturanalyse belegte (R_{Ru}, S_C, M_{PPh_3})-Konfiguration für die tetraedrischen Kristalle von (**8a**) und (R_{Ru}, S_C, P_{PPh_3})-Konfiguration für die tafelförmigen Kristalle von (**8c**). Die Isomeren (**8a**) und (**8c**) besitzen somit unterschiedliche Helizitäten des Triphenylphosphan-Liganden. Wurden die Ansätze bei tiefer Temperatur aufgearbeitet, so konnte das thermodynamisch instabilere Diastereomere (**8b**) durch dessen Schwerlöslichkeit in Chloroform abgetrennt werden. Aus dem Filtrat der Trennung wurden bei 5°C von (**8a**) nur rote, tetraedrische Kristalle erhalten, wenn die Kristallisationsansätze unterhalb von 0°C bereiteten wurden. Lösungen dieser Kristalle in Chloroform waren tagelang bei ca. -25°C haltbar und lieferten nach Kristallisation bei 5°C wieder nur tetraederförmige, rote Kristalle. Wurden jedoch Lösungen der tetraedrischen Kristalle von (**8a**) erwärmt, so bildeten sich nach Kristallisation tafelförmige, rotorange bis rotbraune Kristalle von (**8c**). Literaturbekannt ist, daß chirale Cyclopentadienylkomplexe mit Triphenylphosphan-Liganden nur mit einer, vermutlich der thermodynamisch stabileren Helizität kristallisieren. Somit wurden in dieser Arbeit erstmals Komplexe mit den zwei prinzipiell möglichen, enantiomeren Helizitäten des Triphenylphosphan-Liganden und ansonsten gleicher Struktur isoliert. Alle Versuche, das thermodynamisch stabilere Propellerisomere (**8c**) spektroskopisch vom instabileren Isomeren (**8a**) zu unterscheiden, scheiterten jedoch. Bei der Kristallisationstemperatur von ca. 5°C wurde ¹H-NMR-spektroskopisch die Epimerisierung (**8a**) \rightleftharpoons (**8b**) über die Änderung der Rutheniumkonfiguration nachgewiesen.

Kinetische Messungen lieferten eindeutige Belege für einen Mechanismus der Epimerisierungsreaktion in Chloroform mit einer Chelatringöffnung als geschwindigkeitsbestimmendem Primärschritt (Schema 43). So wird die Epimerisierung durch Zusatz von Triphenylphosphan mit einem bei höheren Konzentrationen an Phosphan auftretenden Sättigungseffekt beschleunigt. Diese Beschleunigung wurde auf eine weitere Zwischenstufe mit einem zweiten Triphenylphosphan-Liganden an der durch die Chelatringöffnung freien Koordinationsstelle zurückgeführt. Der negative Wert der Aktivierungs-

entropie von $\Delta S^\ddagger = - (32 \pm 15)^\circ\text{C}$ in Chloroform ist gleichfalls als Indiz für einen intramolekularen Mechanismus der Epimerisierungsreaktion zu werten. Die unerwartet

hohe Stabilität der Helizität des Triphenylphosphan-Liganden in **(8a)** in Chloroform bei 5°C wird dadurch verständlich, da eine Phosphandissoziation als Primärschritt der Epimerisierung eine zumindest teilweise Inversion der Triphenylphosphan-Helizität im Kristallisationsprodukt erwarten ließe. In $[\text{D}_6]$ Aceton hat ein Zusatz von Triphenylphosphan keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Epimerisierung von **(8b)**.



Schema 43. Reaktionskinetische Befunde belegen einen Reaktionsmechanismus der Epimerisierung von **(8a)** und **(8b)** in Chloroform über Zwischenstufen mit geöffnetem Chelating, $\odot \star = 1$ -Phenylethylrest.

Dies ist möglicherweise ein Hinweis auf einen Mechanismus der Epimerisierung mit Phosphandissoziation und einer schnellen Konfigurationsinversion der chiralen Zwischenstufen in diesem Solvens. Auch eine in Aceton für das Solvens günstiger ausfallende Konkurrenzreaktion mit dem Phosphan um die freie Koordinationsstelle nach der Chelatingöffnung kann nicht ausgeschlossen werden.

Der Triphenylphosphan-Ligand in **(8a)** tauscht in CDCl_3 -Lösung gegen zugesetztes Tri(*p*-tolyl)phosphan aus, wobei die zu **(8a)** und **(8b)** analogen Komplexe $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - und $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ - $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})\{\text{P}(\textit{p}\text{-tolyl})_3\}]\text{PF}_6$, **(9a)** und **(9b)** entstehen. Bei einem fünffachen Überschuß an Tri(*p*-tolyl)phosphan wurde die Reaktion bis zum Gleichgewicht $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch unter zur Epimerisierungsreaktion identischen Bedingungen verfolgt. Der Austausch erfolgte dabei schneller als die Epimerisierung, und der Austauschgrad war mit 94.6% nahezu quantitativ. Zu keinem Zeit-

punkt wurde das Epimerisierungsprodukt (**8b**) beobachtet. Die experimentellen Konzentration-Zeit-Verläufe für alle an der Phosphan-Austauschreaktion beteiligten Spezies wurden auf der Basis von Reaktionsmodellen unter vereinfachenden Annahmen mit dem Kinetik-Programm SIMFIT simuliert. Diese Reaktionsmodelle wurden aus den möglichen Reaktionsmechanismen mit Chelatringöffnung oder Phosphandissoziation als primärem Elementarschritt entwickelt. Dabei war in CDCl_3 die Übereinstimmung der experimentellen mit den berechneten Konzentration-Zeit-Verläufen für das aus einem Mechanismus mit Chelatringöffnung entwickelte Reaktionsmodell weit besser als für das Reaktionsmodell eines Mechanismus mit Phosphandissoziation.

Im Solvens $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ wurde die Austauschreaktion sowohl mit (**8a**) als auch (**8b**) als Edukt und einem äquimolaren Zusatz an Tri(*p*-tolyl)phosphan verfolgt, wobei hier auch das Produkt der Epimerisierung auftrat. Die Simulation der Konzentration-Zeit-Verläufe für die Reaktion mit (**8b**) ergab überraschenderweise eine bessere Übereinstimmung der experimentellen Werte mit den für das Reaktionsmodell eines Mechanismus mit Phosphandissoziation berechneten Werten. Mit den daraus nach beiden Reaktionsmodellen optimierten Geschwindigkeitskonstanten wurden die Konzentration-Zeit-Verläufe für die Reaktion mit (**8a**) als Edukt ohne jegliche Optimierung simuliert. Dabei wurde wiederum eine gute Übereinstimmung der berechneten Kurven mit den experimentellen Konzentration-Zeit-Verläufen für das Reaktionsmodell eines Mechanismus mit Phosphandissoziation beobachtet. Für die Epimerisierung in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ wurde somit ein weiterer Hinweis auf einen Wechsel des Reaktionsmechanismus beim Übergang vom Solvens CDCl_3 zu $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ gefunden.

Die Kristallstrukturen von (**8a**) und (**8c**) legen nahe, daß durch den sterischen Anspruch des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden und des Chelatliganden ein energetisch günstiger, zur Helizitätsinversion führender "two-ring flip" der Phenylringe des Phosphanliganden nicht möglich ist. Nach den experimentellen Ergebnissen erfordert der Prozeß der Helizitätsinversion eine höhere Aktivierungsenergie als die Inversion der Rutheniumkonfiguration über eine Chelatringöffnung. Die Öffnung des Chelatrings durch Lösung der Bindung zwischen Rutheniumatom und Iminstickstoffatom erscheint naheliegender als der Bruch der Bindung mit teilweise ionischem Charakter zwischen Ruthenium-

und Phenolatsauerstoffatom, da die Kristallstrukturen von (**8a**), (**8c**) und (**8d**) sterische Hinderung zwischen dem rotierenden Phosphanliganden und der 1-Phenylethylgruppe erwarten lassen.

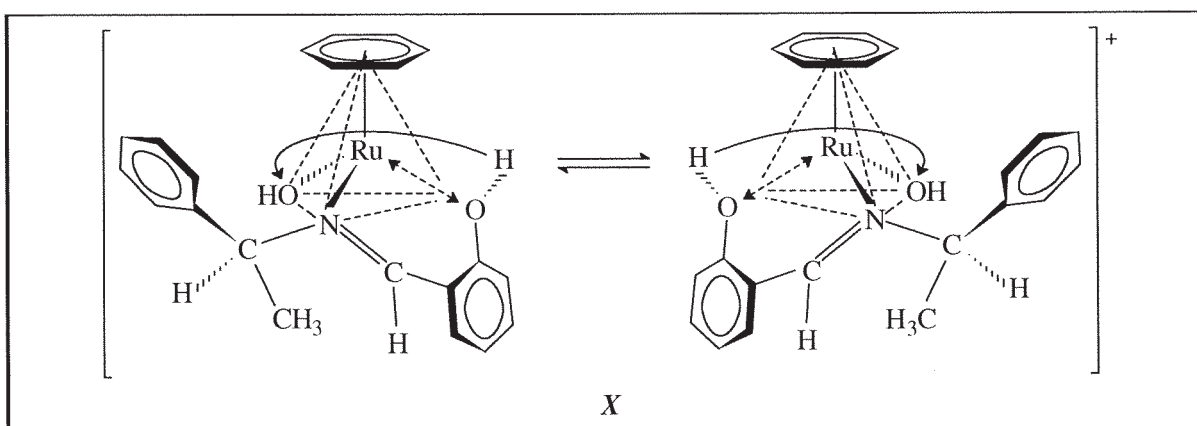
Beim Versuch, Einkristalle des thermodynamisch instabileren Diastereomeren (**8b**) durch Kristallisation aus Dichlormethan bei Temperaturen zwischen -20 und 3°C zu züchten, wurde eine weitere kristalline Modifikation (**8d**) erhalten. In der Kristallstruktur liegt die gleiche, röntgenstrukturanalytisch gesicherte ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, P_{\text{PPh}_3}$)-Konfiguration vor wie in (**8c**). Die Konfiguration und die Konformation des Triphenylphosphan-Liganden in der Kristallstruktur von (**8d**) weichen nur geringfügig von der in (**8c**) ab, und in der Elementarzelle ist ein Moläquivalent Dichlormethan enthalten.

Der zu den Isomeren (**8a**)-(**8d**) ähnliche und optisch inaktive Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{busa})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**11**) mit N-(*tert*-Butyl)salicylaldiminat, **busa** als achiralem Chelatliganden erwies sich als äußerst instabil. NMR-spektroskopische Untersuchungen belegten, daß der Triphenylphosphan-Ligand bereits bei Raumtemperatur kaum zur Rotation befähigt ist. Der Komplex weicht bei Raumtemperatur der sterischen Hinderung zwischen der *tert*-Butylgruppe und den Phenylringen des Phosphanliganden durch Zerfall aus. Die massenspektroskopische Analyse (Feld-Desorption) der Verbindung (**11**) zeigte nur die Peaks für einen dimeren, dikationischen Komplex mit zwei Chelatliganden und zwei Triphenylphosphan-Liganden aber ohne π -gebundenem Benzol. Dieser dimere Komplex war nur unter den Bedingungen der Massenspektroskopie nachzuweisen. Der Zersetzungsprozeß wurde auch aus den NMR-Spektren von (**11**) offenkundig. Nach kurzer Zeit in Lösung war durch die Abspaltung des $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Liganden freies Benzol nachzuweisen. Damit wurde indirekt bestätigt, daß die freie Drehbarkeit des Triphenylphosphan-Liganden um die Phosphor-Ruthenium-Bindungsachse die relative thermodynamische Stabilität der Diastereomeren (**8a**) und (**8b**) entscheidend beeinflußt.

Für die Abstraktion des Halogenidliganden in (**3a**) und (**4a**) in Aceton wurde angenommen, daß die Reaktion über intermediäre Solvatkomplexe mit einem koordinierten Acetonmolekül verläuft. Überraschenderweise wurde bei Versuchen, diese Interme-

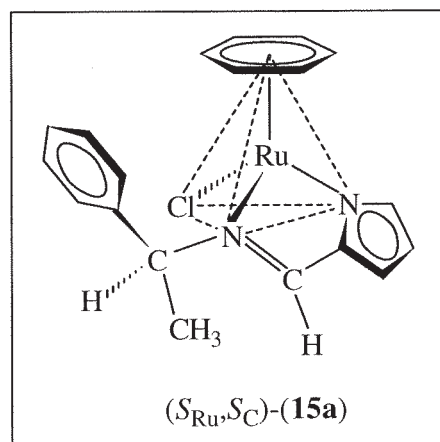
diat zu isolieren, der dimere, über die Sauerstoffatome der Chelatliganden verbrückte Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})]_2(\text{PF}_6)_2 \cdot 2\text{CO}(\text{CH}_3)_2$, (**12**) erhalten. Dessen Kristallstruktur wurde durch eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung aufgeklärt. Die beiden stereogenen Rutheniumzentren weisen unterschiedliche Konfiguration auf, so daß der Komplex eine quasi-meso-Form mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}, S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration darstellt.

Wurde dagegen nach der Halogenid-Abstraktion in Aceton Wasser als σ -Donorligand angeboten, so entstand der Aqua-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pesa})(\text{H}_2\text{O})]\text{PF}_6$, (**13**). Aufgrund der Schwerlöslichkeit des dimeren Komplexes (**12**) konnte die Verbindung (**13**) nur „verunreinigt“ mit demselben isoliert werden. Insgesamt drei Austauschprozesse wurden an diesem Komplex durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bei tiefen Temperaturen in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ nachgewiesen. Bei Abkühlung wird zunächst der Protonenaustausch mit dem im Solvens enthaltenen Restwasser „eingefroren“. Bei etwas tieferer Temperatur wurde die schnelle, über einen Ligandenaustausch mit freiem Wasser vermittelte Konfigurationsänderung der stereogenen Rutheniumzentren unterbunden. Der Prozeß mit der geringsten Aktivierungsenergie scheint ein intramolekularer Protonenaustausch des Wasserliganden mit der Phenolatfunktion zu sein, da bei -90°C neben den beiden diastereomeren Aqua-Komplexen mit unterschiedlicher Rutheniumkonfiguration eine dritte Spezies **X** identifiziert werden konnte. In Schema 44 ist deren postulierte, vermutlich dynamische Struktur dargelegt.



Schema 44. Bei sehr tiefen Temperaturen kann im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Aqua-Komplexes (**13**) eine dritte Spezies **X** mit vermutlich dynamischer Struktur und einem nur schwach gebundenen, protonierten Sauerstoff-Donoratom des Chelatliganden detektiert werden.

Durch Umsetzung von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$, (**2**) mit (*S*)-2-N-(1-Phenylethyl)pyridin-carbaldimin, **pepyra** bzw. mit Natrium-(*S*)-2-N-(1-Phenylethyl)pyrrolcarbaldiminat, **Napepy** wurden die diastereomeren Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepyra})\text{-Cl}]\text{PF}_6$, (**14a,b**) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepy})\text{Cl}]$, (**15a**) mit chiralen N,N-Chelatliganden synthetisiert. Der Komplex ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**15a**) wurde durch Ausnutzung einer asymmetrischen Umwandlung zweiter Art unter den Bedingungen der Kristallisation diastereomerenrein isoliert. Die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Kristallstruktur hat eine zu den Isomeren (**3a**)-(**8a**) analoge, relative Konfiguration des Rutheniumzentrums zum Ergebnis (Schema 45). Durch die Messung der Epimerisierungskinetik bei 27°C wurde eine erheblich größere Stabilität der Rutheniumkonfiguration in (**15a,b**) im Vergleich zu den strukturell ähnlichen Komplexen (**3a,b**) und (**4a,b**) offenkundig. Diese größere Stabilität wird weniger der Verkleinerung des Chelattrings auf fünf Glieder als dem Austausch des Phenolatsauerstoff-Donoratoms gegen ein Pyrrolatstickstoff-Donoratom zugeschrieben.

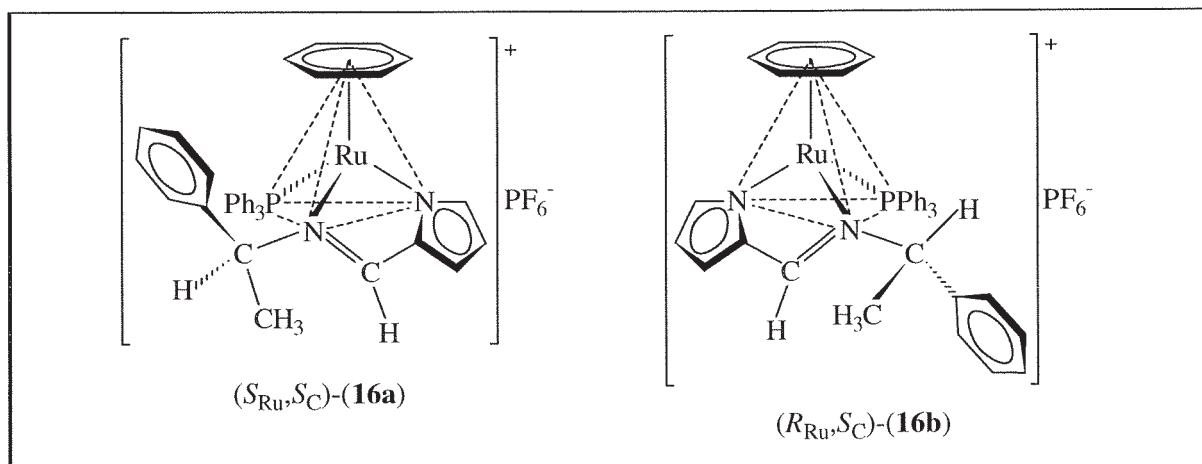


Schema 45. Ein neuer, optisch aktiver η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplex (**15a**).

Die Substitution des Halogenidliganden in (**15a**) gegen Triphenylphosphan mit Hilfe von Ammoniumhexafluorophosphat in Methanol/Wasser bei -14°C führte zu den diastereomeren Komplexen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{pepy})(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$, (**16a,b**) mit einer Isomerenverteilung von 1:1 (Schema 46). Die bei variabler Temperatur gemessenen ^1H -NMR-Spektren einer bei tiefer Temperatur in $[\text{D}_4]$ Methanol gelösten Probe von (**15a**) legen die durch Dissoziation des Chloridliganden erfolgende Bildung von intermediären, konfigurationslabilen Solvatkomplexen nahe. Die Substitution des Halogenidliganden in (**15a**) verläuft also wie bei (**4a**) nicht unter Beibehaltung der Rutheniumkonfiguration. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der getrennten, konfigurationsstabilen Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) zeigten sich die gleichen Unterschiede hinsichtlich der Drehbarkeit des Triphenylphosphan-Liganden, wie bereits für die strukturell ähnli-

5 Zusammenfassung

chen diastereomeren Komplexe (**8a**) und (**8b**) beschrieben. So sind für (**16b**) bei Raumtemperatur nur stark verbreiterte Signale für den Triphenylphosphan-Liganden zu verzeichnen. Bei -80°C ist die Triphenylphosphan-Rotation „eingefroren“, und die drei Phenylringe sind einzeln unterscheidbar.



Schema 46. Die Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) sind in Lösung bei Raumtemperatur konfigurationsstabil und entstehen bei der Synthese im Verhältnis von 1:1.

Bei (**16a**) kann die Phosphanrotation durch Abkühlen nicht vollständig gestoppt werden. Eine Erklärung für die unterschiedliche Triphenylphosphan-Drehbarkeit lieferten die Kristallstrukturen von (**16a**) und (**16b**). Die Konformation der 1-Phenylethylgruppe bezüglich einer Drehung um die Bindungsachse zwischen dem Iminstickstoffatom und dem stereogenen Kohlenstoffatom ist in beiden Diastereomeren bestimmt durch eine Ausrichtung des am wenigsten raumerfüllenden Substituenten, des Methin-Wasserstoffatoms, auf den sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphan-Liganden hin. Damit erfolgt in (**16b**) zwangsläufig eine Störung der Drehbarkeit des Phosphanliganden durch die sterische Hinderung zwischen den Phenylringen desselben und dem Phenylsubstituenten der 1-Phenylethylgruppe.

Die Epimerisierung von (**16b**) bei 85°C in $[\text{D}_3]$ Nitromethan führt zu einem Gleichgewichtsverhältnis der Diastereomeren (**16a**):(**16b**) von 93.5:6.5, das nahezu identisch ist mit dem für (**8a,b**) in $[\text{D}_6]$ Aceton. Auch bei den Diastereomeren (**16a**) und (**16b**) wird somit deren relative thermodynamische Stabilität durch die sterische Wechselwirkung zwischen der 1-Phenylethylgruppe des Chelatliganden und dem einzähnigen Triphenylphosphan-Liganden bestimmt.

Ähnliche, aber weniger stark ausgeprägte Wechselwirkungen zwischen der 1-Phenylethylgruppe und den einzähnigen Liganden legen auch die Kristallstrukturen der thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**4a**)-(**6a**) nahe. Eine Konsequenz der bei den Isomeren (**3a**)-(**6a**), (**7**), (**8a**) und (**16a**) im Festkörper vorliegenden und wohl auch in Lösung bevorzugten Konformation der 1-Phenylethylgruppe ist die flächenorientierte Anordnung des Phenylsubstituenten im Hinblick auf den aromatischen Liganden. In den Strukturen der thermodynamisch stabileren Diastereomeren (**3a**)-(**6a**), (**7**), (**8a**) und (**16a**) ist damit eine stabilisierende σ - π -Wechselwirkung (Kante auf Fläche-Wechselwirkung aromatischer Ringe) möglich, die bereits vor mehr als zehn Jahren an metallorganischen Komplexen erkannt und mit dem Synonym „ β -Phenyleffekt“ benannt wurde. Ein Indiz für diese Wechselwirkungen auch in Lösung sind die Verschiebungen der $^1\text{H-NMR}$ -Signale für die Protonen der η^6 -Arenliganden zu hohem Feld im Vergleich zu den weniger stabilen Isomeren. Sie werden durch die magnetische Anisotropie des Phenylsubstituenten des 1-Phenylethylrestes verursacht. Aufgrund der bevorzugten Ausrichtung des Methinprotons der 1-Phenylethylgruppe in Richtung auf den einzähnigen Liganden in (**3b**)-(**6b**), (**8b**) und (**16b**) ist eine solche stabilisierende Wechselwirkung bei den thermodynamisch instabileren Diastereomeren nicht möglich.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden die Rutheniumkomplexe (**4a**)-(**6a**), (**7**), (**8a**), (**15a**) und (**16a**) bzw. (**16b**) hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysatoren für die asymmetrische Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan untersucht. Die Komplexe katalysieren die Reaktion mit zum Teil hoher Chemo- und Stereoselektivität unter Bildung von silyliertem 1-Phenylethylsiloxan bei meist milden Bedingungen. Nur in zwei Fällen wurde silyliertes Enol in signifikanten Mengen nachgewiesen. Die erzielten Enantioselektivitäten sind in allen Fällen gering. Allein der Neutralkomplex (**15a**) katalysiert die Reaktion mit mehr als 10% Enantiomerenüberschuß. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Konfigurationsstabilität der stereogenen Rutheniumzentren und der Chemo- bzw. Stereoselektivität ist nicht zu erkennen. Die Stereoselektivität wird in erster Linie dem chiralen Chelatliganden und weniger der Rutheniumkonfiguration der eingesetzten Komplexe zugeschrieben, da mit nur einer Ausnahme (*S*)-1-Phenylethylsiloxan in geringem Enantiomerenüberschuß gebildet wird.

6 Anhang

I Fehlerrechnung

Mit den Datenpaaren aus den nach Gleichung (I), Kapitel 2.4.1.3 errechneten Werten für $\ln Z$ und den Zeiten t wurden mit einem selbsterstellten Rechenprogramm durch lineare Regression die Geschwindigkeitskonstanten k bestimmt. Das Programm ermittelt die Standardabweichung σ_y der y -Werte ($\ln Z$) nach folgender Formel:

$$\sigma_y = \frac{\sum_{i=1}^n [(y_{fit})_i - (y_{exp})_i]}{n - 2}, \quad n = \text{Anzahl der Wertepaare.}$$

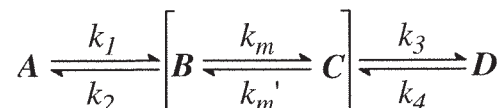
Die Korrelationskoeffizienten r wurden durch das Graphikprogramm TECHPLOT errechnet. Die Standardabweichungen der Geschwindigkeitskonstanten k wurden mit den Zeiten $t(x_i)$ nach folgender Formel bestimmt:

$$\sigma_k = \sqrt{\frac{n}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2\right)}} \times \sigma_y$$

Die Fehler der Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$, der Gleichgewichtskonstanten K_T ($\Delta[A]_\infty$ bzw. $\Delta[B]_\infty = \pm 0.1\%$) und der Konzentrationen c ($\Delta m = 0.1 \text{ mg}$, ΔV abhängig von Pipetenvolumina) wurden durch totale Differenzierung der Bestimmungsgleichungen (II) und (III), Kapitel 2.4.1.3 ermittelt. Die Bestimmung des Fehlers für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_T^\ddagger erfolgte nach folgender Gleichung [95c], die ebenfalls das totale Differential der Bestimmungsgleichung (IV), Kapitel 2.4.1.3 darstellt:

$$\Delta \Delta G_T^\ddagger = \Delta G_T^\ddagger \times \frac{\left\{ \left[\frac{\Delta T}{T} \left(\ln \frac{k_B T}{hk} + 1 \right) \right]^2 + \left(\frac{\Delta k}{k} \right)^2 \right\}^{1/2}}{\left(\ln \frac{k_B T}{hk} \right)}$$

II Ableitung des integralen Zeitgesetzes für einen Mechanismus B) mit Chelatringöffnung



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \quad (I)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] + (k_m' - k_m)[C] \quad (II)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_m[B] - (k_m' + k_3)[C] + k_4[D] \quad (III)$$

aus $\frac{d[C]}{dt} = 0$ folgt ("steady state"-Näherung für Zwischenstufe C):

$$[C] = \frac{k_m[B] + k_4[D]}{k_m' + k_3} \quad (IV)$$

(IV) in (II)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - \left(k_2 - \frac{k_m(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} \right) [B] + \frac{k_4(k_m' - k_3)}{k_m' + k_3} [D] \quad (V)$$

aus (V) folgt mit $\frac{d[B]}{dt} = 0$ ("steady state"-Näherung für Zwischenstufe B) und der Näherung $[D] \cong [A_0] - [A]$:

$$[B] = \frac{k_1[A] + \frac{k_4(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} ([A_0] - [A])}{k_2 - \frac{k_m(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3}} \quad (VI)$$

mit (VI) in (I) erhält man:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - \frac{k_1 k_2 [A] + \frac{k_2 k_4 (k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} ([A_0] - [A])}{k_2 - \frac{k_m (k_m' - k_m)}{k_m' + k_3}} \quad (\text{VII})$$

Bildung des Hauptnenners und Trennung nach $[A]$ und $[A_0]$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left\{ \frac{(k_2 k_4 - k_1 k_m)(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} \right\} [A] - \left\{ \frac{k_2 k_4 (k_m' - k_m)}{k_2 - \frac{k_m (k_m' - k_m)}{k_m' + k_3}} \right\} [A_0] \quad (\text{VIII})$$

im Gleichgewicht ist $\frac{d[A]}{dt} = 0$ und deshalb $[A] = [A_\infty]$, womit aus (VIII) folgt:

$$[A_0] = [A_\infty] \left\{ \frac{(k_2 k_4 - k_1 k_m)(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} \right\} \left\{ \frac{k_2 - \frac{k_m (k_m' - k_m)}{k_m' + k_3}}{k_2 k_4 (k_m' - k_m)} \right\} \quad (\text{IX})$$

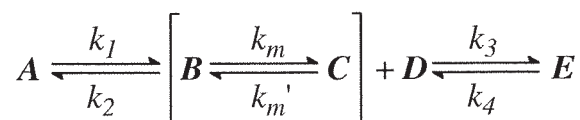
mit (IX) in (VIII) folgt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left\{ \frac{(k_2 k_4 - k_1 k_m)(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} \right\} ([A] - [A_\infty]) \quad (\text{X})$$

durch Integration erhält man:

$$\ln \frac{[A_0] - [A_\infty]}{[A] - [A_\infty]} = \left\{ \frac{(k_2 k_4 - k_1 k_m)(k_m' - k_m)}{k_m' + k_3} \right\} t = kt \quad (\text{XI})$$

III Ableitung des integralen Zeitgesetzes für einen Mechanismus D) mit Phosphandissoziation



$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - k_2[B][D] \quad (I)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - (k_2[D] + k_m)[B] + k_m'[C] \quad (II)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_m[B] - (k_m' + k_3[D])[C] + k_4[E] \quad (III)$$

aus $\frac{d[C]}{dt} = 0$ folgt ("steady state"-Näherung für Zwischenstufe C):

$$[C] = \frac{k_m[B] + k_4[E]}{k_m' + k_3[D]} \quad (IV)$$

(IV) in (II)

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - \left(k_2[D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3[D]} \right) [B] + \frac{k_m' k_4}{k_m' + k_3[D]} [E] \quad (V)$$

aus (V) folgt mit $\frac{d[B]}{dt} = 0$ ("steady state"-Näherung für Zwischenstufe B) und der

Näherung $[E] \cong [A_0] - [A]$:

$$[B] = \frac{k_1[A] + \frac{k_m' k_4}{k_m' + k_3[D]} ([A_0] - [A])}{k_2[D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3[D]}} \quad (VI)$$

mit (VI) in (I) erhält man:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] - \frac{\left\{ k_1 k_2 [A] + \frac{k_m' k_2 k_4}{k_m' + k_3 [D]} ([A_0] - [A]) \right\} [D]}{k_2 [D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}} \quad (VII)$$

Bildung des Hauptnenners und Trennung nach $[A]$ und $[A_0]$:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{\left\{ k_1 k_m - \frac{k_1 k_m k_m' - k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]} \right\} [A] - \frac{k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]} [A_0]}{k_2 [D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}} \quad (VIII)$$

im Gleichgewicht ist $-\frac{d[A]}{dt} = 0$ und deshalb $[A] = [A_\infty]$, womit aus (VIII) folgt:

$$[A_0] = [A_\infty] \frac{\left\{ k_1 k_m - \frac{k_1 k_m k_m' - k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]} \right\}}{\frac{k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]}} \quad (IX)$$

mit (IX) in (VIII) folgt:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left\{ \frac{k_1 k_m - \frac{k_1 k_m k_m' - k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]}}{k_2 [D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}} \right\} ([A] - [A_\infty]) \quad (X)$$

durch Integration erhält man:

$$\ln \frac{[A_0] - [A_\infty]}{[A] - [A_\infty]} = \left\{ \frac{k_1 k_m - \frac{k_1 k_m k_m' - k_2 k_4 k_m' [D]}{k_m' + k_3 [D]}}{k_2 [D] + k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}} \right\} t = kt \quad (XI)$$

Multiplikation des Nenners und des Zählers mit $k_m' + k_3 [D]$ und Kürzen durch $[D]$:

$$k = \frac{(k_1 k_3 k_m - k_2 k_4 k_m')}{(k_2 k_m' + k_3 k_m) + k_2 k_3 [D]} \quad (XII)$$

d. h. für diesen allgemeinen Fall bewirkt eine Erhöhung von $[D]$ eine Erniedrigung von k und damit eine Verlangsamung der Reaktion.

Umformung von k in (XI):

$$k = \left\{ \frac{k_1 k_m - (k_1 k_m - k_2 k_4 [D]) \frac{k_m'}{k_m' + k_3 [D]}}{k_2 [D] + k_m \left(1 - \frac{k_m'}{k_m' + k_3 [D]} \right)} \right\} \quad (XIII)$$

wenn $k_2 [D] \ll k_m$, d. h. für den Extremfall, daß die Rückreaktion zum Edukt A sehr viel langsamer ist als die Epimerisierung der chiralen Zwischenstufe B , und wenn k_1 etwa dieselbe Größenordnung aufweist wie k_4 dann gilt:

$$k_2 k_4 [D] \ll k_1 k_m$$

und daraus folgt näherungsweise:

$$k \cong \frac{k_1 k_m - \frac{k_1 k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}}{k_m - \frac{k_m k_m'}{k_m' + k_3 [D]}} = k_1$$

d. h. für diesen Fall wirkt sich eine Erhöhung von $[D]$ nicht auf die Geschwindigkeit der Reaktion aus.

Wenn dagegen gilt $k_3 [D] \ll k_m'$, d. h. für den Extremfall, daß die Rückreaktion zum Edukt E sehr viel langsamer ist als die Epimerisierung der chiralen Zwischenstufe C , und wenn k_1 etwa dieselbe Größenordnung aufweist wie k_4 dann gilt:

$$\frac{k_m'}{k_m' + k_3 [D]} \cong 1$$

und aus (XIII) folgt:

$$k \cong k_4$$

Auch für diesen Fall wirkt sich eine Erhöhung von $[D]$ nicht auf die Gesamtgeschwindigkeit der Reaktion aus.

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Werner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **44**, (1911), 1887.
- [2] V. Joshi, P. G. Ghosh, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, (1989), 5604; T. G. Braga, A. C. Wahl, *J. Phys. Chem.* **89**, (1985), 5822; N. J. Turro, J. K. Barton, D. E. Tomalia, *Acc. Chem. Res.* **24**, (1991), 322; J. P. Rehmann, J. K. Barton, *Biochem.* **29**, (1990), 1701.
- [3] C. J. Hawkins, "Absolute Configuration of Metal Complexes", Wiley-Interscience, (1971), New York. Siehe auch: E. J. Corey, J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, (1959), 2620; Y. Saito, *Top. Stereochem.* **10**, (1978), 95.
- [4] E. O. Fischer, W. Pfab, *Z. Naturforsch.* **7b**, (1952), 632; G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, (1952), 2125; G. Wilkinson, *J. Organomet. Chem.* **100**, (1975), 273.
- [5] E. O. Fischer, R. Böttcher, *Chem. Ber.* **89**, (1956), 2397; R. G. Gastinger, K. J. Klabunde, *Trans. Met. Chem.* **4**, (1979), 1.
- [6] a) Ch. Elschenbroich, A. Salzer, „Organometallchemie“, Teubner, (1990), Stuttgart, Kapitel 15.4, 366-430; b) *ibid.*, Kapitel 12, 226-233.
- [7] M. Bochmann, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **43**, (1995), 134.
- [8] G. B. Kauffman, *Coord. Chem. Rev.* **12**, (1974), 105.
- [9] H. Brunner, *Angew. Chem.* **81**, (1969), 395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8**, (1969), 382.
- [10] H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **12**, (1979), 250; *Top. Curr. Chem.* **56**, (1975), 67.
- [11] H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **18**, (1980), 151.
- [12] G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **87**, (1987), 761.
- [13] C. Lecomte, Y. Dusausoy, J. Protas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **73**, (1974), 67.
- [14] K. Stanley, M. C. Baird, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, (1975), 6599.
- [15] R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Experientia* **12**, (1956), 81; R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, *Angew. Chem.* **78**, (1966), 413; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5**, (1966), 385.

- [16] H. Brunner, E. Schmidt, *J. Organomet. Chem.* **36**, (1972), C18; G. M. Reisner, I. Bernal, H. Brunner, M. Muschiol, *Inorg. Chem.* **17**, (1978), 783.
- [17] E. Cesarotti, M. Angoletta, N. P. C. Walker, M. B. Hursthouse, R. Vefghi, P. A. Schofield, C. White, *J. Organomet. Chem.* **286**, (1985), 343; F. Morandini, G. Consiglio, G. Ciani, A. Sironi, *Inorg. Chim. Acta* **82**, (1984), L27; F. Morandini, G. Consiglio, V. Lucchini, *Organometallics* **4**, (1985), 1202.
- [18] G. Consiglio, F. Morandini, *J. Organomet. Chem.* **310**, (1986), C66.
- [19] a) H. R. Christen, F. Vögtle, „Organische Chemie - Von den Grundlagen zur Forschung“, Bd. I, Salle/Sauerländer, (1988), Frankfurt a. M., 260; b) *ibid.*, 443-470.
- [20] J. Halpern, *Pure Appl. Chem.* **55**, (1983), 99; H. B. Kagan, D. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, (1972), 6429; P. Pino, G. Consiglio, C. Botteghi, H. Salomon, *Adv. Chem. Ser.* **132**, (1974), 295.
- [21] H. Brunner, G. Agrifoglio, *Monatsh. Chem.* **III**, (1980), 275; H. Brunner, *J. Organomet. Chem.* **370**, (1989), Introduction.
- [22] K. Blackburn, S. G. Davies, M. Whittaker, in I. Bernal (Ed.), „Chemical Bonds - Better Ways to Make Them and Break Them“, Elsevier, N.Y., (1989), 143.
- [23] G. S. Bodner, A. J. Patton, D. E. Smith, S. Gergiou, W. Tam, W.-K. Wong, C. E. Strouse, J. A. Gladysz, *Organometallics* **6**, (1987), 1954 und dort zitierte Referenzen.
- [24] H. Brunner, *Angew. Chem.* **103**, (1991), A-310.
- [25] a) J. Crosby, in A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby (Eds.), „Chirality in Industry“, (1994), 1-66; b) C. Giordano, M. Villa, S. Panossian; S. Akutagawa; P. Stutte, *ibid.*, 303-312; 313-323; 325-339; 341-348.
- [26] T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **52**, (1987), 3174; T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **31**, (1990), 7189.
- [27] K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, R. Noyori, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989), 1208; H. Takaya, T. Ohta, K. Mashima, R. Noyori, *Pure Appl. Chem.* **62**, (1990), 1135; K. Mashima, Y. Matsumura, K. Kusano, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishisaki, H. Takaya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1991), 610; K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, S. Akutagawa, H. Takaya, *J. Org. Chem.* **59**, (1994), 3064.
- [28] K. Nozaki, M. Yoshida, H. Takaya, *J. Organomet. Chem.* **473**, (1994), 253.

- [29] K. T. Wan, M. E. Davies, *Nature* **370**, (1994), 449.
- [30] G. Meister, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **453**, (1993), 249.
- [31] O. Lavastre, P. H. Dixneuf, A. Pacreau, J. P. Vairon, *Organometallics* **13**, (1994), 2500.
- [32] R. D. Brost, G. C. Bruce, S. L. Grundy, S. R. Stobart, *Inorg. Chem.* **32**, (1993), 5195.
- [33] D. Pilette, S. Moreau, H. L. Bozec, P. H. Dixneuf, J. F. Corrigan, A. J. Carty, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1994), 409; B. Seiller, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *J. Chem. Soc., Chem., Commun.*, (1994), 493.
- [34] F. Hapiot, F. Agbossou, A. Mortreux, *Tetrahedron: Asymmetry* **5**, (1994), 515; P. Krasik, H. Alper, *Tetrahedron* **50**, (1994), 4347.
- [35] a) H. Brunner, R. G. Gastinger, *J. Organomet. Chem.* **145**, (1978), 365; b) J. D. Korp, I. Bernal, *Inorg. Chem.* **20**, (1981), 4065.
- [36] P. Pertici, E. Pitzalis, F. Marchetti, C. Rosini, P. Salvadori, M. A. Bennett, *J. Organomet. Chem.* **466**, (1994), 221.
- [37] D. F. Dersnah, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **127**, (1977), C55.
- [38] a) W. S. Sheldrick, S. Heeb, *Inorg. Chim. Acta* **168**, (1990), 93; b) R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem. Ber.* **123**, (1990), 767; c) D. Carmona, A. Mendoza, F. J. Lahoz, L. A. Oro, M. P. Lamata, E. S. Jose, *J. Organomet. Chem.* **296**, (1990), C17.
- [39] a) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Organomet. Chem.* **417**, (1991), C59; b) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1992), 1627; c) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **32**, (1993), 3851.
- [40] H. Brunner, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **74**, (1974), 423; H. Brunner, W. A. Herrmann, *Chem. Ber.* **105**, (1972), 3600; W. A. Herrmann, Dissertation, Universität Regensburg, 1973.
- [41] I. Bernal, S. I. Laplaca, J. Korp, H. Brunner, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **17**, (1978), 382.
- [42] I. Bernal, G. M. Reisner, H. Brunner, G. Riepl, *Inorg. Chim. Acta* **103**, (1985), 179; H. Brunner, G. Riepl, R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **253**, (1983), 93; G. Riepl, Dissertation, Universität Regensburg, 1983.
- [43] P. Beier, Dissertation, Universität Regensburg, 1984.
- [44] H. L. Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv. Organomet. Chem.* **29**, (1989), 163.

- [45] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Inorg. Chem.* **34**, (1995), im Druck.
- [46] C. K. Chou, D. L. Miles, R. Bau, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, (1978), 7271.
- [47] P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **89**, (1977), 551; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16**, (1977), 536.
- [48] M. A. Dewey, D. A. Knight, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Z. Naturforsch.* **47b**, (1992), 1175.
- [49] H. Brunner, M. Lappus, *Angew. Chem.* **84**, (1972), 955; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **11**, (1972), 923; N. J. Martinez, A. Davison, *J. Organomet. Chem.* **74**, (1974), C17; T. C. Flood, K. D. Campbell, H. H. Downs, S. Nakanishi, *Organometallics* **2**, (1983), 1590; H. Brunner, B. Hammer, I. Bernal, M. Draux, *Organometallics* **2**, (1983), 1595; J. Besancon, J. Tirouflet, B. Trimaille, Y. Dusausoy, *J. Organomet. Chem.* **314**, (1986), C12; J. H. Merrifield, J. M. Fernandez, W. E. Buhro, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **23**, (1984), 4022.
- [50] Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg. Chem.* **20**, (1981), 457; M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **27**, (1988), 1358.
- [51] M. Jahnke, Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1994.
- [52] M. H. Wang, U. Englert, U. Kölle, *J. Organomet. Chem.* **453**, (1993), 127.
- [53] H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Angew. Chem.* **106**, (1994), 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994), 866.
- [54] G. Winkhaus, H. Singer, M. Kricke, *Z. Naturforsch.* **21b**, (1966), 1109; G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **7**, (1967), 487.
- [55] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **21**, (1982), 75.
- [56] M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1974), 233.
- [57] R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **35**, (1972), C43; R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **50**, (1972), 3063.
- [58] T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **208**, (1981), 369.
- [59] a) D. R. Robertson, I. W. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **202**, (1980), 309; b) M. A. Bennett, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.* **43**, (1972), C41.

- [60] H. Werner, R. Werner, *Chem. Ber.* **115**, (1982), 3766.
- [61] M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, A. K. Smith, P. A. Tucker, *Inorg. Chem.* **19**, (1980), 1014.
- [62] F. B. McCormick, W. N. Cleason, *Acta Crystallogr.* **C44**, (1988), 603.
- [63] F. B. McCormick, D. D. Cox, W. B. Gleason, *Organometallics* **12**, (1993), 610.
- [64] M. A. Bennett, T. W. Matheson, G. B. Robertson, W. L. Steffen, T. W. Turney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1979), 32.
- [65] O. H. Bailey, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **24**, (1985), 2582.
- [66] A. P. Terentev, V. M. Potapov, *Zh. Obsch. Khim.* **28**, (1958), 1161; H. E. Smith, S. C. Cook, M. E. Warren, *J. Org. Chem.* **29**, (1964), 2265.
- [67] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron. Lett.*, (1966), 5239; *Tetrahedron* **24**, (1968), 3655; R. Noyori, H. Takaya, Y. Nakanishi, H. Nozaki, *Can. J. Chem.* **47**, (1969), 1242.
- [68] Dissertation H. Fisch, Universität Regensburg, 1987; siehe auch: M. D. Broadhurst, D. J. Cram, D. A. Jaeger, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, (1979), 717.
- [69] M. Calligaris, L. Randaccio, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon Press, Oxford, (1987), 715.
- [70] T. Aratani, *Pure Appl. Chem.* **57**, (1985), 1839.
- [71] A. Togni, L. Venanzi, *Angew. Chem.* **106**, (1994), 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994), 497.
- [72] a) H. Brunner, *Angew. Chem.* **95**, (1983), 921; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22**, (1983), 897; b) H. Brunner, G. Agrifolio, I. Bernal, M. W. Creswick, *Angew. Chem.* **92**, (1980), 645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, (1980), 641; H. Brunner, G. Agrifolio, *J. Organomet. Chem.* **195**, (1980), 63; H. Brunner, G. Agrifolio, R. Benn, A. Rufinska, *J. Organomet. Chem.* **217**, (1981), 365.
- [73] H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem.* **94**, (1982), 369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21**, (1982), 377; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 769.
- [74] a) H. Günther, „NMR-Spektroskopie“, Thieme, Stuttgart, (1992), 142-154; b) *ibid.*, 65-67; c) *ibid.*, 355-361; d) *ibid.*, 421-422, e) *ibid.* 211-216, 455-456.
- [75] Betriebsanweisung für die Forschung, Lehrstuhl Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, 1993.

- [76] K. Mislow, „Einführung in die Stereochemie“, VCH, Weinheim, (1967), 113.
- [77] a) M. Charton, I. Motoc, *Top. Curr. Chem.* **114**, (1983), 1; b) N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, (1977), 8127; N. L. Allinger, D. Y. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, (1976), 6798; N. L. Allinger, *Adv. Phys. Org. Chem.* **13**, (1976), 1.
- [78] P. L. Huyskens, W. A. P. Luck, T. Zeegers-Huyskens (Eds.), „Intermolecular Forces - an Introduction to Modern Methods and Results“, Springer, Berlin, (1991), 458; J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **9**, (1980), 91; R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 5063.
- [79] Sheldrick, G. M., SHELXTL PLUS, A Program for Crystal Structure Determination, Release 4.11/V; Siemens Analytical X-Ray Instruments; Madison, WI, 1990.
- [80] H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* **112**, (1979), 2528; H. Brunner, I. Bauer, R. Lukas, *Z. Naturforsch.* **B34**, (1979), 1418.
- [81] H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.* **19**, (1980), 891.
- [82] C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, (1990), 5525; C. A. Hunter, J. Singh, J. M. Thornton, *J. Mol. Biol.* **218**, (1991), 837.
- [83] D. Armspach, P. R. Ashton, C. P. Moore, N. Spencer, J. F. Stoddart, T. J. Wear, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **105**, (1993), 944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, (1994), 854.
- [84] W. Beck, K. Z. Schloter, *Z. Naturforsch.* **33b**, (1978), 1214.
- [85] B. M. Mattson, W. A. G. Graham, *Inorg. Chem.* **20**, (1982), 3186.
- [86] S. G. Davies, F. Scott, *J. Organomet. Chem.* **188**, (1980), C41.
- [87] T. J. Wilczewski, *J. Organomet. Chem.* **222**, (1982), C1; R. J. Haines, A. L. DuPreez, *J. Organomet. Chem.* **84**, (1975), 357.
- [88] R. Huisgen, in „Methoden der Organischen Chemie“ (Houben-Weyl), Band III/1, Thieme, Stuttgart, (1955), 99-162.
- [89] K. Fisch, Dissertation, Universität Regensburg, 1991.
- [90] H. Eyring, *Chem. Rev.* **17**, (1935), 65; S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, „The Theory of Rate Processes“, McGraw-Hill, New York, (1941).
- [91] a) H. Friebolin, „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“, VCH, Weinheim, (1992), 259-260, 273-284; b) *ibid.*, 293-294; c) *ibid.*, 35, 131; d) *ibid.*, 291-292; e) *ibid.*, 151, 161.

- [92] M. Oki, "Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry", VCH, Deerfield Beach/Weinheim, (1985), 3-11.
- [93] H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß, R. Mecke, *Spectrochim. Acta* **22**, (1966), 623; H. Friebolin, H. G. Schmid, S. Kabuß, W. Faißt, *Org. Magn. Resonance* **1**, (1969), 147.
- [94] A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin, A. Mannschreck, *J. Mol. Spectry.* **31**, (1969), 14.
- [95] a) J. Sandström, "Dynamic NMR Spectroscopy", Academic Press, London, (1982), 93-97; b) *ibid.*, 65-71; c) *ibid.*, 108-121.
- [96] a) W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **23**, (1984), 2376; b) J. Polowin, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **478**, (1994), 45; c) J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Inorg. Chem.* **32**, (1993), 3493; d) L. Girard, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **444**, (1993), 143; L. Lin, A. Decken, B. G. Sayer, M. J. McGlinchey, P. Brégaint, J.-Y. Thépot, L. Toupet, J.-R. Hamon, C. Lapinte, *Organometallics* **13**, (1994), 682; T. Daniel, H. Werner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994), 221; B. D. Zwick, M. A. Dewey, D. A. Knight, W. E. Buhro, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Organometallics* **11**, (1992), 2673; J. A. S. Howell, P. C. Yates, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldsmith, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 2775.
- [97] J. A. S. Howell, M. G. Palin, P. McArdle, D. Cunningham, Z. Goldschmidt, H. E. Gottlieb, D. Hezroni-Langerman, *Organometallics* **12**, (1993), 1694.
- [98] D. J. Iverson, G. Hunter, J. F. Blount, J. R. Damewood, Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, (1981), 6073; G. Hunter, T. J. R. Weakley, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987), 1545; J. A. Chudek, G. Hunter, R. L. MacKay, P. Kremminger, K. Schlögl, W. Weissensteiner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1990), 2001.
- [99] H. B. Kagan, in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Eds.), *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 8*, Pergamon Press, Oxford, (1982), 463.
- [100] J. Halpern, in J. D. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis, Vol. 5*; Academic Press, New York, (1985), 41.
- [101] B. Bosnich, *Pure Appl. Chem.* **62**, (1990), 1131.
- [102] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, (1977), 313.
- [103] R. J. Kurland, I. I. Schuster, A. K. Colter, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, (1965), 2278; M. J. Sabacky, S. M. Johnson, J. C. Martin, I. C. Paul, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, (1969), 7544.

- [104] a) D. Gust, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, (1973), 1535; K. Mislow, D. Gust, R. J. Finocchiaro, R. J. Boettcher, *Top. Curr. Chem.* **47**, (1974), 1; b) K. Mislow, *Acc. Chem. Res.* **9**, (1976), 26; c) E. Bye, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, (1982), 5893.
- [105] F. Strobusch, *Tetrahedron* **28**, (1972), 1915.
- [106] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127**, (1985), 1.
- [107] J. M. Brown, K. Mertis, *J. Organomet. Chem.* **47**, (1973), C5.
- [108] H. Brunner, B. Hammer, C. Krüger, K. Angermund, I. Bernal, *Organometallics* **4**, (1985), 1063.
- [109] a) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1991), 653; b) S. E. Garner, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1993), 533; c) M. J. Aroney, I. E. Buys, M. S. Davies, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1994), 2827.
- [110] S. E. G. Davies, A. E. Derome, J. P. McNally, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, (1991), 2854.
- [111] J. Polowin, S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics* **11**, (1992), 3724. Zur Anwendung von "Molecular Mechanics (MMX) Calculations" siehe auch: S. C. Mackie, M. C. Baird, *Organometallics* **11**, (1992), 3712.
- [112] G. Pályi, K. Alberts, T. Bartik, T. Herberich, A. Herfurth, C. Kriebel, M. Tschoerner, C. Zucchi, R. Boese, G. Fráter, A. Sorkau, bisher unveröffentlichte Ergebnisse.
- [113] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* (1964), 3799; B. J. Dunne, A. G. Orpen, *Acta Crystallogr.* **C47**, (1991), 345.
- [114] H. M. R. Hoffmann, A. R. Otte, A. Wilde, S. Menzer, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **107**, (1995), 73; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, (1995), 100.
- [115] D. Braga, *Chem. Rev.* **92**, (1992), 633.
- [116] H. Bock, I. Göbel, C. Näther, Z. Havlas, A. Gavezotti, G. Filippini, *Angew. Chem.* **105**, (1993), 1823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, (1993), 1755.
- [117] J. Bernstein, in G. R. Desiraju (Ed.), "Organic Solid State Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1987), 471.
- [118] R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1977), 222.

- [119] a) Ich danke Frau Prof. Dr. Angelika Sebald, Bayerisches Geoinstitut, Universität Bayreuth für die Aufnahme der Spektren; b) Mitteilung von Frau Prof. Dr. Angelika Sebald an Herrn Prof. Dr. H. Brunner, Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, vom 22.11.1993; c) R. Challoner, T. Schaller, A. Sebald, *J. Magn. Res. A101*, (1993), 106.
- [120] Für die Durchführung der Berechnungen mit dem Programm SADIAN danke ich Herrn Dr. Georg Grosch, Institut für Anorganische Chemie (Lehrstuhl Prof. Dr. K.-J. Range), Universität Regensburg.
- [121] L. Alexander, H. P. Klug, *Anal. Chem.* **20**, (1948), 5886; H. Krischner, „Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse“, Vieweg, Braunschweig, (1974). An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. Manfred Zabel für erste, pulverdiffraktometrische Messungen.
- [122] T. Neuhierl, geplante Diplomarbeit, Universität Regensburg, 1996.
- [123] J. Hulliger, *Angew. Chem.* **106**, (1994), 151; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **33**, (1994), 143; P. van der Sluis, J. Kroon, *J. Cryst. Growth* **97**, (1989), 645.
- [124] Holleman-Wiberg, „Lehrbuch der anorganischen Chemie“, de Gruyter, Berlin, (1985), 1192.
- [125] a) R. B. Jordan, „Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen“, Teubner, Stuttgart, (1994), 84-90; b) *ibid.*, 108-115; c) *ibid.*, 52-53; d) *ibid.*, 33-36; e) *ibid.*, 15-19, 59; f) *ibid.*, 59-60; g) F. Basolo, R. G. Pearson, „Mechanismen in der anorganischen Chemie“, Thieme, Stuttgart, (1973), 185-190; h) *ibid.*, 457-458; i) *ibid.*, 476-483; j) *ibid.*, 302-306.
- [126] a) W. J. Knebel, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **13**, (1974), 627; W. J. Knebel, R. J. Angelici, *Inorg. Chem.* **13**, (1974), 632; b) D. G. DeWit, M. J. Hynes, D. A. Sweigart, *Inorg. Chem.* **10**, (1971), 196; c) E. J. S. Vichi, P. Krumholz, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1975), 1543; d) J. Burgess, M. V. Twigg, *Trans. Met. Chem.* **3**, (1978), 88; e) G. R. Robson, Z. Y. Al-Saigh, N. S. Binzet, *J. Coord. Chem.* **11**, (1981), 159.
- [127] R. C. Mehrotra, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Eds.), *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon, Oxford, (1987), 269-287; G. C. J. M. Boncella, *Organometallics* **8**, (1989), 2968.
- [128] T. J. Johnson, K. Folting, W. E. Streib, J. D. Martin, J. C. Huffman, S. A. Jackson, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **43**, (1995), 488; C. C. Bickford, T. J. Johnson,

- E. R. Davidson, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **33**, (1994), 1080. Siehe auch: H. E. Bryndza, W. Tam, *Chem. Rev.* **88**, (1988), 1163.
- [129] a) H. Winkler, K. J. Wannowius, H. Elias, *Z. Phys. Chem.* **107**, (1977), 57; b) K. J. Wannowius, H. Voß, H. Elias, *Chem. Ber.* **109**, (1976), 2698.
- [130] J. W. Faller, Y. Ma, C. J. Smart, M. J. DiVerdi, *J. Organomet. Chem.* **420**, (1991), 237; J. Milke, C. Missling, K. Sünkel, W. Beck, *J. Organomet. Chem.* **445**, (1993), 219.
- [131] P. I. Djurovich, P. J. Carroll, D. H. Berry, *Organometallics* **13**, (1994), 2551.
- [132] a) H. Brunner, H.-D. Schindler, *Z. Naturforsch.* **26b**, (1971), 1220; H. Brunner, H. D. Schindler, *Chem. Ber.* **104**, (1971), 2467; b) H. Brunner, J. Aclasis, M. Langer, W. Steger, *Angew. Chem.* **86**, (1974), 864; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13**, (1974), 810; H. Brunner, M. Langer, *J. Organomet. Chem.* **87**, (1975), 223; M. Langer, Dissertation, Technische Universität München, 1973, c) H. Brunner, K. Fisch, J. Salbeck, *Angew. Chem.* **101**, (1989), 1558; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, (1989), 1521; d) S. G. Davies, M. R. Metzler, K. Yanada, R. Yanada, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993), 658.
- [133] R. S. Dickson, P. J. Frazer, *Adv. Organomet. Chem.* **12**, (1974), 323.
- [134] M. J. Wax, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, (1981), 7028.
- [135] M. Bassetti, L. Mannina, D. Monti, *Organometallics* **13**, (1994), 3293.
- [136] F. Basolo, J. C. Hayes, H. M. Neumann, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, (1954), 3807.
- [137] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, „¹³C-NMR-Spektroskopie“, Thieme, Stuttgart, (1984), 72.
- [138] Für die Korrektur der Konzentrationen auf die jeweilige Termostatisierungstemperatur wurden tabellierte Temperatur-Dichte-Abhängigkeiten graphisch dargestellt und der entsprechende Wert abgelesen. Die aus diesem Verfahren resultierende Genauigkeit von 0.01 g ml⁻¹ ist für die in dieser Arbeit verwandten Zwecke ausreichend. Aceton: A. A. Terent'ev, B. S. Krumgal'z, Y. I. Gerzhberg, *J. Appl. Chem. USSR* **46**, (1973), 1213; CHCl₃: T. W. Phillips, K. P. Murphy, *J. Chem. Engin. Data* **15**, (1970), 304. Für die freundliche Unterstützung bei einer Datenbankrecherche danke ich Herrn Prof. Dr. Josef Barthel, Institut für Theoretische und Physikalische Chemie, Universität Regensburg, und seinen Mitarbeitern.
- [139] C. M. Carr, D. M. Davies, M. Gower, L. A. P. Kane-Maguire, D. A. Sweigart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1981), 923.

- [140] R. J. Angelici, *Organomet. Chem. Rev.* **3**, (1968), 173; H. E. Bryndsza, P. J. Domaille, R. A. Paciello, J. E. Bercaw, *Organometallics* **8**, (1989), 379.
- [141] J. D. Atwood, "Inorganic and Organometallic Mechanisms", Brooks/Cole, Monterey (California), (1985), 16-17.
- [142] J. A. Aclasis, Dissertation, Universität Regensburg, 1975.
- [143] G. von Kiedrowski, Universität Freiburg, unveröffentlicht. SIMFIT (Nonlinear *Fitting* by Dynamic *Simulation*).
- [144] A. Terfort, G. von Kiedrowski, *Angew. Chem.* **104**, (1992), 626; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, (1992), 654; D. Sievers, G. von Kiedrowski, *Nature* **369**, (1993), 221.
- [145] K. Burtscher, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **42**, (1994), 729 und dort zit. Referenzen.
- [146] F. F. Prinsloo, J. J. Pienaar, R. van Eldrik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1995), 293. Verwendetes Programm: ZITA 3.0 (A comprehensive program package for fitting parameters of chemical reaction mechanisms), G. Peintler, Szeged, 1992.
- [147] R. J. Kulawiec, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **9**, (1990), 745.
- [148] Y. Kou, N. Yamada, S. Akutagawa, G. Zhang, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **64**, (1991), 133.
- [149] P. L. Orioli, M. D. Vaira, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **5**, (1966), 400; R. M. Countryman, W. T. Robinson, E. Sinn, *Inorg. Chem.* **13**, (1974), 2013 und dort zit. Referenzen; F. Calderazzo, C. Floriani, R. Henzi, F. L. 'Eplattenier, *J. Chem. Soc.* (1969), 1378.
- [150] M. M. Taqui Khan, N. H. Khan, R. I. Kureshy, *Tetrahedron: Asymmetry.* **3**, (1992), 307.
- [151] F. J. Garrick, *Nature* **139**, (1937), 507; A. M. Sargeson, *Pure Appl. Chem.* **33**, (1973), 527.
- [152] R. B. Jordan, *J. Coord. Chem.* **10**, (1980), 239.
- [153] B. Demerseman, C. Renouard, R. Le Lagadec, M. Gonzales, P. Crochet, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **471**, (1994), 229; B. Demerseman, R. Le Lagadec, B. Guilbert, C. Renouard, P. Crochet, P. H. Dixneuf, *Organometallics* **13**, (1994), 2269.
- [154] D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **142**, (1977), C31.
- [155] A. Terfort, Dissertation, Universität Regensburg, 1994.
- [156] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **17**, (1990), 407; I. Ojima, K. Hirai, in J. D. Morrison (Ed.), *Asymmetric Synthesis, Vol. 5*, Academic Press, Orlando, (1985), 103;

- F. Seitz, M. S. Wrighton, *Angew. Chem.* **100**, (1988), 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, (1988), 289.
- [157] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **45**, (1972), C65.
- [158] H. Brunner, U. Obermann, *Chem. Ber.* **122**, (1989), 499.
- [159] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, (1977), 5946.
- [160] H. Brunner, R. Becker, G. Riepl, *Organometallics* **3**, (1984), 1354.
- [161] H. Brunner, K. Fisch, *Angew. Chem.* **102**, (1990), 1189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29**, (1990), 1131.
- [162] H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *J. Chromatogr.* **316**, (1978), 197.
- [163] Ich danke Herrn Prof. Dr. Josef Barthel, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Regensburg, für die zeitweise Leihgabe dieses Geräts.
- [164] Ich danke Herrn Prof. Dr. Albrecht Mannschreck, Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg, und seinen Mitarbeitern für die Überlassung einer Kopie des Programms CDUV2 zur Auswertung der CD-Spektren. Herrn Stefan Arzberger danke ich für die Modifizierung des Ausgabeformats der Daten.
- [165] Herrn Dr. Walter Leitner, Universität Jena, danke ich für die Überlassung von Rechenzeit mit dem Programm PCMODEL, Serena Software, Bloomington, IN.