

Neue optisch aktive Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Halbsandwich-Komplexe

- Stereochemische Untersuchungen und katalytische Eigenschaften -

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
der Naturwissenschaftlichen Fakultät - Chemie und Pharmazie
der Universität Regensburg



vorgelegt von
Thomas Zwack
aus Straubing

2002

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

Promotionsgesuch eingereicht am: 15.05.2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 26.06.2002

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Liefländer

Prüfungsausschuss: Prof. Dr. H. Brunner

Prof. Dr. J. Sauer

Prof. Dr. N. Korber

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 1999 bis Mai 2002 am Lehrstuhl Prof. Dr. H. 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, für viele Anregungen und seine stete Bereitschaft zur Diskussion.

Für meine Familie

INHALTSVERZEICHNIS

1	<u>EINLEITUNG</u>	1
1.1	HISTORISCHER ÜBERBLICK	1
1.2	HOMOGENE ENANTIOSELEKTIVE KATALYSE UND AREN-RUTHENIUM- BZW. AREN-OSMIUM-KOMPLEXE	3
1.3	ENANTIOSELEKTIVE OLEFINISOMERISIERUNG	5
1.4	AUSBLICK UND ZIELSETZUNG	7
2	<u>ALLGEMEINER TEIL</u>	8
2.1	EINFÜHRUNG	8
2.2	HALBSANDWICH-KOMPLEXE MIT STABILER UND LABILER METALL-KONFIGURATION	10
3	<u>OPTISCH AKTIVE RUTHENIUM-KOMPLEXE</u>	12
3.1	DIE OPTISCH AKTIVEN CHELATLIGANDEN	12
3.1.1	SYNTHESE DER SALICYLALDIMINE (HLL[*]-1) BIS (HLL[*]-7)	12
3.1.2	SYNTHESE VON (<i>S</i>)-(-)- <i>N</i> -(1-PHENYLETHYL)THIOBENZAMID, (HLL[*]-8)	13
3.1.3	SYNTHESE VON (<i>S</i>)-(+)-2-[1-(DIMETHYLAMINO)ETHYL]PHENYLQUECKSILBER-CHLORID, (CLHgLL[*]-9)	14
3.2	DARSTELLUNG DER RUTHENIUM-VORSTUFEN	16
3.3	[(η^6 - <i>P</i> - <i>I</i> PrC ₆ H ₄ Me)Ru(LL [*] -1)Cl] (4A/4B)	17
3.3.1	SYNTHESE	17
3.4	[(η^6 - <i>P</i> - <i>I</i> PrC ₆ H ₄ Me)Ru(LL [*] -2)Cl] (5A)	18
3.4.1	SYNTHESE	18
3.4.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	19
3.5	[(η^6 - <i>P</i> - <i>I</i> PrC ₆ H ₄ Me)Ru(LL [*] -3)Cl] (6A/6B)	22
3.5.1	SYNTHESE	22
3.6	[(η^6 - <i>P</i> - <i>I</i> PrC ₆ H ₄ Me)Ru(LL [*] -4)Cl] (7A/7B)	24

3.6.1	SYNTHESE	24
3.6.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	24
3.7	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Ru(LL^*-4)I]$ (8A/8B)	28
3.7.1	SYNTHESE	28
3.7.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	29
3.8	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Ru(LL^*-5)Cl]$ (9A/9B)	31
3.8.1	SYNTHESE	31
3.9	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Ru(LL^*-6)Cl]$ (10)	32
3.9.1	SYNTHESE	32
3.9.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	33
3.10	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Ru(LL^*-7)Cl]$ (11)	35
3.10.1	SYNTHESE	35
3.10.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	36
3.11	$[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Ru(LL^*-8)Cl]$ (12A/12B)	38
3.11.1	SYNTHESE	38
3.11.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	40
3.12	$[(\eta^6\text{-}C_6H_6)Ru(LL^*-8)I]$ (13A/13B)	42
3.12.1	SYNTHESE	42
3.13	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Ru(LL^*-9)Cl]$ (14A/14B)	44
3.13.1	SYNTHESE	44
3.13.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	45

4 OPTISCH AKTIVE OSMIUM-KOMPLEXE **48**

4.1	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Os(LL^*-1)Cl]$ (15A/15B)	48
4.1.1	SYNTHESE	48
4.1.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	49
4.2	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Os(LL^*-4)Cl]$ (16A/16B)	52
4.2.1	SYNTHESE	52
4.2.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	53
4.3	$[(\eta^6\text{-}P\text{-}I\text{-}PrC_6H_4Me)Os(LL^*-9)Cl]$ (17A/17B)	56
4.3.1	SYNTHESE	56
4.3.2	MOLEKÜLSTRUKTUR	57

6 KATALYTISCHE DOPPELBINDUNGSISOMERISIERUNG 73

7 EXPERIMENTELLER TEIL 91

7.1	ALLGEMEINES	91
7.1.1	ARBEITSBEDINGUNGEN	91
7.1.2	ANALYTIK	92
7.2	SYNTHESE DER LIGANDEN	95

7.2.1	(S)-(+)-N-(1-PHENYLETHYL)SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-1)	95
7.2.2	(S)-(+)-N-(1-NAPHTHYLETHYL)SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-2)	96
7.2.3	(S)-(+)-N-(1-CYCLOHEXYLETHYL)SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-3)	97
7.2.4	(S)-(-)-N-[1-(1-METHOXYCARBONYL-2-METHYLPROPYL)]SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-4)	98
7.2.5	(S)-(+)-N-[1-(1-BENZYLOXYCARBONYL-2-METHYLPROPYL)]SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-5)	99
7.2.6	(S)-(-)-N-[1-(1-METHOXYCARBONYL-2-PHENYLETHYL)]SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-6)	100
7.2.7	(R)-(+)-N-[1-(1-METHOXYCARBONYL-1-PHENYLMETHYL)]SALICYLALDIMIN, (HLL[*]-7)	101
7.2.8	(S)-(-)-N-(1-PHENYLETHYL)THIOBENZAMID, (HLL[*]-8)	102
7.2.9	(S)-(+)-2-[1-(DIMETHYLAMINO)ETHYL]PHENYLQUECKSILBERCHLORID, (CLHGLL[*]-9)	103
7.3	SYNTHESE DER METALLKOMPLEX-VORSTUFEN	104
7.3.1	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$	104
7.3.2	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{RuCl}_2]_2$	104
7.3.3	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{OsCl}_2]_2$	105
7.4	SYNTHESE DER η^6-AREN-RUTHENIUM(II)-KOMPLEXE	106
7.4.1	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (4A/4B)	106
7.4.2	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ (5A)	107
7.4.3	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-3})\text{Cl}]$ (6A/6B)	108
7.4.4	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (7A/7B)	109
7.4.5	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{I}]$ (8A/8B)	110
7.4.6	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-5})\text{Cl}]$ (9A/9B)	112
7.4.7	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-6})\text{Cl}]$ (10)	113
7.4.8	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$ (11)	114
7.4.9	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{Cl}]$ (12A/12B)	115
7.4.10	$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{I}]$ (13A/13B)	116
7.4.11	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (14A/14B)	117
7.5	SYNTHESE DER η^6-AREN-OSMIUM(II)-KOMPLEXE	119
7.5.1	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (15A/15B)	119
7.5.2	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (16A/16B)	120
7.5.3	$[(\eta^6\text{-P-}^I\text{PRC}_6\text{H}_4\text{ME})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17A/17B)	121
7.6	SYNTHESE DES η^5-CP-COBALT(II)-KOMPLEXES (18A/18B)	123

7.6.1	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (18A/18B)	123
7.7	SYNTHESE DER 1,3-DIOXEPINE	125
7.7.1	2- <i>N</i> -BUTYL-4,7-DIHYDRO-1,3-DIOXEPIN A	125
7.7.2	2- <i>N</i> -BUTYL-4,5-DIHYDRO-1,3-DIOXEPIN B	126
7.7.3	2- <i>N</i> -BUTYL-1,3-DIOXEPAN C	127
7.8	DURCHFÜHRUNG DER ISOMERISIERUNGEN	128
7.8.1	ALLGEMEINE VORSCHRIFT	128
7.8.2	ANALYTIK	128
7.8.2.1	Bestimmung des Isomerisierungsgrades	128
7.8.2.2	Enantiomerenanalytik	129
7.9	DURCHFÜHRUNG DER KINETISCHEN MESSUNGEN	131
8	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	<u>132</u>
9	<u>ANHANG</u>	<u>136</u>
9.1	KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN	136
9.1.1	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (5)	136
9.1.2	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (7)	137
9.1.3	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (8)	137
9.1.4	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (10)	138
9.1.5	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (11)	139
9.1.6	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (12)	139
9.1.7	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (14)	140
9.1.8	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (15)	140
9.1.9	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (16)	141
9.1.10	KRISTALLSTRUKTURDATEN VON (17)	142
9.2	VERWENDETE ABKÜRZUNGEN	143
10	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	<u>144</u>

1 EINLEITUNG

1.1 Historischer Überblick [1,2,3]

Die intensive Erforschung katalytischer Reaktionen und die Suche nach geeigneten Katalysatoren scheint zunächst ein besonderes Forschungsfeld der heutigen Chemie zu sein. Das Phänomen der Katalyse ist jedoch schon seit der Antike bekannt. Bereits damals wusste man, dass es möglich war, Ethanol aus Zucker durch den Prozess der alkoholischen Gärung zu gewinnen. Hefepilze fungieren hierbei als Katalysator. Auch die Essigsäure-Herstellung aus Ethanol in Gegenwart von Sauerstoff und der katalytischen Wirkung von Essigbakterien (*Acetobacter*) war zur damaligen Zeit bereits bekannt. Katalyse war ein allgegenwärtiges Phänomen, ohne dass man jedoch die Reaktionsmechanismen kannte bzw. einen Namen für solche Vorgänge hatte. Erst vor ca. zwei Jahrhunderten begannen Forscher katalytische Prozesse systematisch zu untersuchen. Zu Beginn des 19. Jahrhunderts bemerkte z.B. der Petersburger Chemiker K. S. KIRCHHOFF, dass sich Stärke durch Salz- oder Schwefelsäure in Zucker spalten lässt, ohne dass der Gehalt an Säure abnimmt. Der französische Chemiker L.-J. THENARD erkannte 1813, dass Wasserstoffperoxid in Gegenwart „unbedeutender Spuren geeigneter Verunreinigungen“ in Sauerstoff und Wasser zerfällt.

Um 1823 beobachtete der deutsche Apotheker und Chemiker J. W. DÖBEREINER, dass Platin, besonders in pulverisierter Form, Reaktionen beschleunigen kann. Praktische Anwendung erfuhren seine Arbeiten in der „feuererregenden Lichtmaschine“, ein Apparat mit dem sich Wasserstoff an fein verteiltem Platin (Platinmohr) entzünden lässt („DÖBEREINER-Feuerzeug“).

Der deutsche Chemiker E. MITSCHERLICH untersuchte 1834 die Bildung von Ether aus Ethanol unter Einwirkung von Schwefelsäure. Hierbei bildet sich neben Ether auch Wasser. In früheren Arbeiten wurde angenommen, dass die Reaktion nur deshalb abläuft, da die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt. MITSCHERLICH konnte zeigen,

dass dafür nicht die Hygroskopizität der Schwefelsäure verantwortlich ist, da andere wasserentziehende Mittel nicht reagierten.

Für all diese Erscheinungen prägte 1835 der schwedische Arzt und Chemiker J. J. BERZELIUS einen gemeinsamen Begriff: „Katalyse“, abgeleitet vom altgriechischen Wort *katalyein*, das soviel wie *losbinden, aufheben, zerstören* bedeutet. Die Wortwahl ist allerdings etwas unglücklich, da Katalyse meist sehr produktiv ist, was der eigentlichen Bedeutung widerspricht. BERZELIUS schrieb: *„Die katalytische Kraft scheint eigentlich darin zu bestehen, dass bestimmte Körper durch ihre bloße Gegenwart (...) die bei dieser Temperatur sonst nur schlummernden Verwandtschaften zu erwecken vermögen (...)“* [4].

Systematische Arbeiten zum Wesen der Katalyse wurden erst seit Ende des 19. Jahrhunderts betrieben. Zunächst war es der Leipziger Chemiker F. W. OSTWALD, der mit seinen Mitarbeitern großangelegte Untersuchungen durchführte. Für seine Arbeiten zur Katalyse erhielt OSTWALD 1909 den Nobelpreis für Chemie. Er war es auch, der um 1900 die noch heute gültigen Definitionen für die Begriffe „Katalysator“ und „Katalyse“ gab. Der Name OSTWALD ist mit einem auch heute noch großtechnisch durchgeführten Verfahren, dem „OSTWALD-Verfahren“ zur Darstellung von Salpetersäure durch katalytische Verbrennung von Ammoniak an einem Platin- bzw. Platin-Rhodiumnetz, verbunden. Bereits 1911 wurden in Deutschland 1500 Tonnen Salpetersäure nach diesem Verfahren hergestellt. Im Jahr 1999 lag die Weltjahresproduktion an Salpetersäure schon bei ca. 53 Millionen Tonnen [5]. Die Basis des Erfolgs der Salpetersäuredarstellung stellt das in den Jahren 1903-1909 von dem deutschen Physikochemiker F. HABER und dem deutschen Chemiker und Industriellen C. BOSCH entwickelte Verfahren zur katalytischen Ammoniak-Synthese dar („HABER-BOSCH-Verfahren“).

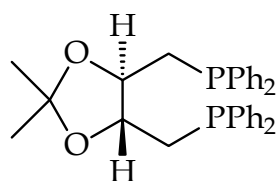
Weitere großtechnisch durchgeführte katalytische Prozesse sind, um nur einige zu nennen, die „FISCHER-TROPSCH-Synthese“ (1925), die 1938 von O. ROELEN entdeckte „Oxo-Synthese“ sowie die Niederdruck-Polymerisation von Olefinen (K. ZIEGLER und G. NATTA, 1953).

1.2 Homogene enantioselektive Katalyse und Aren-Ruthenium- bzw. Aren-Osmium-Komplexe

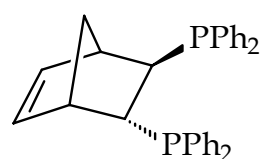
Das Kapitel der „Homogenen Enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallen“ in der Geschichte der Chemie wurde 1966 aufgeschlagen, als eine japanische Arbeitsgruppe erstmals von einer asymmetrisch gesteuerten Reaktion, der kupferkatalysierten Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoessigester, berichtete [6].

WILKINSON und seine Mitarbeiter machten im selben Jahr die Entdeckung, dass Chlortris(triphenylphosphan)rhodium(I) als äußerst effizienter Katalysator bei der Hydrierung eingesetzt werden kann [7]. Kurz zuvor waren von HORNER Methoden zur Darstellung von optisch aktiven Phosphanen entwickelt worden [8].

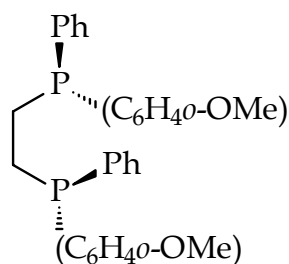
1968 publizierten sowohl KNOWLES als auch HORNER die enantioselektive katalytische Hydrierung von Olefinen unter Verwendung einer Kombination des „Wilkinson-Komplexes“ mit chiralen Phosphanen [9,10]. Als Durchbruch bei der Entwicklung der enantioselektiven Katalyse ist jedoch der 1971 veröffentlichte Einsatz des zweizähligen Phosphans DIOP (P,P-Ligand) durch KAGAN anzusehen [11]. In der Folgezeit wurden zahlreiche weitere Chelatphosphane dargestellt, von denen eine kleine Auswahl in Schema 1 gezeigt wird.



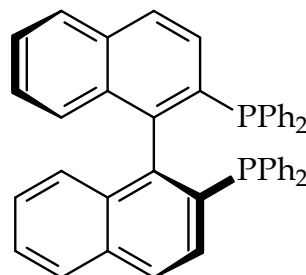
(*R,R*)-(-)-DIOP



(*R,R*)-(-)-NORPHOS



(*R,R*)-(-)-DIPAMP



(*S*)-(-)-BINAP

Schema 1: Einige wichtige Chelatphosphane.

Die beiden Phosphane DIPAMP und BINAP finden Anwendung in industriellen Prozessen. DIPAMP dient im Rahmen des Monsanto-Aminosäure-Prozesses als Ligand bei der Herstellung des Medikaments L-Dopa, das in der Medizin als Therapeutikum gegen Morbus Parkinson eingesetzt wird. BINAP wird im sogenannten Takasago-Prozess zur asymmetrischen Isomerisierung einer Enaminvorstufe für die Produktion von (–)-Menthol verwendet (Abschnitt 1.3, Schema 2). Neben den oben erwähnten P,P-Liganden wurden bald neue Ligandenklassen wie z.B. die Aminophosphane (P,N-Liganden), die zweizähligen Stickstoff-Liganden (N,N-Typ), sowie S,N- und N,O-Liganden für die enantioselektive Katalyse synthetisiert, welche gute bis sehr gute Enantiomerenüberschüsse lieferten. Allein bis 1993 wurden in diversen katalytischen Prozessen über 2000 unterschiedliche optisch aktive Liganden getestet [12].

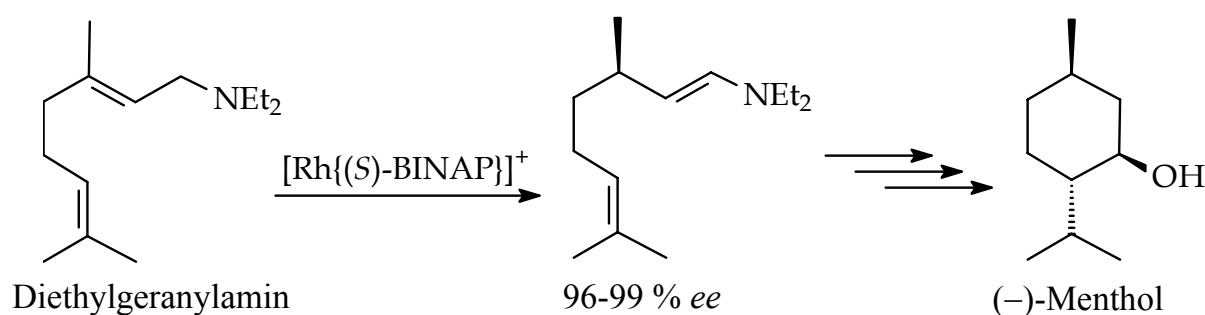
Aren-Ruthenium-Komplexe, die im Besonderen Gegenstand dieser Arbeit sind, wurden bereits in den achtziger Jahren in der asymmetrischen Synthese eingesetzt. NOYORI und TAKAYA testeten diese in der breit anwendbaren enantioselektiven Hydrierung von prochiralen Ketonen und erzielten sehr gute Ergebnisse [13]. Untersuchungen der letzten Jahre verdeutlichen das enorme Potenzial von η^6 -Aren-Ruthenium-Komplexen in katalytischen Reaktionen. So kann z.B. die asymmetrische Diels-Alder-Reaktion von Methacrolein mit Cyclopentadien mit einem chiralen Aren-Ruthenium-Komplex unter milden Bedingungen enantioselektiv durchgeführt werden [14,15]. Weitere Bemühungen, optisch aktive Aren-Ruthenium-Verbindungen zu nutzen, werden derzeit auch auf dem Gebiet der katalytischen asymmetrischen Transferhydrierung unternommen [16]. Beachtliche Ergebnisse konnten dabei auch durch Verwendung von Aminosäure-Liganden verzeichnet werden [17].

NOYORI et al. untersuchten die Transferhydrierung von Acetophenon mit Ru(II)-Komplexen und Diamin-Derivaten als Liganden. Sie konnten mit bis zu 97 % *ee* und Ausbeuten von 98 % hervorragende Ergebnisse erzielen. Dabei gelang es ihnen, die katalytisch aktive Spezies (eine monomere, neutrale Ru(II)-16-Elektronen-Spezies) zu isolieren und mittels Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren. Ein derartiger Erfolg ist bei einem Katalysatorsystem für asymmetrische Synthesen äußerst selten [18].

Betrachtet man im Vergleich zu den vielfältigen Anwendungen der Aren-Ruthenium-Komplexe die Anzahl der Publikationen auf dem Gebiet der Katalyse mit Aren-Osmium-Komplexen, so stellen diese eine verschwindend geringe Menge dar. Dennoch finden sich Beispiele für Aren-Osmium-Verbindungen mit stereogenem Metallzentrum, die sich in der Diels-Alder-Reaktion von Methacrolein und Cyclopentadien als hochaktive und stereoselektive Katalysatoren erwiesen haben [19].

1.3 Enantioselektive Olefinisomerisierung

Die Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung gehört zu den am intensivsten untersuchten katalytischen Reaktionen [20,21]. Die Doppelbindungswanderung tritt bei Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen (z.B. Hydroformylierung, Hydrierung, Oligomerisierung, usw.) häufig auf, ist dabei jedoch meist eine unerwünschte Nebenreaktion. Großtechnische Anwendung findet die Olefinisomerisierung zum Beispiel im Shell Higher Olefin Process (SHOP), einem petrochemischen Raffinerieprozess [22]. Die asymmetrische Doppelbindungsisomerisierung ist im Gegensatz dazu weniger intensiv untersucht. Versuche mit prochiralen Allylaminen zeigten anfänglich nur geringe Enantioselektivität. Mit der Synthese des Rhodium-Komplexes $[\text{Rh}(\text{BINAP})(\text{COD})]^+$ (BINAP: vgl. Schema 1) wurde schließlich ein Katalysator für diese Reaktion entdeckt, der mit über 95 % *ee* sehr hohe optische Ausbeuten lieferte [23]. Durch Variation der entsprechenden Reaktionsparameter gelang es die Reaktion zu optimieren. Sie findet heute industrielle Anwendung im sogenannten TAKASAGO-Prozess (Schema 2).

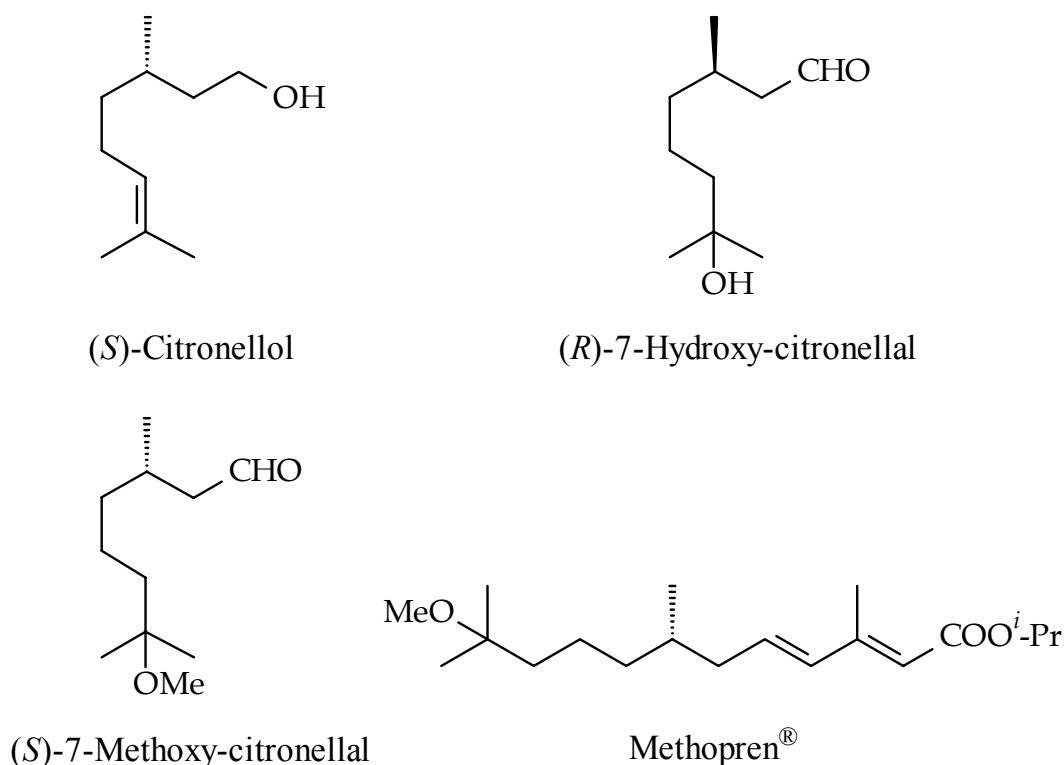


Schema 2: Schlüsselschritt des TAKASAGO-Prozesses zur Synthese von (-)-Menthol.

Der Schlüsselschritt ist die in hohem Maße stereoselektive Umlagerung des Diethylgeranylamins in das korrespondierende Enamin. An diesen Aufbau des ersten Stereozentrums schließt sich eine klassische Reaktionsfolge aus Hydrolyse, Ringschluss und Hydrierung an. Bei der japanischen Firma TAKASAGO werden auf diesem Weg jährlich ca. 1500 Tonnen Menthol hergestellt [24].

Weitere Anwendungen der asymmetrischen Isomerisierung von Olefinen findet man in der Duft- und Riechstoffstoffindustrie [25] und bei der Synthese von Insektenwachstumsregulatoren. Diese ziehen keine unmittelbare Tötung nach sich, sondern

verursachen Störungen in der Entwicklung von Eiern und Larven. Schema 3 zeigt einige Beispiele für optisch aktive Terpenoide, die in der Industrie Verwendung finden.



Schema 3: Optisch aktive, durch asymmetrische Isomerisierung hergestellte Terpenoide.

Die beiden Verbindungen in der oberen Reihe von Schema 3 sind Duftstoffe die in einem Maßstab von bis zu 300 Tonnen pro Jahr von der Parfümindustrie produziert werden. (R)-7-Hydroxy-citronellal, ein Maiglöckchen-Duftstoff, ist einer der Hauptbestandteile wohlbekannter Parfums, wie z.B. Chanel No. 5 [26].

Methopren® und (S)-7-Methoxy-citronellal sind Insektenwachstumsregulatoren und beide nur in ihrer (S)-Form wirksam. Die Jahresproduktion liegt bei beiden im Bereich von ca. 100 Tonnen [21,27]. Sie finden unter anderem Einsatz bei der Bekämpfung von Gelbfieber-Mücken oder als Insektizide gegen Küchenschaben.

1.4 Ausblick und Zielsetzung

Wie aus dem kurzen Überblick in den vorangegangenen Abschnitten sichtbar wird, sind die Metallorganische Chemie und metallkatalysierte asymmetrische Reaktionen während der letzten 50 Jahre sowohl in der Forschung als auch in der Industrie unabdingbar geworden. Die asymmetrische Isomerisierung von Allylaminen zu optisch aktiven Enaminen ist ein typisches Beispiel für eine erfolgreiche Anwendung der Grundlagenforschung in industriellen Prozessen. Die moderne Welt wäre heutzutage ohne die Verwendung von Katalysatoren nicht mehr vorstellbar. Mit der genauen Erforschung von Reaktionsmechanismen und der stetigen Verbesserung der Reaktivität und Selektivität von Katalysatoren wird das Einsatzfeld der metallorganischen Katalyse in der organischen Synthese weiter wachsen. Angesichts der gewaltigen Volumina stofflicher Umsetzungen und der damit verbundenen Rohstoff-, Energie- und Abfallprobleme ist Katalyse nicht nur ein wissenschaftliches, sondern auch wirtschaftliches und ökologisches Thema ersten Ranges.

Zielsetzung dieser Arbeit war es, neue optisch aktive η^6 -Aren-Ruthenium- und η^6 -Aren-Osmium-Komplexe mit chiralen Chelatliganden zu synthetisieren und ihre Eignung als Katalysatoren für die enantioselektive Isomerisierung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin zu testen. Darüber hinaus sollten an den diastereomeren Komplexen strukturelle und kinetische Untersuchungen hinsichtlich der Konfigurationsstabilität am Metallatom durchgeführt werden.

Nach einer kurzen allgemeinen Einführung im ersten Teil der vorliegenden Arbeit, liegt der Schwerpunkt des zweiten Teils auf der Beschreibung der Synthesen der Liganden und Komplexe. Der dritte Teil behandelt die Untersuchungen zur Konfigurationsstabilität der Übergangsmetallzentren. Im vierten und letzten Abschnitt werden die Ergebnisse der asymmetrischen Doppelbindungswanderung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin angeführt und diskutiert.

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Einführung

Optisch aktive Kohlenstoffverbindungen sind bereits seit dem 19. Jahrhundert bekannt, wohingegen es bis Ende der sechziger Jahre des 20. Jahrhunderts noch keine enantiomerenreinen Verbindungen gab, bei denen ein Übergangsmetallatom tetraedrisch von vier verschiedenen Liganden umgeben ist. Analog zu den Kohlenstoffverbindungen treten bei derartigen Komplexen zwei Verbindungen (sog. Enantiomere) auf, die sich zueinander wie Bild und Spiegelbild verhalten (Abbildung 1).

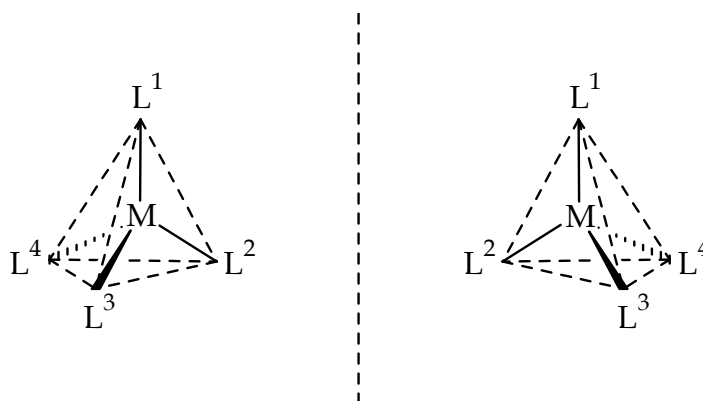


Abbildung 1: Bild und Spiegelbild eines Komplexes mit vier verschiedenen Liganden.

Im Falle der vorliegenden Arbeit ist der Ligand L^1 immer ein η^6 -Aren-Ligand, wodurch man zu Halbsandwich-Komplexen mit sogenannter „dreibeiniger Klavierstuhl-Geometrie“ gelangt. Die Komplexe enthalten vier verschiedene Liganden und sind somit pseudo-tetraedrisch. Der Aren-Ligand besetzt jedoch drei faciale Koordinationsstellen, sodass das Zentralatom eigentlich oktaedrisch koordiniert ist. Deutlich sichtbar

wird dies an den Bindungswinkeln, die die einzähnigen Liganden bzw. die Chelatliganden einschließen. Diese liegen häufig nahe am Oktaederwinkel von 90° (siehe z.B. Röntgenstrukturdaten in dieser Arbeit).

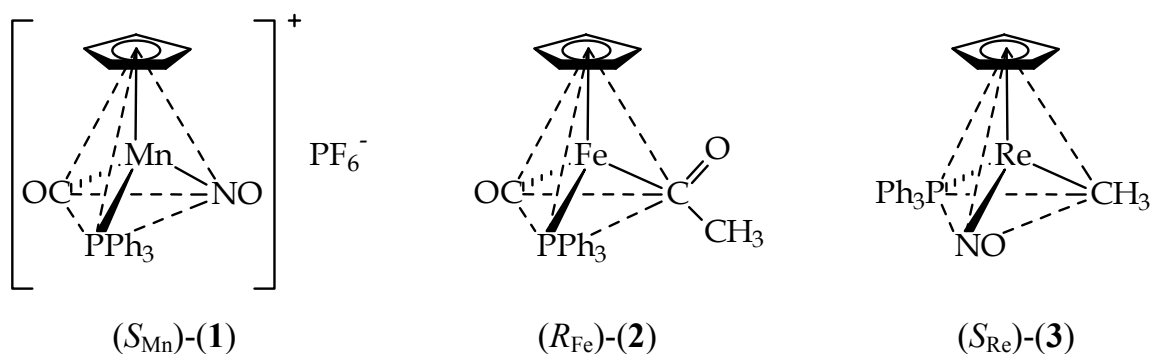
Verwendet man als Liganden Chelatliganden, die zwei Koordinationsstellen besetzen und zusätzlich selbst Träger einer chiralen Information sind, so erhält man Diastereomere, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Ist also im Liganden die (*S*)-Konfiguration am Kohlenstoff vorgegeben, so kann sich am Metall sowohl die (*R*)- als auch die (*S*)-Konfiguration einstellen.

Diastereomere differieren, im Gegensatz zu Enantiomeren, in ihren physikalischen Eigenschaften und für gewöhnlich auch in ihren ^1H -NMR-Spektren. Durch Integration geeigneter Signale kann somit das Verhältnis der beiden Diastereomeren in Lösung direkt, ohne Zugabe von chiralen shift-Reagenzien, bestimmt werden.

Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie spielen und spielten stereochemische Untersuchungen eine große Rolle. Ebenso liegt die Bedeutung von Übergangsmetallkomplexen mit chiralen Metallatomen, neben der Verwendung als Katalysatoren für die asymmetrische Synthese, in der Möglichkeit, durch Beobachtung von Konfigurationserhalt bzw. Racemisierung/Epimerisierung, Mechanismen metallorganischer Reaktionen aufzuklären [28,29]. Ein entscheidendes Kriterium hierfür ist die Konfigurationsstabilität am Metallatom [30]. Da optisch aktive metallorganische Verbindungen mit chiraletm Übergangsmetall in festem Zustand konfigurationsstabil sind, unterscheidet man zwischen in Lösung am Metallatom konfigurations**stabilen** und konfigurations**labilen** Komplexen.

2.2 Halbsandwich-Komplexe mit stabiler und labiler Metallkonfiguration

Die erste erfolgreiche Trennung eines optisch aktiven Übergangsmetall-Halbsandwich-Komplexes mit vier verschiedenen Substituenten in seine Isomere wurde 1969 am Mangankomplex (1) durchgeführt [31,32]. Schema 4 zeigt neben dem Komplex (1) noch weitere Beispiele von Halbsandwich-Komplexen, die in die Isomere getrennt wurden. Die Grundlage der Trennung ist ein konfigurationsstabiles Metallzentrum, das in Lösung nicht racemisiert.



Schema 4: Ausgewählte Beispiele von Komplexen mit stabiler Konfiguration am Metallatom; abgebildet ist jeweils nur ein Isomer.

Ausgehend von Verbindung (3) lässt sich auf einfache Weise das Komplexfragment $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{PPh}_3)]^+$ erhalten. J. A. GLADYSZ und Mitarbeiter haben mit diesem Fragment eine Vielzahl von stereochemischen Analysen durchgeführt [33]. Optisch aktive Übergangsmetallkomplexe mit chiraalem Metallatom eignen sich jedoch nicht nur für stereochemische Untersuchungen, sondern finden auch in der enantioselektiven organischen Synthese Verwendung. So wurden von S. G. DAVIES et al. die beiden kommerziell erhältlichen Enantiomere des Komplexes (2) als chirale Auxiliare für zahlreiche asymmetrische Synthesen verwendet [34].

Neben den am Metallatom konfigurationsstabilen Verbindungen, ist die zweite Gruppe der optisch aktiven Komplexe am Metallzentrum konfigurationslabil und racemisiert bzw. epimerisiert in Lösung. In diesen Fällen können mechanistische Studien zur Konfigurationsänderung durchgeführt und die auftretenden Zwischenstufen untersucht

werden. Die Änderung der Metallkonfiguration kann z.B. mit Hilfe von polarimetrischen Messungen verfolgt werden. Bei zueinander enantiomeren Komplexen, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden, führt die Racemisierung zu einem 1:1-Gemisch der beiden Isomere und somit zum Verlust der optischen Aktivität. Bei Diastereomeren, die neben dem konfigurationslabilen Metallatom im Liganden ein weiteres, jedoch konfigurationsstabiles Chiralitätszentrum am Kohlenstoff enthalten, stellen sich bei der Epimerisierung häufig von 1:1 abweichende Diastereomerenverhältnisse mit Drehwerten ungleich null ein. Da sich Diastereomere, wie bereits erwähnt, meist in ihren ^1H -NMR-Spektren unterscheiden, lässt sich die Kinetik der Epimerisierung durch zeitabhängige Integration geeigneter NMR-Signale verfolgen (siehe Abschnitt 5 dieser Arbeit). Die Konfigurationsänderung am Metallatom ist dabei meist eine Reaktion erster Ordnung und die ermittelte Halbwertszeit somit ein Maß für die Konfigurationsstabilität. Diastereomere, die sich nur in der Metallkonfiguration unterscheiden, können sowohl unter kinetischer als auch unter thermodynamischer Kontrolle gebildet werden. Liegen die Synthesetemperaturen für derartige metallorganische Komplexe eindeutig unter den Temperaturen bei denen Epimerisierung eintritt (kinetisch kontrollierte Produktbildung), so ist das Verhältnis der beiden Diastereomere ein Maß für die optische Induktion des chiralen (Chelat-)Liganden bei der Erzeugung der Konfiguration am Metall während der Reaktion [35].

Einige Metallkomplexe epimerisieren bereits bei einer Temperatur von ca. 0 °C mit einer Halbwertszeit von wenigen Millisekunden [36]. Die Labilität der Metallkonfiguration wurde in einer Reihe kürzlich erschienener Publikationen übersehen, was zu Fehlinterpretationen und falschen Schlussfolgerungen führte [37,38]. Diese konnten jedoch durch einfache Tieftemperatur-NMR-Experimente richtig gestellt werden [30,36]. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurden Ergebnisse sowohl einer amerikanischen als auch einer französischen Arbeitsgruppe überprüft und korrigiert (siehe Abschnitt 5).

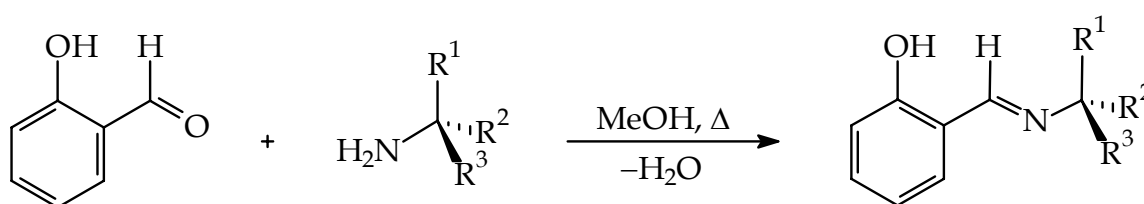
3 OPTISCH AKTIVE RUTHENIUM-KOMPLEXE

3.1 Die optisch aktiven Chelatliganden

3.1.1 Synthese der Salicylaldimine (HLL^{*}-1) bis (HLL^{*}-7)

Eine sehr einfache Methode zur Gewinnung von Iminen ist die Kondensation von Carbonylverbindungen mit primären Aminen unter Wasserabspaltung. Hohe Ausbeuten und kurze Reaktionszeiten sind bei diesen Umsetzungen die Regel.

Alle optisch aktiven Chelatliganden (Schema 5) für die Synthese der diastereomeren η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe wurden auf die oben genannte Weise hergestellt. Dazu wird Salicylaldehyd in Methanol vorgelegt und mit der entsprechenden enantiomerenreinen Aminkomponente umgesetzt.



$R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Phenyl}$: (*S*)-1-Phenylethylamin (HLL^{*}-1)

$R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Naphthyl}$: (*S*)-1-Naphthylethylamin (HLL^{*}-2)

$R^1 = \text{CH}_3$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Cyclohexyl}$: (*S*)-1-Cyclohexylethylamin (HLL^{*}-3)

$R^1 = \text{COOMe}$, $R^2 = \text{CHMe}_2$, $R^3 = \text{H}$: (*S*)-Valinmethylester (HLL^{*}-4)

$R^1 = \text{COOBz}$, $R^2 = \text{CHMe}_2$, $R^3 = \text{H}$: (*S*)-Valinbenzylester (HLL^{*}-5)

$R^1 = \text{COOMe}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$, $R^3 = \text{H}$: (*S*)-Phenylalaninmethylester (HLL^{*}-6)

$R^1 = \text{COOMe}$, $R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Phenyl}$: (*R*)-Phenylglycinmethylester (HLL^{*}-7)

Schema 5: Synthese der optisch aktiven, chelatringbildenden Schiff'schen Basen.

Die erste Gruppe der Liganden (**HLL^{*}-1**) bis (**HLL^{*}-3**) ist gekennzeichnet durch die Verwendung von einfachen primären Aminen als Träger der chiralen Information.

Sowohl die Verbindung (*S*)-(+)-*N*-(1-Phenylethyl)salicylaldimin (**HLL^{*}-1**), die bereits 1966, allerdings in der (*R*)-Konfiguration, als erster optisch aktiver Ligand in der homogenen, asymmetrischen Katalyse erprobt wurde [6,39] als auch (*S*)-(+)-*N*-(1-Naphthylethyl)salicylaldimin (**HLL^{*}-2**) [40] wurden nach Umkristallisation aus Methanol in Form von intensiv gelben Kristallen isoliert.

(*S*)-(+)-*N*-(1-Cyclohexylethyl)salicylaldimin (**HLL^{*}-3**) wird nach fraktionierender Destillation im Ölpumpenvakuum als schwach gelbliche Flüssigkeit erhalten.

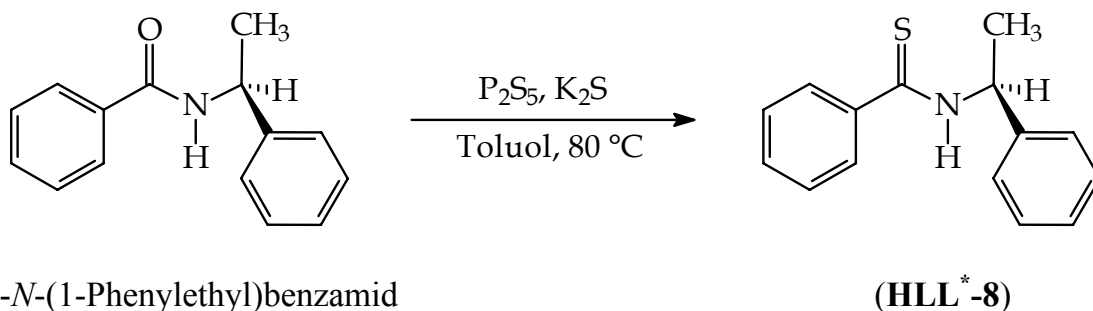
Die zweite Gruppe der Liganden (**HLL^{*}-4**) bis (**HLL^{*}-7**) enthält α -Aminosäureester als Aminkomponente. α -Aminosäuren sind als Speicher stereochemischer Information eine wichtige Substanzklasse des „chiral pool“ und werden bereits seit langem aufgrund ihrer Multifunktionalität als vielseitige Liganden eingesetzt. So veröffentlichte PFEIFFER schon 1942 die ersten Metallkomplexe mit Schiff-Base-Liganden aus Salicylaldehyd und Aminosäureestern [41].

Die Synthese erfolgte ausgehend von den Hydrochloriden der entsprechenden Aminosäureester, die durch Zugabe von Base in den freien Ester überführt und anschließend mit Salicylaldehyd zum Imin umgesetzt wurden. Alle Imine konnten in Form von schwach gelben Kristallen erhalten werden. Aufgrund der bestehenden Möglichkeit zur Racemisierung [42] wurden die Liganden (**HLL^{*}-4**) bis (**HLL^{*}-7**) ¹H-NMR-spektroskopisch durch Zusatz von Anthrylalkohol auf Enantionmerenreinheit überprüft. Dabei stellte sich heraus, dass im Falle des Valinderivates (**HLL^{*}-4**) auch bei Verwendung starker Basen keine Racemisierung auftritt. Das Phenylalaninderivat (**HLL^{*}-6**) konnte erst durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen enantiomerenrein erhalten werden. Im Gegensatz dazu konnte Ligand (**HLL^{*}-7**) selbst durch eine Reaktionsführung, bei der im Allgemeinen keine Racemisierung auftreten sollte (d.h. schwache Basen, niedrige Temperaturen und unpolare Lösungsmittel) [43], nur auf 60 % *ee* angereichert werden.

3.1.2 **Synthese von (*S*)-(-)-*N*-(1-Phenylethyl)thiobenzamid, (**HLL^{*}-8**)**

Neben den oben genannten Salicylaldiminen, die als N,O-Liganden klassifiziert werden können, wurde im Rahmen dieser Arbeit der Thiobenzamid-Ligand (**HLL^{*}-8**) als

weiterer Chelatligand verwendet. Das als Edukt dienende (*S*)-*N*-(1-Phenylethyl)benzamid wurde nach einer allgemeinen Vorschrift zur Darstellung von Säureamiden [44] durch Reaktion von (*S*)-1-Phenylethylamin mit Benzoylchlorid hergestellt. Das Thioamid wurde durch Umsetzung des Säureamids mit einer Mischung aus Phosphorpentasulfid und Kaliumsulfid in Toluol dargestellt (Schema 6).

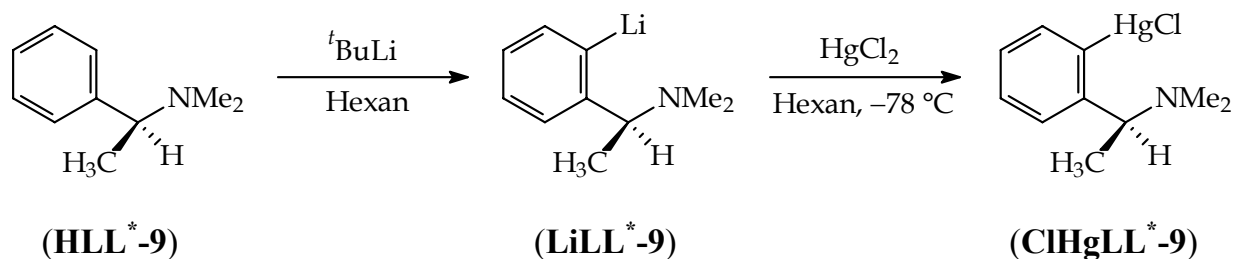


Schema 6: Synthese des optisch aktiven, chelatingbildenden Thioamid-Liganden.

Ligand (**HLL^{*}-8**), ein S,N-Ligand, wurde bereits mehrfach als Chelatligand zur Synthese optisch aktiver Übergangsmetall-Komplexe mit Molybdän, Wolfram oder Rhodium als Zentralatom eingesetzt [45,46]. Im Gegensatz zu den oben beschriebenen Salicylaldimin-Liganden, die mit dem Metallatom einen sechsgliedrigen Chelatring formen, bildet der Thioamid-Ligand einen viergliedrigen Chelat-Komplex.

3.1.3 Synthese von (*S*)-(+)-2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenyl-quecksilberchlorid, (**ClHgLL^{*}-9**)

Die Synthese von (**ClHgLL^{*}-9**) erfolgte nach einer Methode von ATTAR und NELSON [47]. Dabei wird (*S*)-(-)-*N,N*-Dimethyl(1-phenylethyl)amin [48] durch Zugabe eines kleinen Überschusses an *tert*-Butyllithium in α -Position lithiiert. Das erhaltene farblose Produkt wird anschließend in Ether suspendiert und bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit fein gepulvertem Quecksilber(II)-chlorid umgesetzt (Schema 7). Umkristallisation aus heißem Hexan liefert den analysenreinen Liganden in Form von farblosen Nadeln.



Schema 7: Darstellung von (ClHgLL^{*}-9).

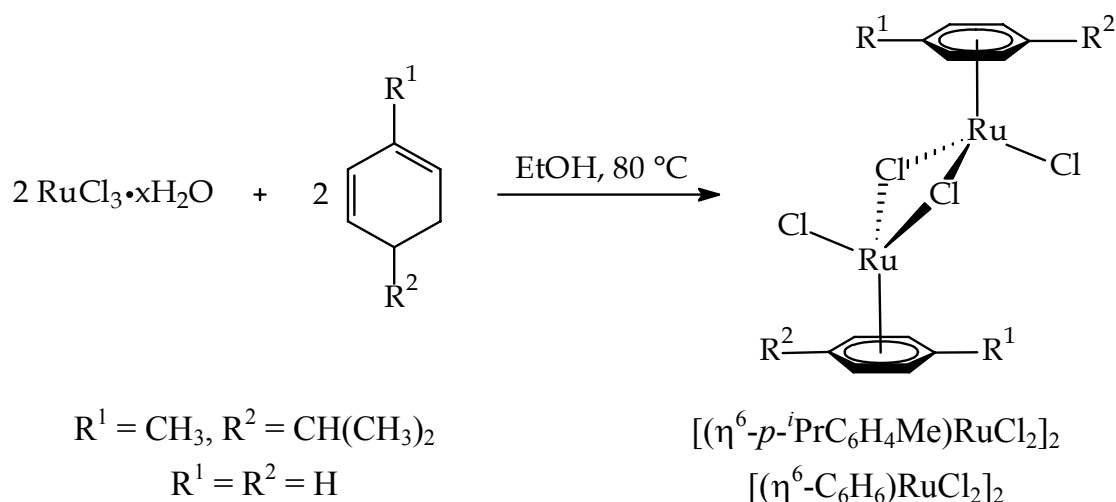
Das so erhaltene Produkt (ClHgLL^{*}-9) ist als Vorstufe eines zweizähligen Liganden zur Synthese von Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen besser geeignet als die *ortho*-lithiierte Spezies (LiLL^{*}-9). Versuche die lithiierte Verbindung zur Komplexbildung einzusetzen, scheiterten und elementares Ruthenium wurde als Hauptprodukt erhalten [49].

3.2 Darstellung der Ruthenium-Vorstufen

Die dimeren η^6 -Aren-Ruthenium-Komplexe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ haben sich in den vergangenen Jahren als Vorstufen für die Darstellung von pseudo-tetraedrischen Ruthenium(II)-Halbsandwich-Komplexen der allgemeinen Formel $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuL}_1\text{L}_2\text{L}_3]$ bewährt. In der vorliegenden Arbeit stellen L_1 und L_2 die Koordinationsstellen eines zweizähligen, enantiomerenreinen Chelatliganden dar. L_3 ist in allen Fällen ein Halogenid-Ligand.

Zur Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ bzw. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ wird $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ mit einem Überschuss an 5-Isopropyl-2-methyl-1,3-cyclohexadien bzw. 1,3-Cyclohexadien in abs. Ethanol gelöst und vier Stunden unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach einer Induktionsperiode von 20-30 Minuten färbt sich die anfänglich dunkelbraune Lösung über blaugrün nach rotbraun. Beim Abkühlen fallen die jeweiligen Produkte als rotbrauner Niederschlag aus. Die Abscheidung wird bei -30°C vervollständigt. Durch Umkristallisation aus heißem Ethanol kann $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ in Form von rotbraunen Kristallen erhalten werden. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ wird durch mehrmaliges Waschen mit Methanol gereinigt.

Die Bildung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ bzw. $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ folgt einem komplexen Reaktionsverlauf. Neben der Reduktion von Ruthenium(III) zu Ruthenium(II) findet eine Oxidation des Cyclohexadiens zum Aromaten sowie dessen Komplexierung statt [50,51].

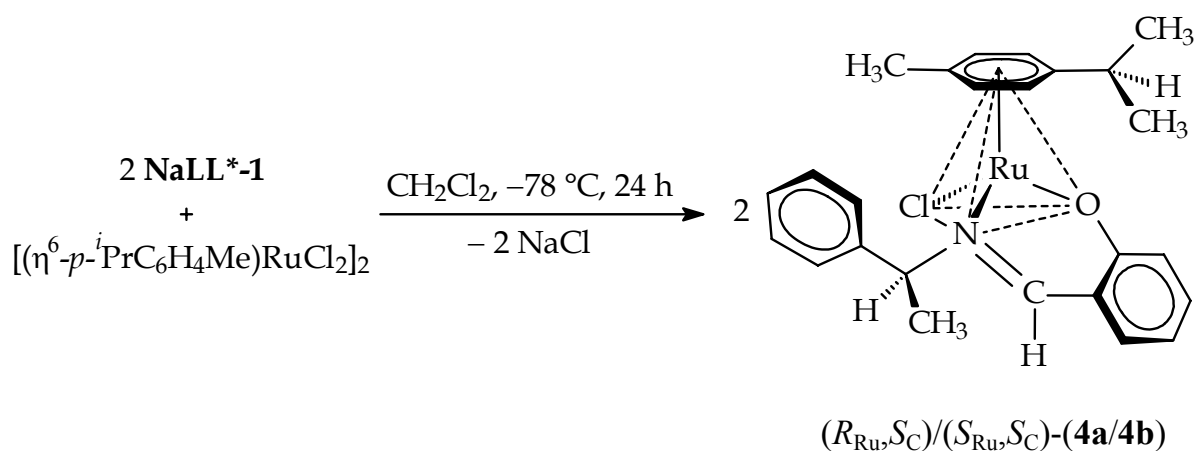


Schema 8: Synthese der verwendeten dimeren Eduktkomplexe.

3.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (**4a/4b**)

3.3.1 Synthese

Die zueinander diastereomeren Ruthenium-Komplexe ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**4a**) und ($S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-(**4b**) wurden erstmals 1992 von MANDAL und CHAKRAVARTY synthetisiert und vollständig charakterisiert [37a]. Sie wurden in unserer Arbeitsgruppe in der enantioselektiven Isomerisierung durch Doppelbindungswanderung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin getestet und stellten sich dort als geeignete Katalysatorvorstufe heraus [52]. Auch in der vorliegenden Arbeit wurde (**4a/4b**) als Standard für die Katalyse verwendet. Die Synthese von (**4a/4b**) ist in Schema 9 dargestellt. Der chirale Ligand (**HLL**^{*}-**1**) wurde in diesem Falle nicht mit Kalium-*tert*-butylat, sondern mit Natriumhydrid deprotoniert. Man erhält nach beendeter Wasserstoffentwicklung das Natriumsalz (**NaLL**^{*}-**1**).



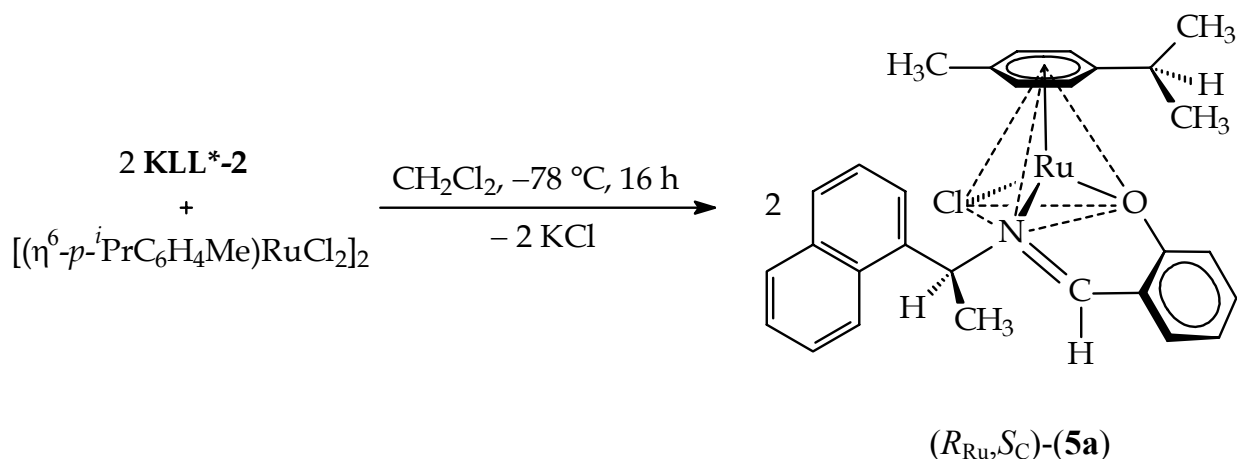
Schema 9: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (**4a/4b**); abgebildet ist nur das Diastereomer (**4a**) mit ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von (**4**) in CDCl_3 lässt sich anhand geeigneter Signale ein Diastereomerenverhältnis von 86:14 (72 % *de*) bestimmen. Die in der Literatur [37] publizierte Molekülstruktur weist als Besonderheit das Auftreten beider Diastereomere in der asymmetrischen Einheit im Verhältnis 1:1 auf. Für weiterführende Informationen sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [37,52,53,54].

3.4 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ (**5a**)

3.4.1 Synthese

Die Umsetzung einer Lösung von (*S*)-(+)-*N*-(1-Naphthylethyl)salicylaldimin (**HLL**^{*}-**2**) in Methylenchlorid mit Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemperatur liefert das Kaliumsalz des Liganden (**KLL**^{*}-**2**). Die entstandene gelbliche Suspension wird nach Abkühlen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ mit $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ versetzt und 16 h gerührt. Die sich im Laufe der Reaktion ändernde Farbe von rotbraun nach intensiv orangerot, zeigt die Bildung des Produkts an. Nach Filtration über Celite[®] wird der Komplex durch Zugabe von Petrolether aus der Lösung gefällt. Der flockige, gelborange Niederschlag wird in Methylenchlorid aufgenommen und mit einem 1:1-Gemisch aus Diethylether und Hexan überschichtet. Diese Kristallisationsart ergibt feine, orange Nadeln, zum Teil in Form von Einkristallen mit röntgenographischer Qualität.



Schema 10: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ (**5a**)

Das ^1H -NMR-Spektrum von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ zeigt im Gegensatz zu dem Spektrum von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (**4a/4b**) in CDCl_3 ausschließlich die Signale eines Diastereomers. Die Konfiguration des Rutheniums lässt sich mittels folgender Überlegungen zuordnen. Bei ähnlichen, literaturbekannten Komplexen ist der kleinste Substituent am chiralen Kohlenstoffatom, das Wasserstoffatom, in Richtung des einzähnigen Liganden orientiert [54]. Die Methylgruppe ist aufgrund einer

abstoßenden Wechselwirkung mit dem Iminproton nach unten aus der Chelatringebene gedreht, was eine flächenorientierte Ausrichtung des Naphtylrestes zum Aren-Liganden zur Folge hat. Diese T-förmige Anordnung basiert auf einer stabilisierenden Wechselwirkung zwischen den beiden aromatischen Ringen. Aufgrund dieser, als β -Phenyl-Effekt [55,56] bezeichneten Wechselwirkung, ist dieses Diastereomer thermodynamisch begünstigt.

Mit der durch die Synthese vorgegebenen (*S*)-Konfiguration im Liganden, lässt sich diese positive Interaktion nur für das am Ruthenium (*R*)-konfigurierte Diastereomer realisieren. Dem in Lösung begünstigten Isomer wird somit die (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration zugeordnet.

3.4.2 Molekülstruktur

Durch langsames Eindiffundieren eines Ether-Hexan-Gemisches in eine Methylenchlorid-Lösung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ konnten feine, orangerote Nadeln erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturbestimmung geeignet waren. Die Messung ergab das Auftreten zweier symmetrieunabhängiger Moleküle in der asymmetrischen Einheit, welche durch die Symmetrie der Elementarzelle jeweils vervierfacht werden. Abbildung 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur ein Molekül dargestellt. Die Bindungslängen und Bindungswinkel des zweiten Moleküls sind weitestgehend identisch.

Zur Synthese des Liganden ($\text{HLL}^*\text{-2}$) wurde enantiomerenreines (*S*)-1-(1-Naphthyl)-ethylamin verwendet. Da in den beiden folgenden Reaktionsschritten (Bildung des Imins und Komplexierung an das Metall) nachweislich keine Racemisierung stattfindet, kann dem im Komplex gebundenen Anion ($\text{LL}^*\text{-2}$) ebenfalls die (*S*)-Konfiguration zugeordnet werden. Dies wird durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Mit Hilfe der auf π -gebundene Liganden erweiterten Sequenzregeln von CAHN, INGOLD und PRELOG kann am Zentralatom die (*R*)-Konfiguration bestimmt werden [57,58]. Die Priorität der Liganden wird demnach folgendermaßen festgelegt:



Die durch Kristallstrukturanalyse ermittelte Konfiguration im Festkörper stimmt somit mit der in Lösung begünstigten Anordnung überein.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (5a).

20

Der C₆-Ring des Cymol-Liganden ist annähernd perfekt planar, mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0.007 Å. Die Bindungslängen zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen des Aren-Liganden liegen zwischen 2.164 und 2.219 Å. Diese Werte bewegen sich, ebenso wie die Bindungswinkel, in Bereichen wie sie bei ähnlichen Verbindungen gefunden wurden [53,54,59].

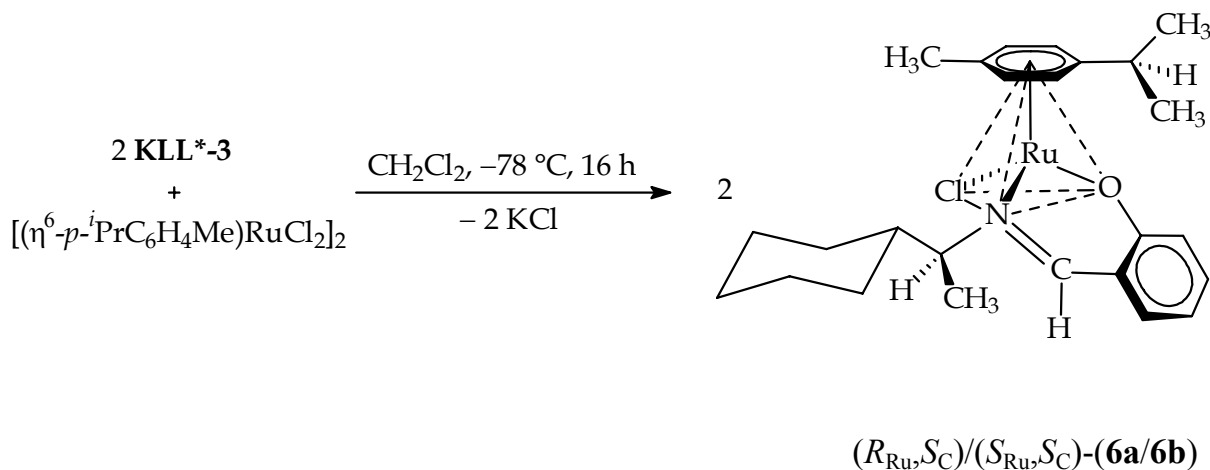
Der Torsionswinkel C2-C1-N-C4 von -29.5° zeigt deutlich die Drehung des Methyl-Substituenten am chiralen Kohlenstoff C1 aus der Chelatringebene. Der Naphthyl-Substituent steht in einem nahezu rechten Winkel zum Metallacyclus, wodurch der bereits erwähnte β -Phenyl-Effekt ermöglicht wird.

3.5 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}3)\text{Cl}]$ (**6a/6b**)

3.5.1 Synthese

Die Darstellung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}3)\text{Cl}]$ (**6a/6b**) erfolgte analog der Synthese des Komplexes (**5**) und ist in Schema 11 visualisiert.

Das nach Filtration über Celite[®] und Kieselgel erhaltene Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Waschen mit Petrolether gereinigt. Man erhält das reine Produkt als rotbraunen Feststoff. Die geringe Ausbeute von 17 %, die damit weit unter dem Durchschnitt der bei diesen Reaktionen üblichen Ausbeuten von ca. 70 % liegt, kann mit der starken Zersetzungsneigung dieser Verbindung an Kieselgel und der relativ guten Löslichkeit in Petrolether begründet werden. Trotz zahlreicher Kristallisationsversuche mit verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen konnten keine röntgenstrukturtauglichen Kristalle erhalten werden.



Schema 11: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}3)\text{Cl}]$ (**6a/6b**); abgebildet ist nur das Diastereomer (**6a**) mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration.

Das Diastereomerenverhältnis von 54:46 in CDCl_3 wurde aus dem ^1H -NMR-Spektrum anhand der Signale für die Imin-Protonen bei 7.69 und 7.60 ppm bestimmt. Auffällig ist hierbei der im Vergleich zu den Komplexen (**4**) und (**5**) sehr geringe Diastereomerenüberschuss. In Tabelle 2 sind die Diastereomerenverteilungen bei den Komplexen (**4**) bis (**6**) aufgelistet.

Tabelle 2: Diastereomerenverhältnisse der Komplexe (4) bis (6).

	Diastereomerenverhältnis
$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (4a/4b)	86:14
$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-2})\text{Cl}]$ (5a)	100:0
$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-3})\text{Cl}]$ (6a/6b)	54:46

Da sich die betrachteten Komplexe nur in einem Substituenten am chiralen Kohlenstoffatom unterscheiden, sollte der Vergleich der Substituenten eine Erklärung für das Auftreten der unterschiedlichen Diastereomerenverteilungen liefern.

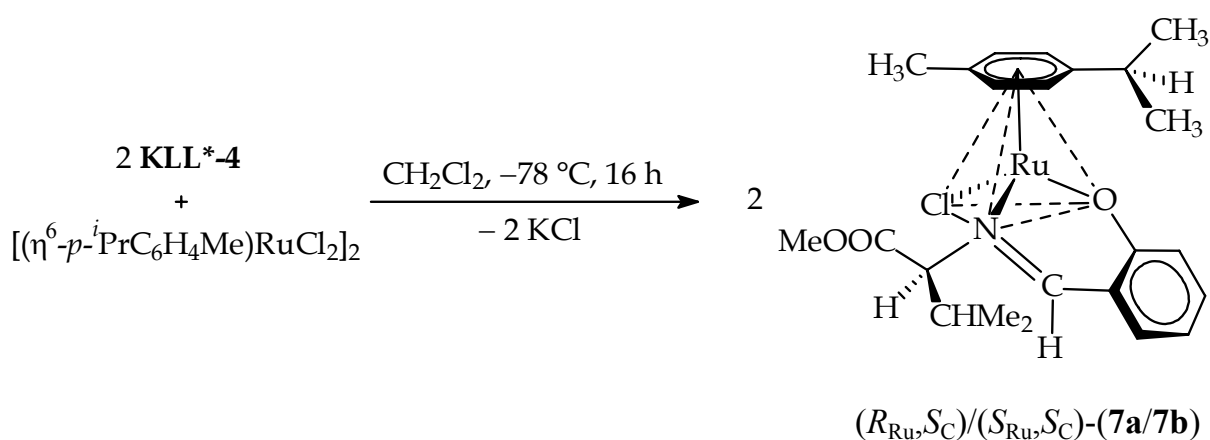
Die Halbsandwich-Komplexe (4) bis (6) sind in Lösung nicht konfigurationsstabil, d.h. es erfolgt eine Änderung der Metallkonfiguration. Diese Konfigurationsänderung erfolgt bei ähnlichen Komplexen bereits bei tiefen Temperaturen [60], sodass davon ausgegangen werden kann, dass sich die Diastereomeren der betrachteten Komplexe unter den Bedingungen der ^1H -NMR-Messung im thermodynamischen Gleichgewicht befinden.

In der Reihe $\text{R} = \text{Cyclohexyl}$, Phenyl , Naphthyl steigt die optische Induktion im Gleichgewicht von nahezu 0 auf 100 %. Die extremen Diastereomerenüberschüsse bei den Komplexen (4) und (5) im Gegensatz zu (6) lassen sich auf $\text{C-H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen [61], wie den oben erwähnten β -Phenyl-Effekt, zurückführen. Fehlen derartige spezifische intramolekulare Wechselwirkungen, so liegen die Diastereomergleichgewichte, die sich bei der Konfigurationsänderung am Metallatom einstellen, häufig bei 1:1 [35]. Dies ist für das Komplexpaar (**6a/6b**) der Fall.

3.6 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (7a/7b)

3.6.1 Synthese

Die Synthese des Komplexes (7) erfolgte analog dem unter 3.4.1 beschriebenen Verfahren. Eine schematische Darstellung des Reaktionsverlaufes zeigt Schema 12.



Schema 12: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (7a/7b); abgebildet ist nur das Diastereomer (7a) mit $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration.

Das Diastereomerenverhältnis von 70:30 in CDCl_3 wurde ^1H -NMR-spektroskopisch anhand der Intensität der Methylester-Gruppe des Liganden bei 3.90 und 3.73 ppm bestimmt. Die Lösung wurde nach 24 Stunden bei Raumtemperatur erneut vermessen. Eine Änderung in der Verteilung der Diastereomeren ließ sich jedoch nicht feststellen. Das thermodynamische Gleichgewicht stellt sich demnach schon während der Reaktion ein. Die Verteilung von 70:30 der beiden Diastereomeren zeigt eine geringe Bevorzugung eines Isomers.

3.6.2 Molekülstruktur

Eine Kristallisation bei $+4\text{ }^\circ\text{C}$ durch Eindiffundieren von Petrolether in eine Toluollösung von (7) lieferte dunkelrote Einkristalle, an denen eine Kristallstruktur-

bestimmung durchgeführt werden konnte. Das Ergebnis ist als ORTEP-Plot in Abbildung 3 dargestellt.

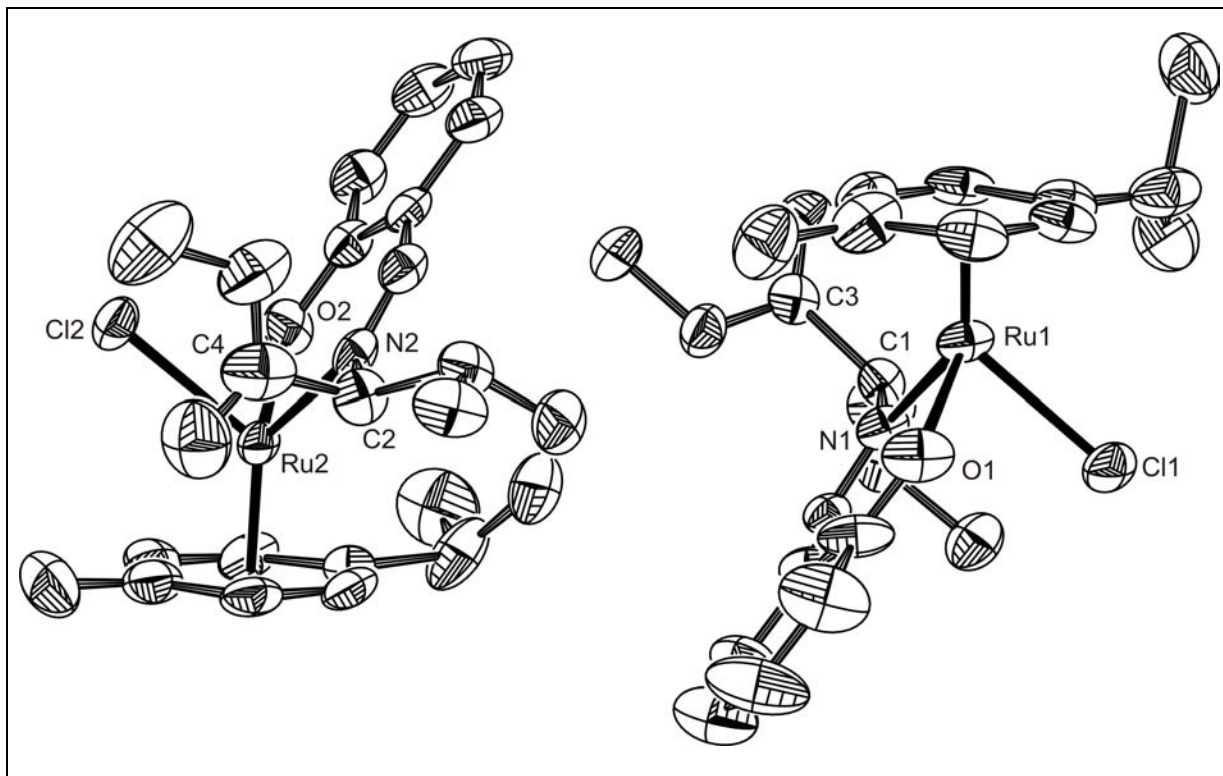


Abbildung 3: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (7a/7b); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt die Anwesenheit zweier symmetrieunabhängiger Moleküle im Verhältnis 1:1 in der asymmetrischen Einheit. Dem chiralen Kohlenstoff C1 bzw. C2 wurde in beiden Fällen die erwartete (*S*)-Konfiguration zugeordnet. Zur Bestimmung der Konfiguration am Metallatom ergeben sich folgende Ligandenprioritäten [57,58]:



Demnach wird dem Rutheniumatom Ru1 die (*R*)- und dem Rutheniumatom Ru2 die (*S*)-Konfiguration zugewiesen. Diese strukturelle Besonderheit, ein 1:1-Kristallisat zweier Diastereomere, wurde bei ähnlichen Komplexen in der Literatur schon mehrfach beschrieben [37a,62]. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Bindungsparameter zusammengefasst. Es gelten folgende Zuordnungen: (7a) ist das Molekül mit (*R*_{Ru},*S*_C)-

Konfiguration (Ru1, rechte Seite in Abbildung 3), (**7b**) besitzt (S_{Ru}, S_C)-Konfiguration (Ru2, linkes Molekül in Abbildung 3).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**7a/7b**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:	(R_{Ru}, S_C)-(7a)	(S_{Ru}, S_C)-(7b)
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.670	1.689
Ru – Cl	2.446(2)	2.423(2)
Ru – O	2.062(6)	2.053(6)
Ru – N	2.092(6)	2.120(6)
b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:		
O – Ru – Cl	85.15(19)	84.43(18)
N – Ru – Cl	82.94(18)	85.17(17)
O – Ru – N	88.6(2)	88.8(2)
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:		
C3 – C1 – N1 – Ru1	–83.6(6)	
C4 – C2 – N2 – Ru2		–76.1(7)

Die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Kohlenstoffatomen des π -gebundenen Liganden variieren zwischen 2.154 und 2.228 Å. Die in der Tabelle 3 angeführten Bindungslängen und -winkel bewegen sich in den üblichen Bereichen für derartige Komplexe (vgl. Abschnitt 3.4.2). Der am Metall (*S*)-konfigurierte Komplex weist einen aufgeweiteten Ru–N-Abstand auf. Dagegen sind die Ru–O- und Ru–Cl-Bindungslängen im Vergleich zum (R_{Ru})-Isomeren verkürzt. Der Methylester-Substituent am chiralen Kohlenstoffatom steht in beiden Fällen annähernd senkrecht auf der Chelatringebene, im Falle des Isomers (**7b**) jedoch in Richtung auf den Chlorid-Liganden und im Falle des Diastereomers (**7a**) in entgegengesetzte Richtung.

Die beiden Diastereomere sind somit „quasi-zentrosymmetrisch“ angeordnet. Der Verlust einer echten Symmetrie basiert auf der stabilen (*S*)-Konfiguration im Liganden.

Kristalle der Verbindung (**7**) wurden bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in CD_2Cl_2 gelöst und bei dieser Temperatur ^1H -NMR-spektroskopisch vermessen. Anhand der Signale der Methylgruppe der Ester-Funktion wurde ein Verhältnis der beiden Diastereomeren von 50:50 bestimmt. Das ermittelte Verhältnis stimmt somit mit den röntgenographischen Untersuchungen überein. Abbildung 4 zeigt einen charakteristischen Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie bei Raumtemperatur.

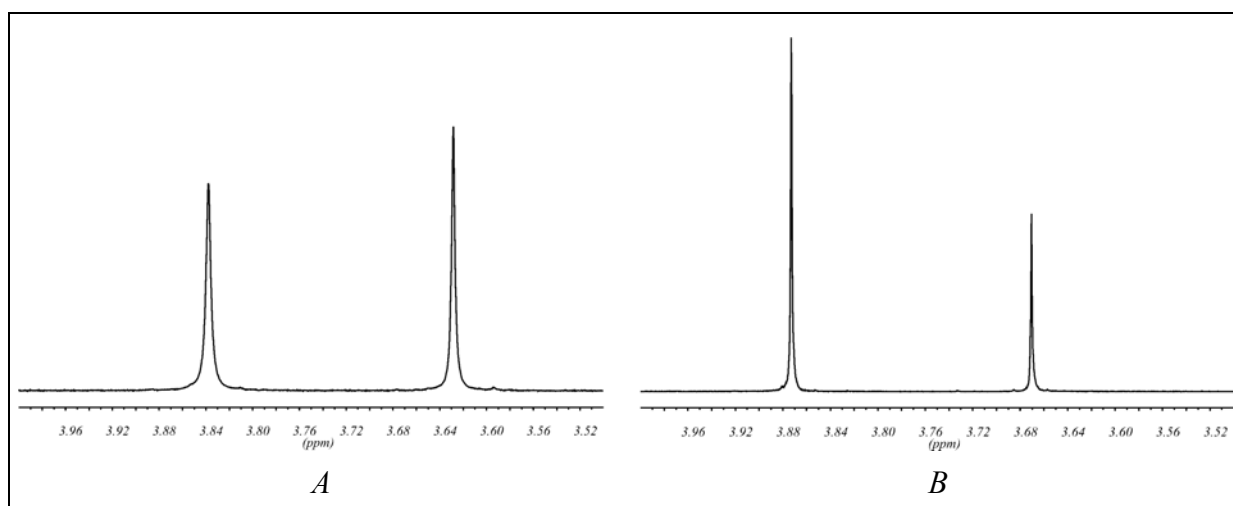


Abbildung 4: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von (**7a/7b**) in CD_2Cl_2 ; A: $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, B: Raumtemperatur.

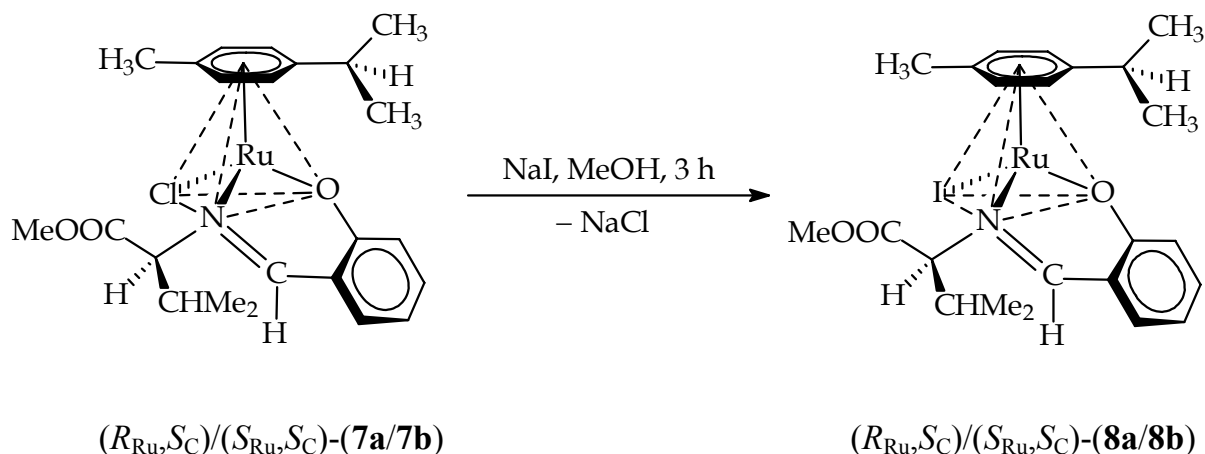
Eine sukzessive Erwärmung der Probe in $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ -Schritten zeigt bereits bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine deutliche Verschiebung des Gleichgewichtsverhältnisses der beiden Diastereomeren. Bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist diese Epimerisierung fast vollständig und der Endwert von 70:30 erreicht. Diese Temperaturabhängigkeit des Diastereomerenverhältnisses unterstreicht die Konfigurationslabilität des Komplexes und weist auf eine schnelle Epimerisierung bei Raumtemperatur hin.

3.7 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-4)\text{I}]$ (**8a/8b**)

3.7.1 Synthese

Die Darstellung von (**8a/8b**) gelingt ausgehend von Komplex (**7a/7b**) leicht durch Halogen-Austausch. Bei Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen stellt sich in Solvenzien mit guten Donoreigenschaften wie z.B. Alkoholen ein Dissoziationsgleichgewicht mit Halogenid-Liganden ein [63,64]. Diese Reaktion kann zum Austausch von Chlorid gegen Iodid genutzt werden [65].

$[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-4)\text{Cl}]$ (**7a/7b**) wird dazu in Methanol gelöst und mit einem 10fachen Überschuss an Natriumiodid bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 13). Nach Abfiltrieren der Natriumhalogenide über Celite® und Abziehen des Lösungsmittels erhält man den Iodid-Komplex mit nahezu quantitativer Ausbeute als weinrotes Pulver.



Schema 13: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-4)\text{I}]$ (**8a/8b**); abgebildet ist nur das Diastereomer (**8b**) mit $(S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration.

Das Diastereomerenverhältnis von 70:30 in CDCl_3 ist identisch mit der Zusammensetzung von (**7a/7b**). Beim Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (**8a/8b**) mit (**7a/7b**) zeigen sich geringe Unterschiede in den chemischen Verschiebungen. In der Iodverbindung sind die Peaks des Aren-Liganden zu tieferem Feld verschoben, wohingegen die Signale der Iminprotonen eine Hochfeldverschiebung um 0.17 ppm erfahren.

3.7.2 Molekülstruktur

Aus einer Toluollösung, die mit Petrolether überschichtet wurde, kristallisierten tiefe Nadeln, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im Kristall liegen, in Analogie zu (7a/7b), die beiden Diastereomere (8a) und (8b) mit entgegengesetzter Konfiguration an den Metallatomen im Verhältnis von 1:1 vor. Die Molekülstruktur im Kristall wird in Abbildung 5 gezeigt.

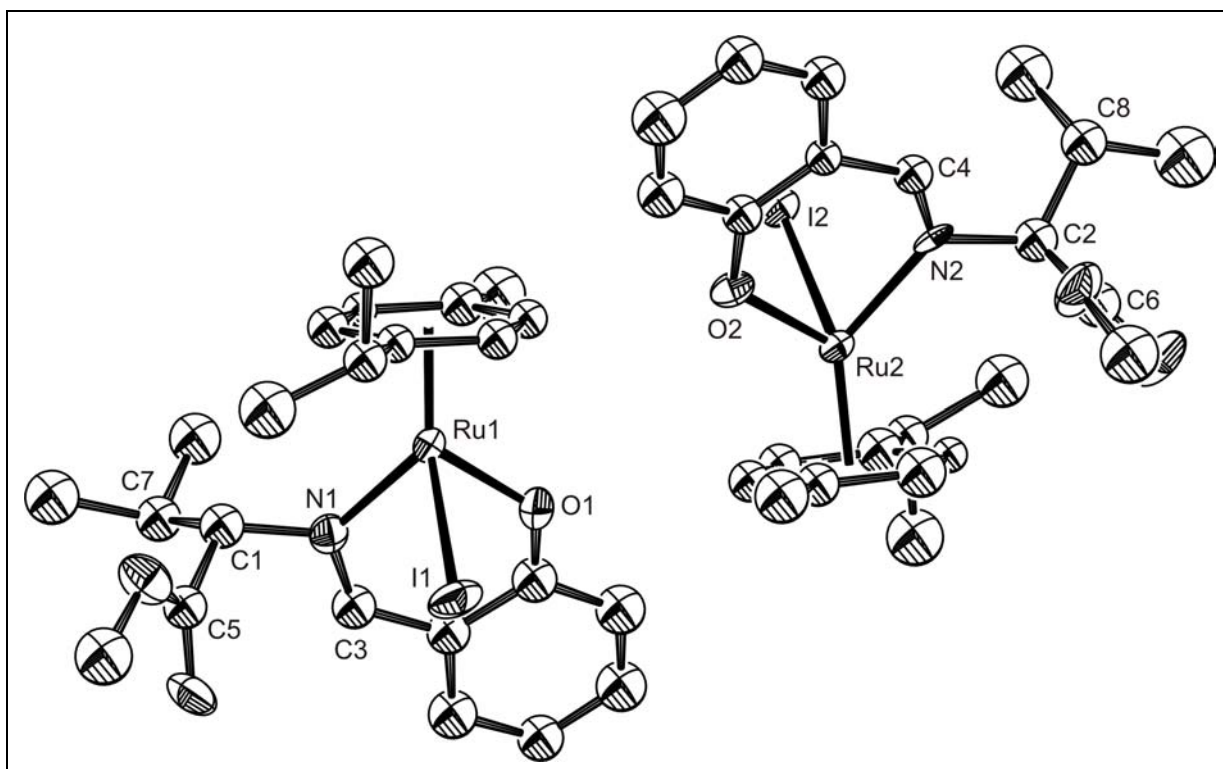
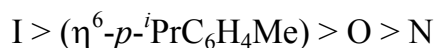


Abbildung 5: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{I}]$ (8a/8b); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

An den stereogenen Kohlenstoffatomen (C1, C2) liegt die erwartete (*S*)-Konfiguration vor. Die Rutheniumzentren sind pseudotetraedrisch von vier verschiedenen Substituenten umgeben, woraus sich ein chirales Metallatom ergibt. Zur Festlegung der Rutheniumkonfiguration werden folgende Ligandenprioritäten herangezogen [57,58]:



Es ergibt sich die (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration für das Molekül mit Ru1 als Zentralatom und für das Rutheniumatom Ru2 die (S_{Ru}, S_C)-Konfiguration.

Aufgrund der großen Ähnlichkeit mit der Molekülstruktur von (**7a/7b**) sei an dieser Stelle auf eine eingehendere Strukturbeschreibung verzichtet und auf den Abschnitt 3.6.2 verwiesen. Tabelle 4 enthält die wichtigsten Bindungsparameter von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{I}]$ (**8a/8b**).

Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**8a/8b**).

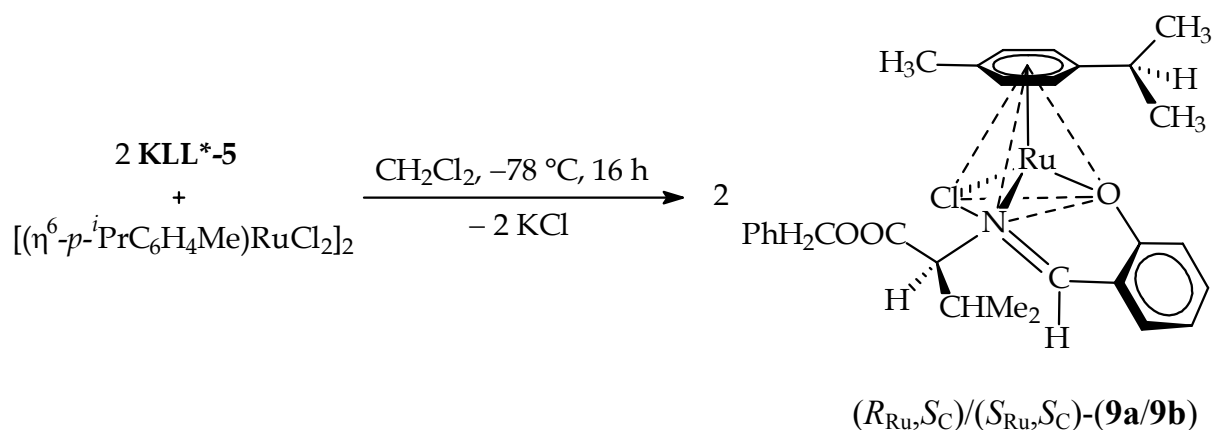
a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:	(R_{Ru}, S_C)-(8a)	(S_{Ru}, S_C)-(8b)
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.687	1.690
Ru – I	2.7642(15)	2.7433(13)
Ru – O	2.037(16)	2.059(13)
Ru – N	2.077(15)	2.091(15)
b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:		
O – Ru – I	85.7(4)	86.8(3)
N – Ru – I	86.1(3)	84.4(3)
O – Ru – N	88.6(6)	88.7(6)
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:		
C5 – C1 – N1 – Ru1	–104.2(15)	
C7 – C1 – N1 – Ru1	129.5(14)	
C6 – C2 – N2 – Ru2		–86.9(17)
C8 – C2 – N2 – Ru2		144.6(13)

Die beiden Moleküle sind wiederum „quasi-zentrisch“ angeordnet. Der Verlust der Zentrosymmetrie ist durch die vorgegebene (*S*)-Konfiguration am stereogenen C-Atom in den Diastereomeren bedingt.

3.8 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}5)\text{Cl}]$ (**9a/9b**)

3.8.1 Synthese

In Schema 14 ist der Reaktionsverlauf der Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}5)\text{Cl}]$ (**9a/9b**) abgebildet. Die Darstellung folgt der Vorschrift, die bereits unter 3.4.1 beschrieben wurde. Das ölige Rohprodukt wird durch mehrmaliges Umfällen aus Methylenchlorid mit Petrolether gereinigt und man erhält das Produkt als mikrokristallinen rotbraunen Feststoff.



Schema 14: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}5)\text{Cl}]$ (**9a/9b**); abgebildet ist nur das Diastereomer (**9a**) mit ($R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration.

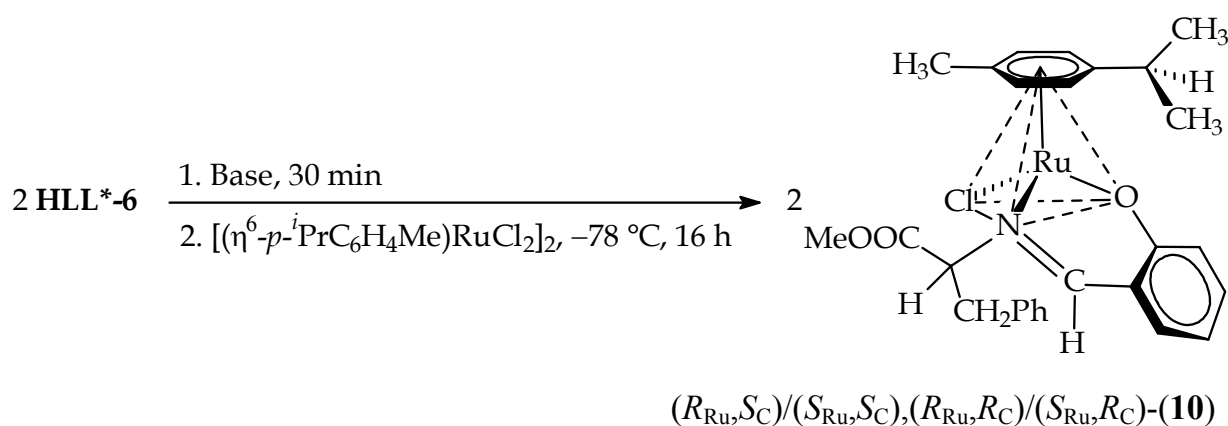
Anhand der Signale des Methylsubstituenten des Cymol-Liganden bei 2.04 und 2.18 ppm lässt sich das Diastereomerenverhältnis mit 80:20 in CDCl_3 errechnen. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur aufbewahrt und anschließend erneut vermessen. Es zeigte sich keine Änderung in der Diastereomerenverteilung. Unter Berücksichtigung der unter 3.6.2 beschriebenen Ergebnisse und der Ähnlichkeit beider Komplexe, kann davon ausgegangen werden, dass sich das thermodynamische Gleichgewicht bereits während der Synthese einstellt. Auf eine Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den Signalen des in Lösung bevorzugten Isomers durch detaillierte NMR-Studien wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Zahlreiche Kristallisationsversuche aus verschiedenen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen lieferten keine röntgenstrukturauglichen Kristalle.

3.9 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-6})\text{Cl}]$ (10)

3.9.1 Synthese

Der Reaktionsverlauf für die Synthese von (10), die sich im Grunde an der in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Vorschrift orientiert, ist in Schema 15 dargestellt.



Schema 15: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-6})\text{Cl}]$ (10); abgebildet ist nur das Diastereomer mit (R_{Ru}) -Konfiguration.

Aufgrund der bei der Beschreibung der Ligandensynthese erwähnten Racemisierungsgefahr (*vide supra*, S. 13) wurde bei der Darstellung von (10) ein Hauptaugenmerk auf die Verwendung geeigneter Basen und Lösungsmittel gelegt. In einem Testansatz wurden zunächst die Standardreaktionsbedingungen (CH_2Cl_2 als Lösungsmittel und Kalium-*tert*-butylat als Base) erprobt. Die Untersuchung des entstandenen Komplexes mittels Drehwertmessungen und Röntgenstrukturanalyse zeigte deutlich den Verlust der optischen Aktivität im Liganden. Im Folgenden wurden für die Abspaltung des Phenolprotons eine Reihe von schwächeren Basen (DBU, Triethylamin, Pyridin) sowie tiefere Temperaturen getestet. Enantiomerenreinheit am stereogenen Kohlenstoff konnte jedoch auch unter Verwendung unpolarer Lösungsmittel nicht erreicht werden. Das aus dem ^1H -NMR-Spektrum anhand der Singulets für die Methylestergruppe bei 3.78 und 3.73 ppm ermittelte Diastereomerenverhältnis von 80:20 repräsentiert somit das Verhältnis der zueinander diastereomeren Enantiomerenpaare $(R_{\text{Ru}}, R_{\text{C}}), (S_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ und $(R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}}), (S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}})$.

auf. In Tabelle 5 sind die Bindungslängen und -winkel für ein Isomer aufgelistet. Da die weiteren Isomere ausschließlich durch Symmetrieoperationen erzeugt werden, sind deren Bindungsparameter mit den angegebenen Werten identisch.

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**10**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.678	O – Ru – Cl	85.47(7)
Ru – Cl	2.4336(8)	N – Ru – Cl	83.94(7)
Ru – O	2.065(2)	O – Ru – N	88.24(9)
Ru – N	2.101(2)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C2 – N – C1 – C3	–70.0(3)		
C2 – N – C1 – C4	57.7(3)		
C3 – C1 – N – Ru	106.1(2)		
C4 – C1 – N – Ru	–126.3(2)		

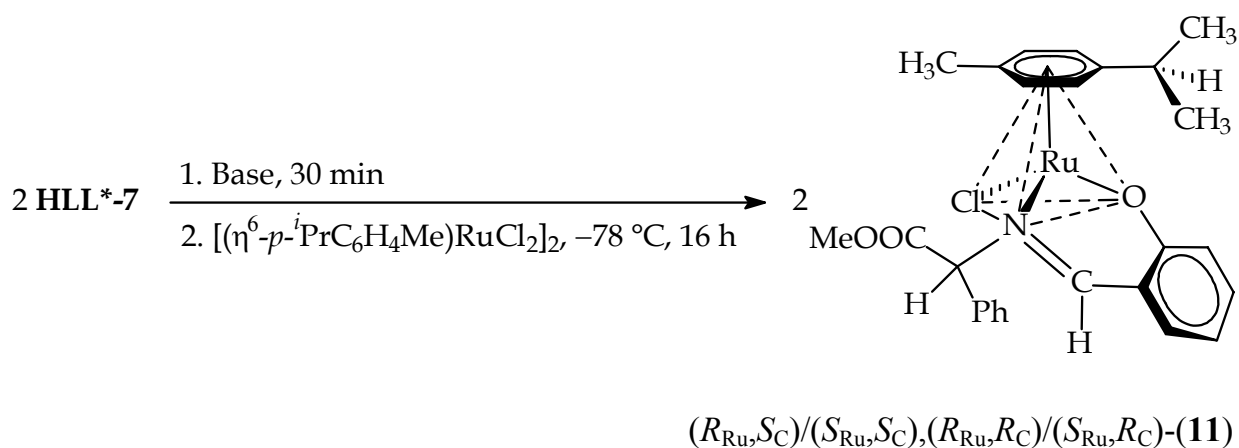
Die Ru–C-Abstände bewegen sich zwischen 2.176 und 2.205 Å bei einem mittleren C–C-Abstand von 1.416 Å. Sowohl der Aren-Ligand als auch der Chelatring sind weitgehend planar mit einer maximalen Abweichung von 2 °. Die Untersuchung weist somit im Vergleich zu ähnlichen Komplexen keine Besonderheiten auf.

Strukturuntersuchungen an zahlreichen Kristallen ergaben immer das Auftreten des (*R*_{Ru},*S*_C),(*S*_{Ru},*R*_C)-Enantiomerenpaares. Bei verwandten Verbindungen kristallisiert meist nur ein Diastereomer aus der Mischung und das zweite Diastereomer wird durch Epimerisierung in Lösung gebildet. Auch bei Verbindung (**10**) kann davon ausgegangen werden, dass das im ¹H-NMR-Spektrum sichtbare zweite Enantiomerenpaar mit (*S*_{Ru},*S*_C),(*R*_{Ru},*R*_C)-Konfiguration erst in Lösung durch Konfigurationsumkehr am Metall entsteht.

3.10 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$ (**11**)

3.10.1 Synthese

Ausgehend von Ligand (**HLL**^{*}-7) konnte nach dessen Deprotonierung und durch Reaktion mit $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ der Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$ (**11**) als rotbrauner Feststoff isoliert werden (Schema 16).



Schema 16: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$ (**11**); abgebildet ist nur das Diastereomer mit (R_{Ru}) -Konfiguration.

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum von (**11**) in CDCl_3 wurde durch Integration geeigneter Signale ein Diastereomerenverhältnis von 92:8 ermittelt. Wie schon in Abschnitt 3.9.1 angesprochen, wurde auch hier vollständige Racemisierung des chiralen Kohlenstoffs beobachtet. Es liegen somit in Lösung erneut vier Diastereomere vor, von denen jeweils zwei zueinander spiegelbildliche Formen darstellen. Die Erhöhung des Diastereomerenüberschusses von 40 % bzw. 60 % *de* in Komplex (**7**) bzw. (**10**) auf 84 % *de* basiert auf einer Zunahme von positiven Wechselwirkungen. Da sich die Verbindungen (**10**) und (**11**) jedoch nur in einer CH_2 -Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom unterscheiden, kann an dieser Stelle nicht entschieden werden, ob einzig $\text{C-H} \cdots \pi$ -Wechselwirkungen und/oder $\text{O} \cdots \text{H}$ -Brücken für diese Erhöhung verantwortlich sind.

3.10.2 Molekülstruktur

Zur Kristallisation von (**11**) wurde eine Probe in Toluol gelöst, mit Petrolether überschichtet und bei +4 °C gelagert. Aus dem Kristallisat wurden Einkristalle in röntgenographischer Qualität isoliert. Abbildung 7 zeigt als Ergebnis der durchgeführten Röntgenstrukturuntersuchung eines der beiden Moleküle der Elementarzelle. Visualisiert ist das Molekül mit (S_{Ru}, R_C)-Konfiguration. Das spiegelbildliche Isomer wird durch die Symmetrie der Raumgruppe $P \bar{1}$ erzeugt und wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

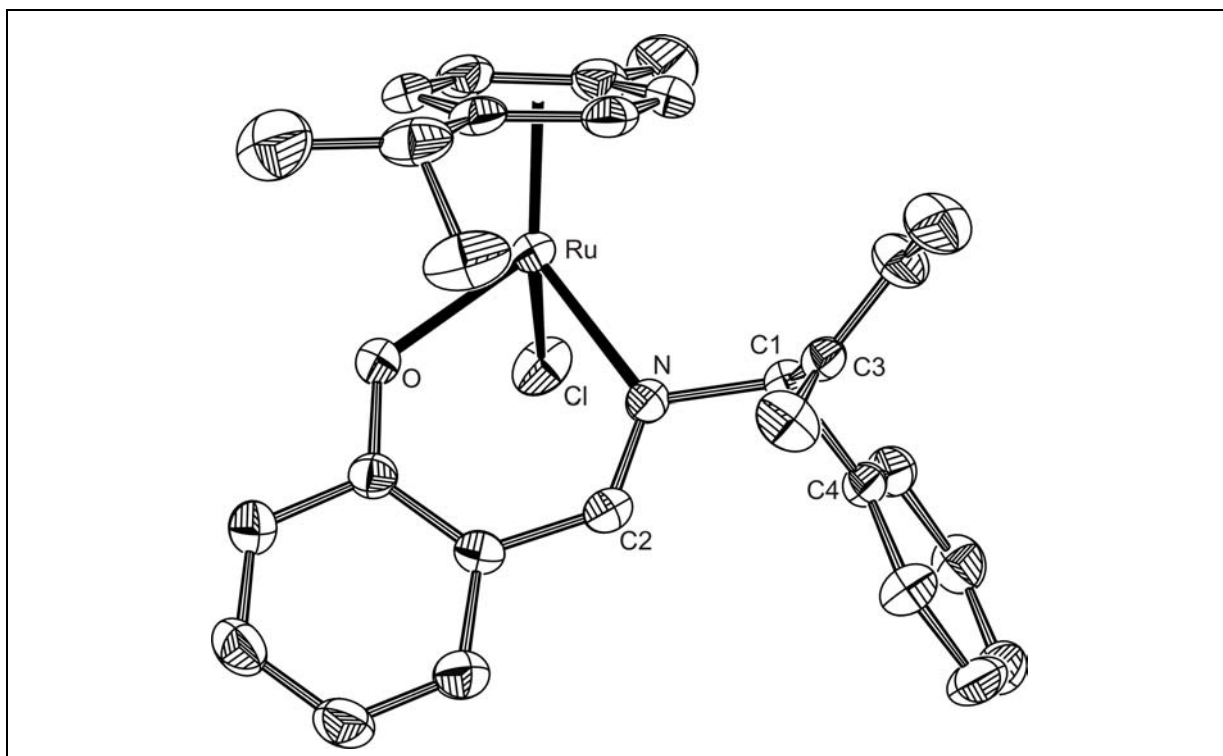


Abbildung 7: Molekülstruktur von (S_{Ru}, R_C)- $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$; Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Zur Bestimmung der Konfiguration am Metall ergeben sich nach den Sequenzregeln folgende Ligandenprioritäten:



Dem so ermittelten $(S_{\text{Ru}}, R_{\text{C}}), (R_{\text{Ru}}, S_{\text{C}})$ -Enantiomerenpaar werden unter Vorbehalt die Signale des Hauptisomeren in Lösung zugeordnet. Die Bindungslängen und -winkel liegen im Rahmen der bei verwandten Verbindungen gefundenen Werte [53,54,59]. Tabelle 6 enthält eine Auswahl dieser Daten. Weitere Angaben zur genaueren Strukturbestimmung finden sich im Anhang.

Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (11).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.681	O – Ru – Cl	85.22(5)
Ru – Cl	2.4391(8)	N – Ru – Cl	82.46(5)
Ru – O	2.0582(19)	O – Ru – N	88.59(8)
Ru – N	2.096(2)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C2 – N – C1 – C3	–75.7(3)		
C2 – N – C1 – C4	50.4(3)		
C3 – C1 – N – Ru	102.48(19)		
C4 – C1 – N – Ru	–131.46(17)		

3.11 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{Cl}]$ (12a/12b)

Nach der erfolgreichen Synthese der $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*)\text{Cl}]$ -Komplexe mit N,O-Liganden (siehe Komplexe (4) bis (11)) sollten die Liganden auf S,N-Systeme erweitert werden.

Das gewählte Thiobenzamid (**HLL^{*}-8**) wurde in unserer Arbeitsgruppe erstmals 1977 erfolgreich als chiraler Chelatligand zur Synthese optisch aktiver Übergangsmetall-Komplexe verwendet. Die quadratisch-pyramidalen Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(thioamidato)-Komplexe mit Molybdän bzw. Wolfram als Zentralatom wurden in ihre diastereomeren Formen getrennt und hinsichtlich ihrer Konfigurationsstabilität untersucht. Der Komplex $\text{CpMo}(\text{LL}^*\text{-8})(\text{CO})_2$ zeigte hierbei eine Halbwertszeit von 32 min für die Annäherung an das Epimerisierungsgleichgewicht bei 40 °C in Toluol [45].

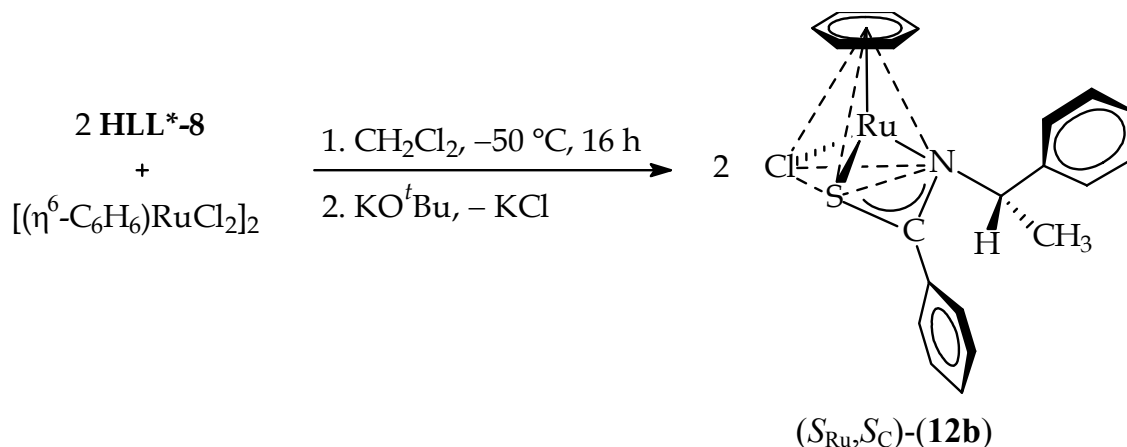
Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun das Ziel verfolgt, den Thioamid-Liganden in die Aren-Ruthenium-Chemie einzuführen und Untersuchungen zur Konfigurationsänderung am Metall in Lösung durchzuführen.

3.11.1 Synthese

Da die zu der Synthese der Komplexe (4) bis (11) analoge Darstellung nicht zum gewünschten Produkt führte, musste eine modifizierte Reaktionsführung verwendet werden.

Das Thioamid (**HLL^{*}-8**) wurde in Methylenchlorid gelöst, auf –50 °C abgekühlt und mit dem Ruthenium-Dimeren $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ versetzt. Nach 16stündigem Rühren und anschließender Filtration über Celite[®] wurde ein Zwischenprodukt isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum sowie der Nachweis des Massenpeaks zeigten deutlich die Anwesenheit des NH-Protons, jedoch im Vergleich zum freien Liganden um 3 ppm tieffeldverschoben. Nach Abspaltung des NH-Protons aus dem Zwischenprodukt mit Kalium-*tert*-butylat bei Raumtemperatur gelangt man zum Endprodukt. Alle Versuche zur Deprotonierung des Liganden und der anschließenden direkten Komplexierung scheiterten, sodass sich der „Umweg“ über die Isolierung der Zwischenstufe als Methode der Wahl herausstellte.

Das gewünschte Produkt kann mittels Chromatographie an Kieselgel, nach Abtrennung eines schwach gelben Vorlaufs, als tiefrote Zone isoliert werden (Schema 17). Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen orangefarbenen Feststoff.



Schema 17: Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*-8)\text{Cl}]$ (12b).

Das ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes zeigte in CDCl_3 nur die Signale eines Diastereomers. Auch nach 24 Stunden bei Raumtemperatur ergab sich keine Änderung im Diastereomerenverhältnis.

Um Aussagen über die Konfigurationsstabilität von (12) treffen zu können, wurde eine diastereomerenreine, kristalline Probe (Kristallstrukturanalyse siehe nächster Abschnitt) in Benzol- d_6 gelöst und nach Aufnahme des NMR-Spektrums für insgesamt 24 Stunden bei 40°C thermostatisiert. Alle Messungen (nach 2, 4, 6 und 24 h) lieferten unveränderte Ergebnisse in Bezug auf die Verteilung der Diastereomeren, allerdings wurde bereits nach 6 Stunden erhebliche Zersetzung des Produkts festgestellt. Die Möglichkeit einer schnellen Umwandlung der beiden Diastereomere und die damit verbundene Koaleszenz im ^1H -NMR-Spektrum wurde durch Messung von Tieftemperaturspektren überprüft. Auch hier lassen die Spektren, die in 20°C -Schritten bis zu einer Temperatur von -80°C in CD_2Cl_2 gemessen wurden, jeweils nur Signale eines Diastereomers ohne merkliche Linienverbreiterung erkennen. Ein schnelles Gleichgewicht zwischen den beiden Diastereomeren kann somit weitestgehend ausgeschlossen werden. Aufgrund dieser Befunde kann dem Komplex (12) Konfigurationsstabilität über den untersuchten Temperaturbereich zugeschrieben werden. Die Konfiguration in Lösung sollte demnach mit der im Kristall gefundenen Anordnung (vgl. nächster Abschnitt) übereinstimmen.

3.11.2 Molekülstruktur

Durch Kristallisation aus Toluol/Petrolether bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ war es möglich, Einkristalle der Verbindung zu gewinnen. Die Kristallstrukturanalyse ergab die Anwesenheit von drei unabhängigen Molekülen in der Elementarzelle, die durch die Symmetrie der Elementarzelle vervierfacht werden. Abbildung 8 zeigt aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eines dieser Moleküle. Bindungslängen und -winkel differieren im Rahmen der Messgenauigkeit nicht.

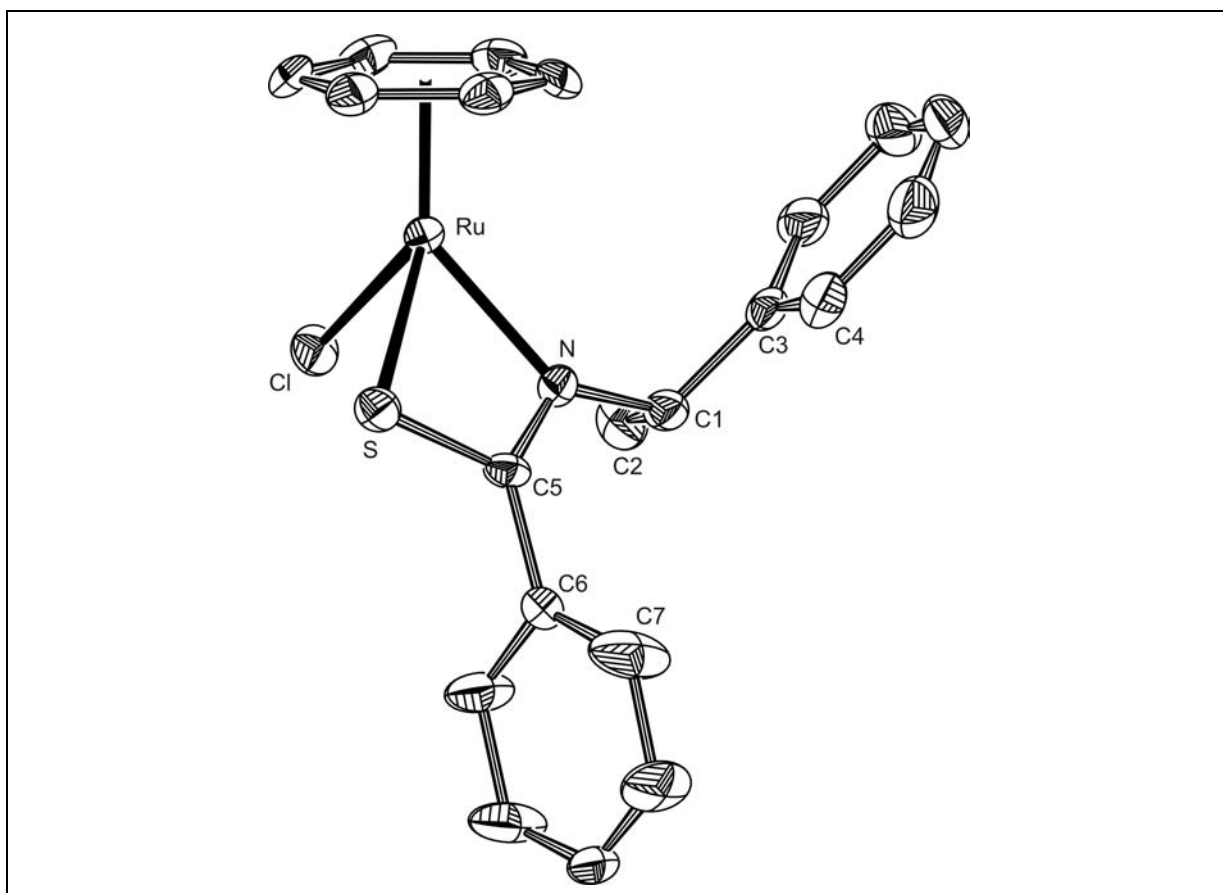
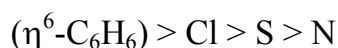


Abbildung 8: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{Cl}]$ (**12b**); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Jedes der drei symmetrieunabhängigen Moleküle besitzt am stereogenen Kohlenstoffatom die erwartete (*S*)-Konfiguration. Die Konfiguration an den Metallzentren, die mithilfe der erweiterten Sequenzregeln zugeordnet wurde, ist ebenfalls in allen Fällen identisch.

Die Ligandenprioritäten ergeben sich wie folgt [57,58]:



Somit liegen die Rutheniumzentren (*S*)-konfiguriert vor. In Tabelle 7 sind die wichtigsten Bindungsparameter zusammengefasst.

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**12b**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.681	S – Ru – Cl	87.34(6)
Ru – Cl	2.4129(16)	N – Ru – Cl	82.76(13)
Ru – S	2.4045(14)	S – Ru – N	66.73(14)
Ru – N	2.111(5)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
N – C1 – C2 – C3	62.8(6)		
N – C5 – C6 – C7	126.6(6)		
C3 – C1 – N – Ru	63.1(6)		
C2 – C1 – N – Ru	–61.6(6)		

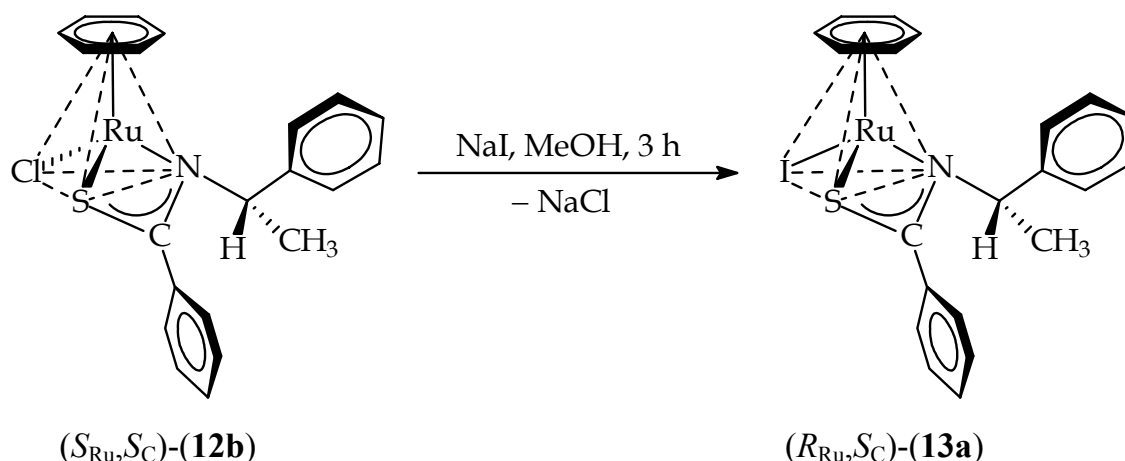
Die Bindungsabstände und -winkel bewegen sich, mit Ausnahme des relativ kleinen S-Ru-N-Winkels, in den Bereichen, wie sie auch bei den bereits beschriebenen Komplexen gefunden wurden. Abbildung 8 zeigt deutlich die flächenorientierte Anordnung des Phenyl-Substituenten am stereogenen C-Atom zum Aren-Liganden. Diese Anordnung führt zu einer positiven Wechselwirkung [61]. Der kleinste Substituent am chiralen Kohlenstoff, das Wasserstoffatom, ist in diesem Falle nicht in Richtung des einzähnigen Liganden orientiert, sondern in Richtung des Chelatring-Kohlenstoffs. Der Phenylrest am Kohlenstoffatom des Metallacyclus ist um 30 ° aus einer orthogonalen Stellung zum Chelatring gekippt. Der Bindungsabstand zwischen dem chiralen Kohlenstoffatom C1 und dem Stickstoffatom beträgt 1.29 Å und liegt damit im Bereich einer CN-Doppelbindung. Der Abstand von 1.73 Å für die Bindung zwischen Kohlenstoff C1 und Schwefel befindet sich etwa genau in der Mitte zwischen CS-Einfach- und Doppelbindung [66]. Die Doppelbindung ist somit delokalisiert.

3.12 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{I}]$ (13a/13b)

Nach der erfolgreichen Synthese des Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{Cl}]$ (12a/12b) sollte im Hinblick auf eine Verwendung als Katalysatorvorstufe für die Olefinisomerisierung (siehe Abschnitt 6) der analoge Iodid-Komplex dargestellt werden. Unter Verwendung von Iodid-Komplexen konnten, wie frühere Untersuchungen [52] gezeigt haben, im Vergleich zu den Chlorid-Komplexen bei der später besprochenen enantioselektiven Doppelbindungsisomerisierung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin größere Enantiomerenüberschüsse erzielt werden.

3.12.1 Synthese

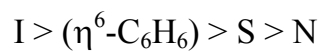
Der Halogen-Austausch erfolgt analog der in Abschnitt 3.7.1 beschriebenen Methode in Methanol unter Zugabe von Natriumiodid (Schema 18). Die sich von hell- nach dunkelorange ändernde Farbe der Lösung zeigt eine erfolgreiche Umsetzung an. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Methylenchlorid gelöst und von den darin unlöslichen Natriumhalogeniden mittels Filtration über Celite[®] befreit.



Schema 18: Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{I}]$ (13a).

Das ^1H -NMR-Spektrum von (13) lässt, wie schon das Spektrum von Komplex (12), wiederum nur die Signale eines Diastereomers erkennen. Geht man von einer deckungs-

gleichen Anordnung des Iodid-Komplexes (**13**) und des Chlorid-Komplexes (**12**) aus, so lässt sich dem in Lösung beobachteten Diastereomer die (R_{Ru}, S_C)-Konfiguration zuordnen. Diese Zuordnung erfolgt auf Basis der auf π -Systeme erweiterten Sequenzregeln [57,58]. Die Ligandenprioritäten ergeben sich demnach wie folgt:



3.13 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{Cl}]$ (14a/14b)

Der im Folgenden beschriebene Halbsandwich-Komplex (**14**) wurde 1995 von ATTAR und NELSON synthetisiert, vollständig charakterisiert und publiziert [67] (allerdings mit spiegelbildlicher Ligandenkonfiguration). In Vordergrund des Interesses standen Untersuchungen zu der von den Autoren postulierten Konfigurationsstabilität des Komplexes. Diese wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit widerlegt. Die detaillierte Betrachtung der Epimerisierung sowie die kinetischen Messungen sind in Kapitel 5 wiedergegeben.

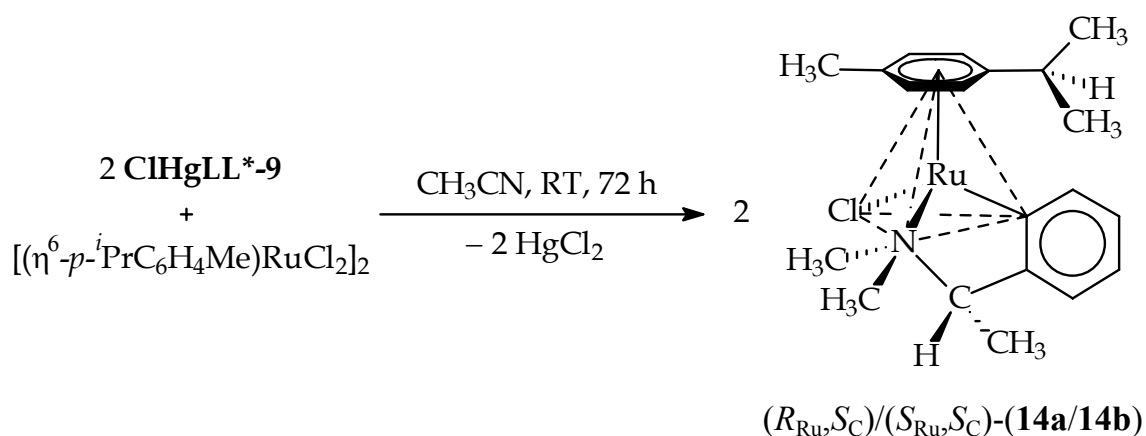
An dieser Stelle sei kurz auf die Synthese von (**14**) eingegangen, da die in der Literatur angegebene Vorschrift nach mehreren Versuchen das Produkt nicht in ausreichenden Ausbeuten lieferte. Die Reaktionsführung wurde deshalb wie folgt modifiziert.

3.13.1 Synthese

Die Umsetzung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ mit (**ClHgLL^{*}-9**) zu Komplex (**14**) ist in Schema 19 gezeigt. Die Edukte werden in Acetonitril gelöst und 72 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird danach abgezogen und der orangebraune Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen. Aus der so erhaltenen klaren, tieforangefarbenen Lösung fällt beim Stehen ein grauer Niederschlag (größtenteils Quecksilber(II)-chlorid) aus. Dieser wird über Celite[®] abfiltriert. Das tiefrote Filtrat wird eingeeengt und durch Chromatographie an Aluminiumoxid von den Verunreinigungen abgetrennt. Das Produkt kristallisierte in Form von langen, orangefarbenen Nadeln aus einer Methylenchlorid-Lösung, die mit einem Ether-Hexan-Gemisch (1:1) überschichtet wurde.

Der Komplex (**14**) zeigt bei Raumtemperatur in seinem ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 das in der Literatur [67] angegebene Diastereomerenverhältnis von 83:17 (66 % *de*) und in deuterierten Methylenchlorid ein sich nur geringfügig unterscheidendes Verhältnis von 89:11 (78 % *de*). Dieser Unterschied lässt sich auf Lösungsmittelleffekte zurückführen. Die Ermittlung des Diastereomerenverhältnisses kann auf einfache Weise an verschiedenen Signalen vorgenommen werden. In erster Linie eignen sich dafür die Signale bei 2.38 und 1.87 ppm bzw. bei 2.05 und 1.69 ppm für die beiden Methyl-

Gruppen am Stickstoffatom. Die kleineren ppm-Werte beziehen sich dabei jeweils auf das Diastereomer mit geringerem Anteil in Lösung.



Schema 19: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-9)\text{Cl}]$ (14a/14b); abgebildet ist nur das Diastereomer (14b) mit (*S*_{Ru}, *S*_C)-Konfiguration.

Für eine eingehendere Diskussion des Protonenspektrums sei auf den Abschnitt 7.4.11 des Experimentellen Teils bzw. die Literatur [67] verwiesen.

3.13.2 Molekülstruktur

Im Folgenden soll die Molekülstruktur von (14) im Kristall kurz beschrieben werden, da es sich hierbei um das Spiegelbild der publizierten Struktur [67] handelt.

Durch Übersichten des in Methylenchlorid gelösten Komplexes mit einem 1:1-Gemisch aus Ether und Hexan konnten Kristalle gezüchtet werden, die für eine Strukturanalyse von ausreichender Qualität waren. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 9 dargestellt. Am chiralen C-Atom des Liganden findet man die erwartete (*S*)-Konfiguration. Die Konfiguration am Metall kann unter Zuhilfenahme der erweiterten Sequenzregeln bestimmt werden [57,58]. Es gelten folgende Prioritäten der Liganden:



Demzufolge wird dem Rutheniumatom die (*R*)-Konfiguration zugewiesen.

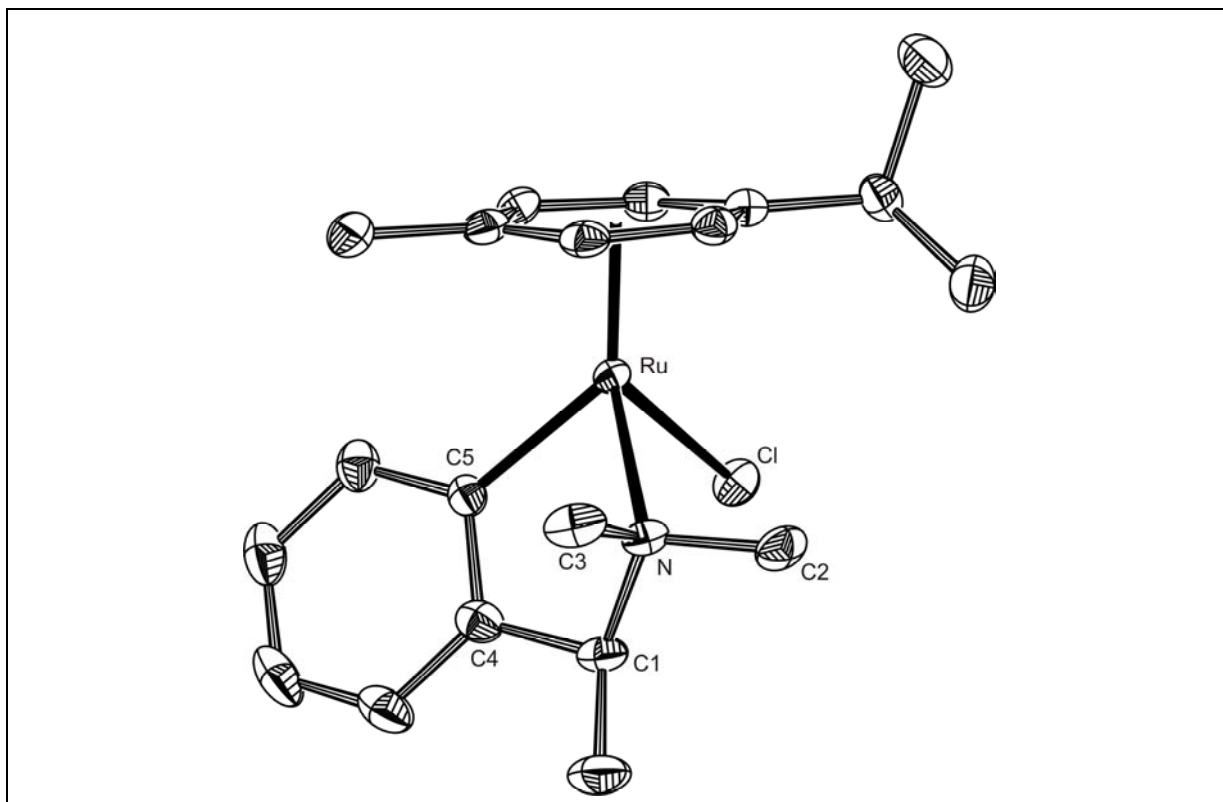


Abbildung 9: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (**14a**); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Eine Auswahl der Bindungsparameter enthält Tabelle 8.

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**14a**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Ru – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.708	Cl – Ru – C5	86.75(5)
Ru – Cl	2.4393(5)	N – Ru – Cl	88.36(5)
Ru – C5	2.0640(18)	N – Ru – C5	77.86(7)
Ru – N	2.2020(15)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C5 – Ru – N – C1	32.14(12)		
C5 – Ru – N – C2	152.11(16)		
C5 – Ru – N – C3	–88.20(13)		

Die Atome des fünfgliedrigen Metallacyclus sind nicht planar angeordnet (das Kohlenstoffatom C1 ist um ca. 30 ° aus dieser Ebene gedreht). Die Abstände der Kohlenstoffatome des Aren-Liganden variieren zwischen 2.187 und 2.297 Å, bei einem mittleren C–C-Abstand von 1.417 Å.

Messungen an verschiedenen Kristallen lieferten identische Ergebnisse, sodass von einer Diastereomerenreinheit der kristallinen Probe ausgegangen werden kann. Tieftemperaturmessungen bestätigten diese Annahme. Abbildung 10 zeigt charakteristische Signale der ^1H -NMR-Spektren bei -80 °C und bei Raumtemperatur. Deutlich erkennbar weist Bild *A* nur die Signale eines Diastereomers auf, wohingegen in Bild *B* zusätzlich die Signale des zweiten Diastereomers auftreten. Die sich daraus ergebende Konfigurationslabilität des Komplexes wurde im Rahmen dieser Arbeit genauer untersucht. Diese Analysen sind in Abschnitt 5.2 zusammengefasst.

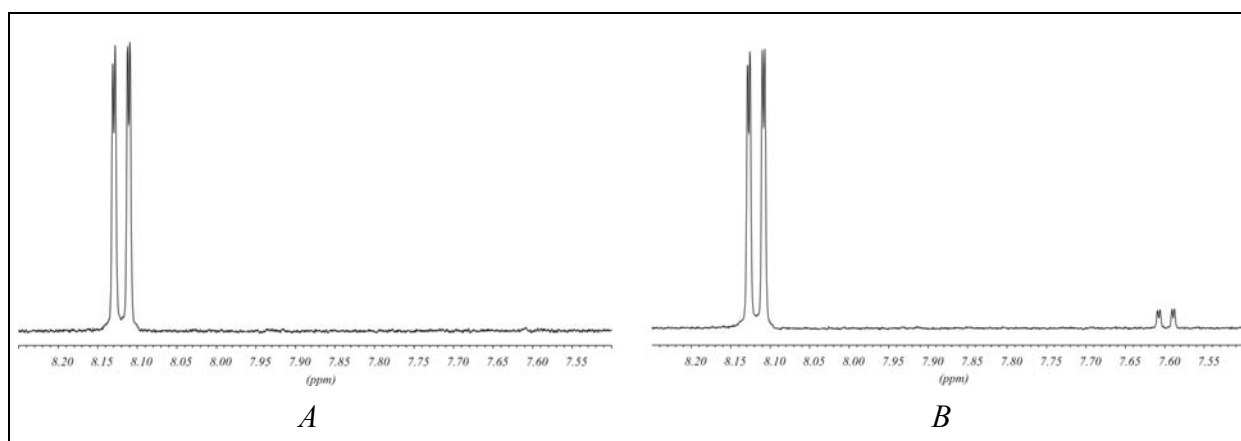


Abbildung 10: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von (14a/14b) in CD_2Cl_2 ; A: -80 °C , B: Raumtemperatur.

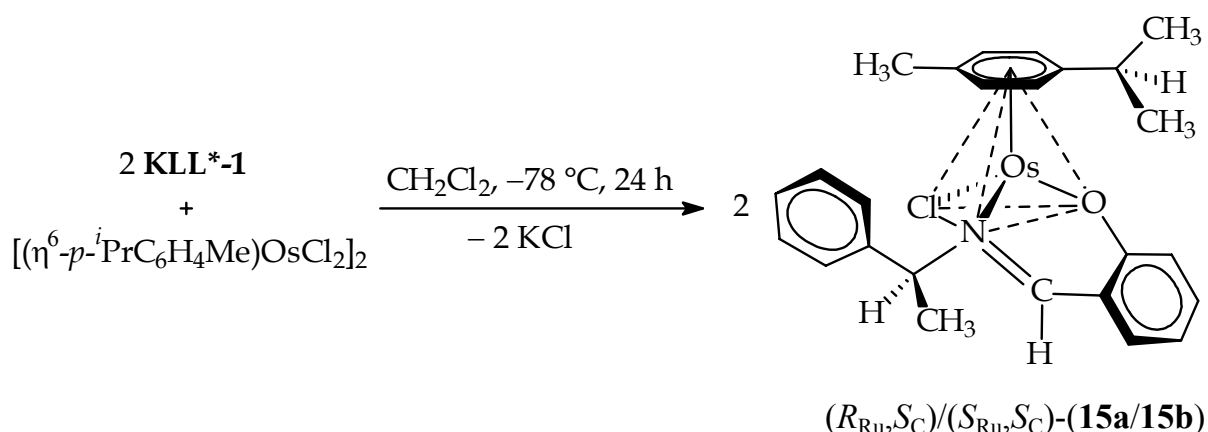
4 OPTISCH AKTIVE OSMIUM-KOMPLEXE

Verglichen mit den extensiv betriebenen Studien auf dem Gebiet der Aren-Ruthenium-Chemie, wurde an Aren-Osmium-Komplexen eine sehr viel geringere Anzahl an Untersuchungen durchgeführt. Erwähnenswerte Ausnahmen stellen hierbei die Arbeiten von WERNER dar [68]. Ziel dieser Arbeit war es nun, die in der Katalyse (siehe Abschnitt 6) bewährten Ruthenium-Komplexe den Komplexen des höheren Homologen Osmium gegenüberzustellen. Ebenso sollten Eigenschaften wie Komplexbeständigkeit, Konfigurationsstabilität usw. untersucht werden. Dazu wurden drei Liganden ausgewählt und die entsprechenden *p*-Cymol-Osmium(II)-Verbindungen synthetisiert. Die dimere Vorstufe der Osmium-Komplexe wurde analog zum Ruthenium-Vorläufer dargestellt (siehe Abschnitt 3.2).

4.1 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (15a/15b)

4.1.1 Synthese

Der hier beschriebene Komplex stellt das Osmium-Analogon zum Ruthenium-Komplex (**4a/4b**) dar. Schema 20 visualisiert den Reaktionsverlauf der Synthese. Der Ligand (**HLL^{*}-1**), der zur Deprotonierung der Hydroxyl-Funktion mit Kalium-*tert*-butylat versetzt wird und dabei eine deutliche Farbvertiefung zeigt, wird auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und mit dem dimeren Osmium-Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{OsCl}_2]_2$ umgesetzt. Die erhaltene rote Lösung wird über Celite[®] und Kieselgel filtriert und das Solvens anschließend abgezogen. Man erhält einen orangefarbenen Feststoff. Das Verhältnis der beiden Diastereomeren in CDCl_3 beträgt 80:20 (60 % *de*) und ist somit etwas geringer als für den Komplex (**4**).



Schema 20: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*-1)\text{Cl}]$ (15a/15b); abgebildet ist nur das Diastereomer (15a) mit ($R_{\text{Os}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration.

4.1.2 Molekülstruktur

Zur Kristallisation wird eine Probe der Verbindung (**15**) in Toluol suspendiert und solange tropfenweise mit Methylenchlorid versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Diese wird mit dem doppelten Volumen an Petrolether überschichtet und bei +4 °C aufbewahrt. Aus dem Kristallisat konnten orange Einkristalle isoliert werden, an denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 11 gezeigt. Wie schon beim literaturbeschriebenen, analogen Ruthenium-Komplex [37a] treten auch hier die beiden Diastereomere im Verhältnis 1:1 in der asymmetrischen Einheit auf. Diese werden durch die Symmetrie der Elementarzelle verdoppelt, sodass sich vier Moleküle in der Elementarzelle befinden. Abbildung 11 zeigt bei beiden Diastereomeren deutlich eine flächenorientierte Anordnung des Phenyl-Substituenten im 1-Phenylethyl-Rest, welche eine stabilisierende Wechselwirkung ermöglicht [55,56,61]. An den chiralen Kohlenstoffatomen C1 und C3 liegt jeweils die erwartete (*S*)-Konfiguration vor. Die Konfiguration am Metall wird mit Hilfe folgender Ligandenprioritäten bestimmt [57,58]:



Das Molekül mit Os1 als Zentralatom erhält demnach die ($S_{\text{Os}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration, und das Molekül 2 die ($R_{\text{Os}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration.

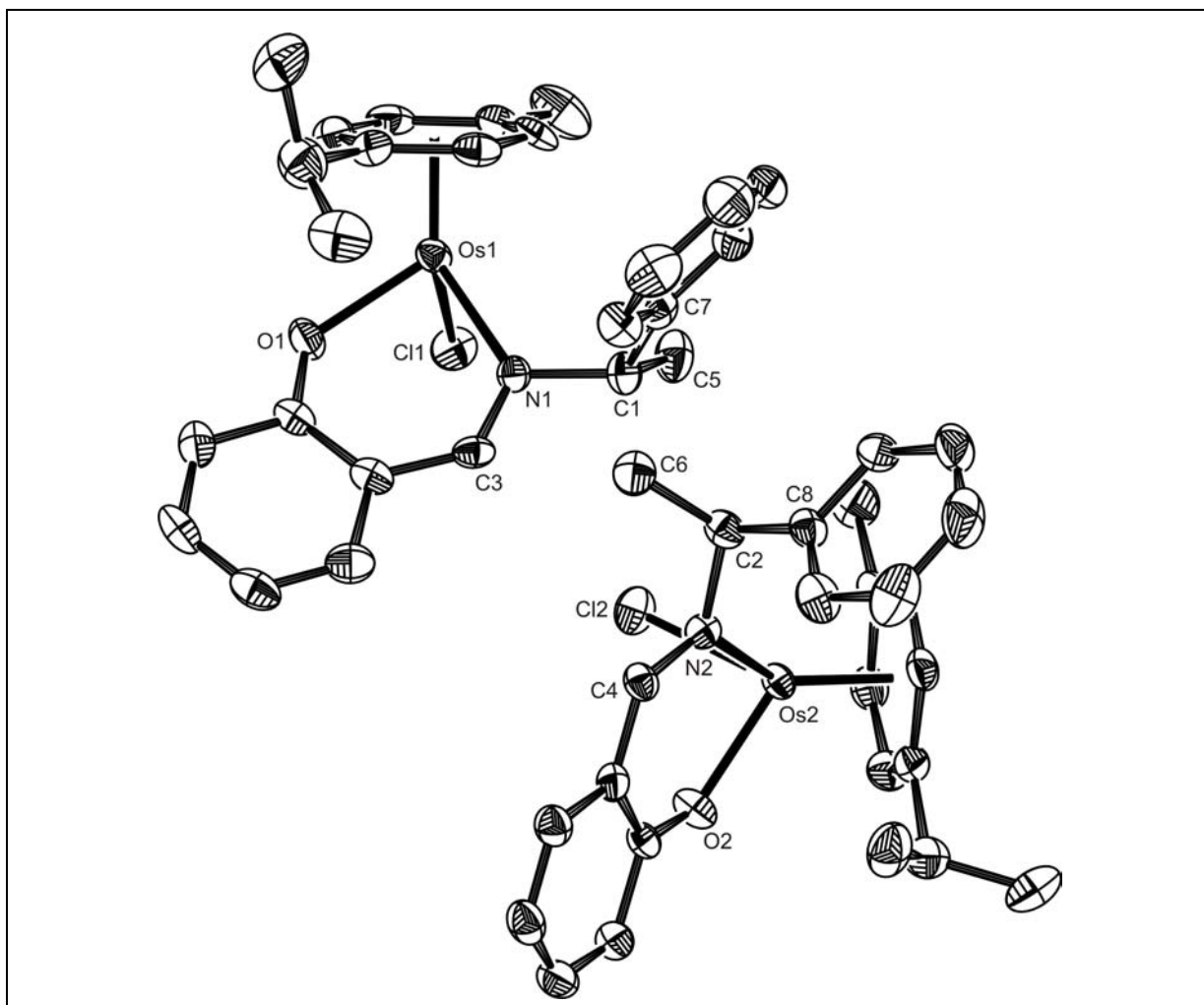


Abbildung 11: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-1})\text{Cl}]$ (**15a/15b**); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Der C_6 -Ring des Cymol-Liganden ist annähernd perfekt planar mit einer durchschnittlichen Abweichung von 0.01 Å. Die Bindungslängen zwischen dem Metall und den Kohlenstoffatomen des Aren-Liganden liegen zwischen 2.154 und 2.216 Å. Tabelle 9 enthält die wichtigsten Bindungsparameter. Die aufgeführten Diederwinkel belegen eine nahezu lotrechte Ausrichtung des Phenyl-Restes des Chelatliganden zur Chelatringebene.

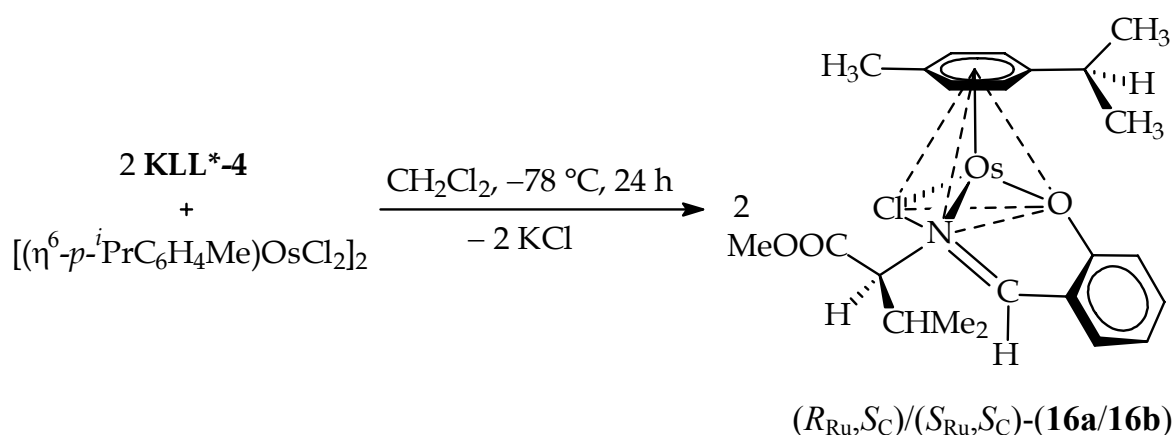
Tabelle 9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (15a/15b).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:	(R_{Ru}, S_C)-(15a)	(S_{Ru}, S_C)-(15b)
Os – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.662	1.667
Os – Cl	2.4414(16)	2.4436(17)
Os – O	2.079(4)	2.082(5)
Os – N	2.120(5)	2.096(5)
b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:		
O – Os – Cl	84.86(11)	85.06(15)
N – Os – Cl	80.85(15)	83.32(15)
O – Os – N	88.06(18)	88.0(2)
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:		
C7 – C1 – N1 – Os1		76.0(6)
C7 – C1 – N1 – C3		–102.4(6)
C8 – C2 – N2 – Os2	–90.1(5)	
C8 – C2 – N2 – C4	88.5(7)	

4.2 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (16a/16b)

4.2.1 Synthese

Komplex (**16a/16b**), der das Osmium-Analoge zu Komplex (**7a/7b**) darstellt, wurde auf identische Weise wie Komplex (**15a/15b**) dargestellt (Schema 21).



Schema 21: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (**16a/16b**); abgebildet ist nur das Diastereomer (**16a**) mit ($R_{\text{Os}}, S_{\text{C}}$)-Konfiguration.

Die Farbänderung von gelborange nach orangerot vollzieht sich hierbei schon nach zwei bis drei Stunden. Nach Filtration und Trocknung erhält man einen orangeroten Feststoff. Anhand der Singulett für die Estergruppe bei 3.85 und 3.74 ppm im ^1H -NMR-Spektrum von **(16)** lässt sich das Diastereomerenverhältnis bestimmen. Es beträgt 64:36 (28 % *de*) in CDCl_3 und ist, wie bereits beim Komplexpaar **(4)** und **(15)**, um 12 % *de* geringer, verglichen mit der entsprechenden Ruthenium-Verbindung. Nach 24stündigem Stehen bei Raumtemperatur ergab sich keine Veränderung der Diastereomerenverteilung.

4.2.2 Molekülstruktur

Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Toluollösung des Komplexes gelang es, rote Einkristalle der Verbindung zu züchten. Abbildung 12 zeigt das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse.

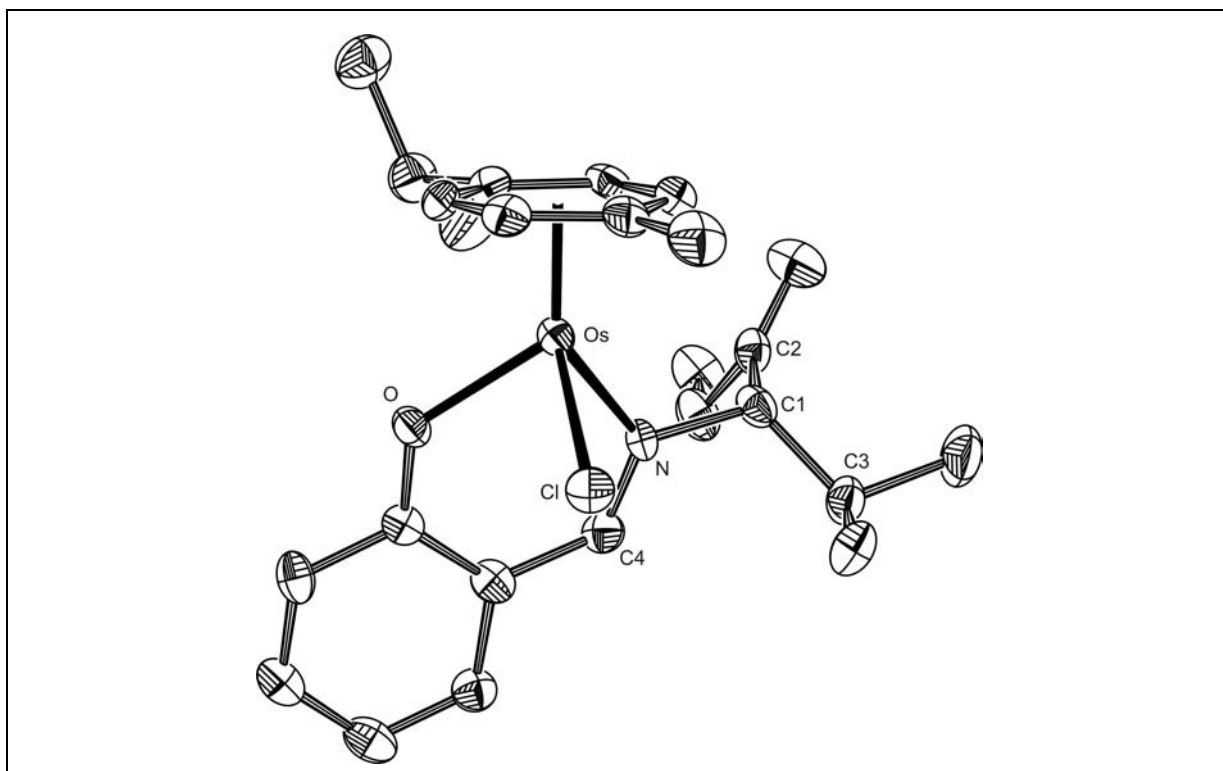


Abbildung 12: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (**16a**); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Bemerkenswerterweise kristallisiert im Falle des Komplexes (**16**) aus der Mischung nur eines der beiden Diastereomere und nicht, wie die Analogie zu Komplex (**7**) erwarten ließe, ein 1:1-Gemisch beider Formen. Zur Bestimmung der Konfiguration am Metallatom ergeben sich folgende Ligandenprioritäten [57,58]:



Demgemäß ist das Osmiumatom im Kristall der vorliegenden Verbindung (*R*)-konfiguriert. Der Ligand zeigt die erwartete (*S*)-Konfiguration. Tabelle 10 gibt einige

Bindungslängen und -winkel wieder. Diese bewegen sich in Bereichen wie sie sowohl beim Osmium-Komplex (**15**) als auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Ruthenium-Komplexen gefunden wurden. Die Methylester-Gruppe steht annähernd senkrecht auf der Chelatringebene, wohingegen die Isopropyl-Gruppe um ca. 50 ° zu dieser Ebene geneigt ist. Die Osmium-Kohlenstoff-Abstände bewegen sich zwischen 2.153 und 2.205 Å, bei einem Abstand von 1.655 Å des Aren-Liganden-Mittelpunkts zum Osmium.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**16a**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Os – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.655	O – Os – Cl	84.02(14)
Os – Cl	2.4330(17)	N – Os – Cl	83.98(15)
Os – O	2.077(5)	O – Os – N	87.3(3)
Os – N	2.101(5)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C4 – N – C1 – C2	79.8(7)		
C4 – N – C1 – C3	–49.0(8)		
C2 – C1 – N – Os	–99.4(6)		
C3 – C1 – N – Os	131.7(5)		

Um das Auftreten nur einer diastereomeren Form im Kristallisat zu verifizieren, wurden NMR-spektroskopische Tieftemperaturmessungen angefertigt. In Abbildung 13 ist das ¹H-NMR-Signal für das Wasserstoffatom am chiralen Kohlenstoff des Chelatliganden aus den Spektren bei –80 °C und bei Raumtemperatur gezeigt.

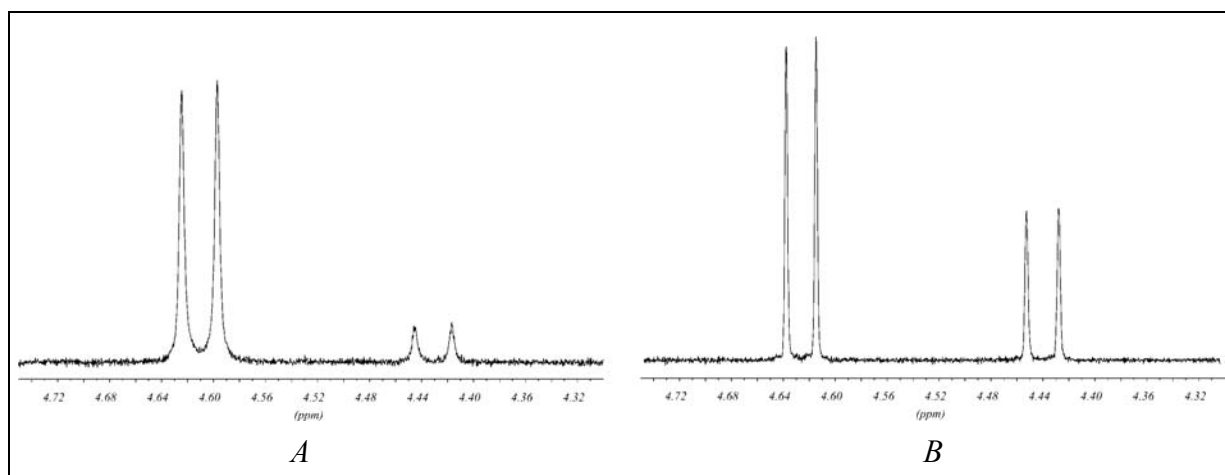


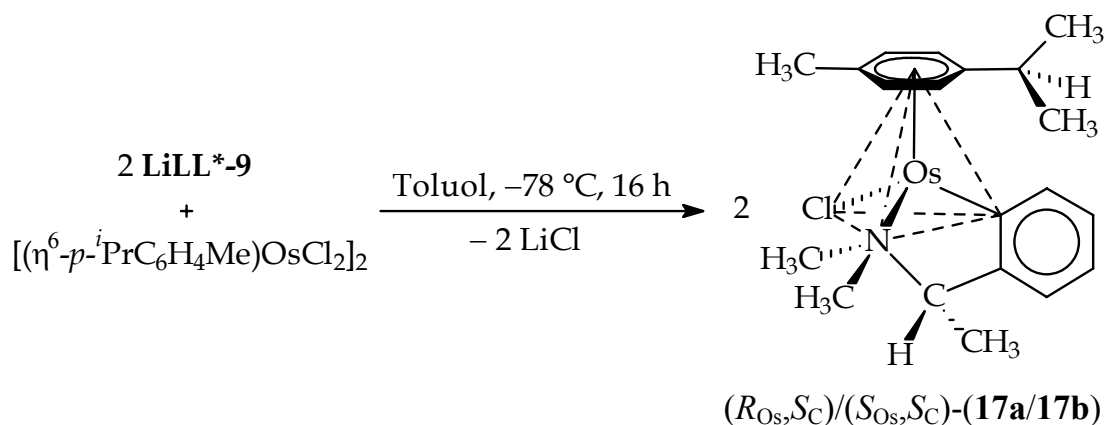
Abbildung 13: Ausschnitte aus den ^1H -NMR-Spektren (400 MHz) von (16a/16b) in CD_2Cl_2 ; A: -80°C , B: Raumtemperatur.

Deutlich erkennbar ist dabei die Änderung im Diastereomerenverhältnis von ca. 90:10 bei -80°C auf ca. 65:35 bei Raumtemperatur. Der zweite Wert stimmt mit dem nach der Synthese ermittelten Verhältnis überein und entspricht somit der Gleichgewichtsverteilung bei dieser Temperatur. Das Auftreten des in Lösung benachteiligten Isomers bei -80°C ist auf die Erwärmung der Probe während der Probenvorbereitung (bei der Filtration) und dem damit verbundenen Einsetzen des Epimerisierungsprozesses zurückzuführen. Wie beim analogen Ruthenium-Komplex (7) zeigt das sukzessive Erwärmen der Probe in 20°C -Schritten eine Veränderung in der Verteilung der Diastereomeren und verdeutlicht insofern die Konfigurationslabilität des Komplexes (16). Bei -20°C ist die Epimerisierung bereits fast vollständig abgeschlossen.

4.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{Cl}]$ (17a/17b)

4.3.1 Synthese

Die Darstellung des Komplexes (17) erfolgte im Prinzip analog zur Darstellung des Ruthenium-Komplexes (9). Da jedoch der Einsatz des Liganden ($\text{ClHgLL}^*\text{-}9$) nicht zum gewünschten Produkt führte, musste auf den *ortho*-lithiierten Liganden zurückgegriffen werden. Dies bedingte auch einen Lösungsmittelwechsel von Acetonitril zu Toluol. Der lithiierte Ligand ($\text{LiLL}^*\text{-}9$) wurde in Toluol suspendiert, auf -78°C abgekühlt und die dimere Osmium-Vorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{OsCl}_2]_2$ in die Suspension eingetragen. Als eine bezüglich der Ausbeute optimale Reaktionszeit stellten sich 16 Stunden heraus. Eine Verlängerung auf 48 bzw. 72 Stunden, wie beim Ruthenium-Analogon, führte dagegen zu einer Zunahme an Zersetzungsprodukten. Der Reaktionsverlauf ist in Schema 22 dargestellt.



Schema 22: Synthese von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{Cl}]$ (17a/17b); abgebildet ist nur das Diastereomer (17b) mit $(S_{\text{Os}}, S_{\text{C}})$ -Konfiguration.

Der nach Entfernen des Toluols erhaltene bräunliche Rückstand wurde in Methylenchlorid gelöst und über Celite®/Kieselgel filtriert, um das Produkt von den entstanden Nebenprodukten zu isolieren. Aus der resultierenden klaren, orangefarbenen Lösung wurde das Produkt mit Petrolether gefällt. Die Verteilung der Diastereomeren in CDCl_3 -Lösung ist mit 93:7 ähnlich zum Diastereomerenverhältnis von 83:17 bei der

analogen Ruthenium-Verbindung. In besonderem Maße geeignet zur Bestimmung des Diastereomerenüberschusses sind dabei die Signale der diastereotopen Methyl-Gruppen am Stickstoffatom des Liganden.

An Komplex (17) wurden kinetische Messungen zur Bestimmung der Epimerisierungsgeschwindigkeit durchgeführt und mit den Untersuchungen am entsprechenden Ruthenium-Komplex (14) verglichen. Die Ergebnisse sind in Kapitel 5.4 beschrieben.

4.3.2 Molekülstruktur

Zur Kristallisation wurde eine Methylenchlorid-Lösung von (17) mit einem 1:1-Gemisch aus Toluol und Petrolether überschichtet und bei +4 °C aufbewahrt. Der Komplex kristallisierte aus dieser Mischung in Form von langen, orangefelben Stäbchen. Abbildung 2 zeigt eine ORTEP-Darstellung der Molekülstruktur im Kristall.

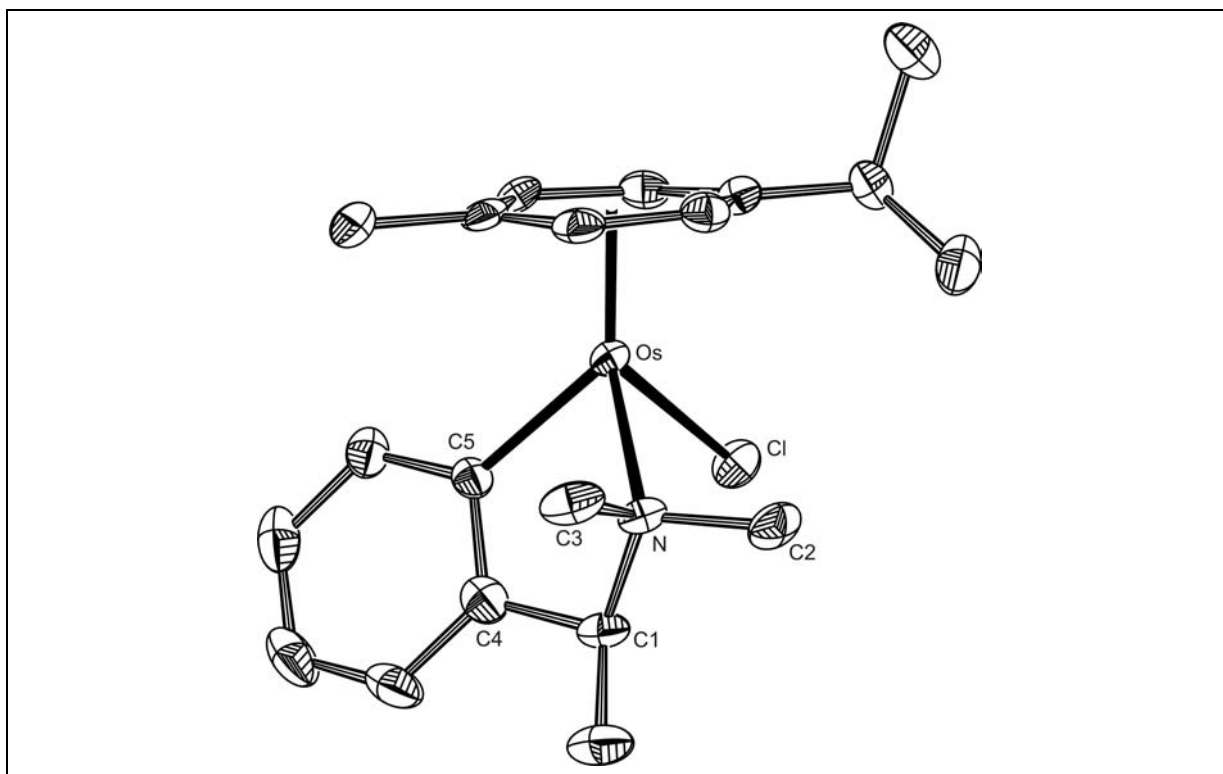


Abbildung 14: Molekülstruktur von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17a); Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; ohne Wasserstoffatome.

Alle untersuchten Kristalle zeigten ausschließlich das Auftreten eines Diastereomers, dem mittels der Sequenzregeln die (R_{Os}, S_C)-Konfiguration zugeordnet werden kann. Dabei gelten folgende Ligandenprioritäten [57,58]:



Tabelle 11 enthält eine Zusammenstellung der wichtigsten Bindungsparameter. Weitere Angaben zur genaueren Strukturbestimmung befinden sich im Anhang.

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von (**17a**).

a) <u>Bindungsabstände</u> [Å]:		b) <u>Bindungswinkel</u> [°]:	
Os – C _{Aren-Mittelpunkt}	1.694	Cl – Os – C5	86.38(11)
Os – Cl	2.4412(10)	N – Os – Cl	86.96(8)
Os – C5	2.077(4)	N – Os – C5	77.50(14)
Os – N	2.221(3)		
c) <u>Diederwinkel</u> [°]:			
C5 – Os – N – C1	31.9(2)		
C5 – Os – N – C2	151.0(3)		
C5 – Os – N – C3	–88.8(3)		

Die Osmium-Kohlenstoff-Abstände bewegen sich zwischen 2.173 und 2.282 Å, bei einem mittleren C–C-Abstand von 1.424 Å. Der Cymol-Ligand ist auch hier weitestgehend planar. Der chirale Kohlenstoff des Chelatliganden (C1) ist aufgrund seiner sp^3 -Hybridisierung um ca. 30 ° aus der durch die Atome C5, N und Os aufgespannten Ebene gedreht. Alle diese Ergebnisse verdeutlichen die aufgrund der Lanthaniden-Kontraktion erwarteten, deckungsgleichen Strukturen der Komplexe (**14a**) und (**17a**). Diese Gleichheit setzt sich sogar bis zu einer identischen Ausrichtung des Aren-Liganden fort.

5 UNTERSUCHUNGEN ZUR KONFIGURATIONSSTABILITÄT

5.1 Einführung

Wie bereits im Allgemeinen Teil näher erläutert, können optisch aktive metallorganische Verbindungen mit chiralem Metallatom in zwei Gruppen unterteilt werden: zum einen in die in Lösung bei Raumtemperatur am Metallatom konfigurations**stabilen** Komplexe und zum anderen in die am Metallatom konfigurations**labilen** Komplexe.

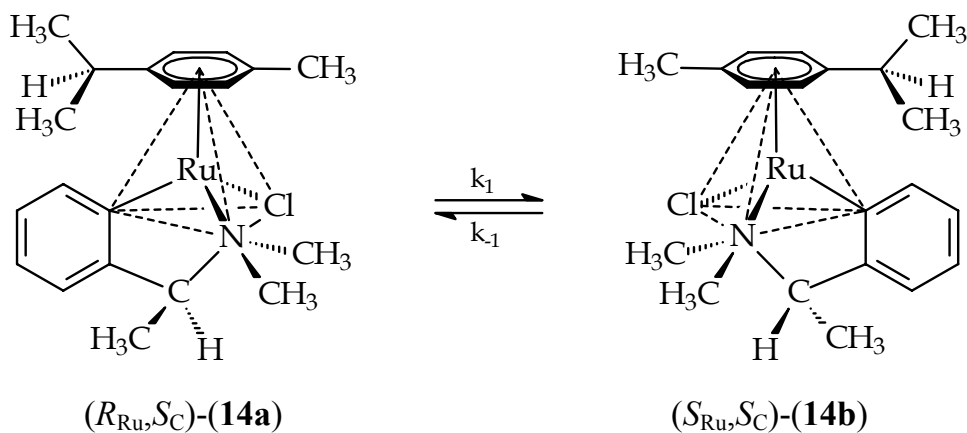
In festem Zustand sind optisch aktive metallorganische Verbindungen mit stereogenem Metallzentrum konfigurationsstabil. In Lösung erfolgt jedoch in vielen Fällen eine Änderung der Metallkonfiguration. Verwendet man als Liganden optisch aktive, enantiomerenreine Chelatliganden, so erhält man Komplexe, die sich nur in der Konfiguration am Metall unterscheiden. Die resultierenden Diastereomere differieren in der Regel jedoch auch in ihren ^1H -NMR-Spektren. Die Änderung der Metallkonfiguration lässt sich deshalb in der Praxis unter anderem durch zeitabhängige Integration geeigneter NMR-Signale verfolgen. Die zur Auswertung herangezogenen Peaks sollten dabei eine möglichst hohe Intensität und gute Auflösung zeigen, sowie nicht von weiteren Signalen überlagert sein. Als zweckmäßig für die im Folgenden vorgestellten Untersuchungen erwiesen sich die Signale der diastereotopen *N*-Methyl-Gruppen des Chelatliganden (**HLL**^{*}-**9**). Ein anschauliches Maß für die Konfigurationsstabilität eines Komplexes sind die Halbwertszeiten, da die Konfigurationsänderung am Metall meist eine Reaktion erster Ordnung ist. Auf die möglichen Mechanismen der Epimerisierung soll später kurz eingegangen werden.

5.2 Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{Cl}]$ (14a/14b)

Im Jahre 1995 publizierten ATTAR und NELSON eine Arbeit über diastereomere Metallkomplexe der allgemeinen Zusammensetzung $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{LL}^*)\text{Cl}]$ mit $(\eta^6\text{-Aren}) = \text{Benzol, Toluol und Cymol (1-Me-4-}^i\text{Pr-C}_6\text{H}_4\text{) und } (\text{LL}^*) = \textit{ortho}\text{-metalliertes } (R_C)\text{-}(+)\text{- bzw. } (S_C)\text{-}(-)\text{-}N,N\text{-Dimethyl-1-phenylethylamin [67]. Im Folgenden sollen kurz die wichtigsten Folgerungen aus diesen Untersuchungen zusammengefasst werden. Die Synthesen der Verbindungen wurden in Acetonitril durchgeführt und es wurden jeweils Mischungen aus zwei diastereomeren Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen erhalten. Diese wurden via } ^1\text{H-NMR, } ^{13}\text{C-NMR, UV, CD, IR, Röntgenstruktur- und Elementaranalyse charakterisiert. Alle diese Daten wurden bestätigt. Jedoch wurden von den Autoren entscheidende stereochemische Untersuchungen, die die Konfigurationsstabilität der Komplexe betreffen nicht bzw. nur fehlerhaft durchgeführt. So wurden beispielsweise } ^1\text{H-NMR-Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen, bei denen sich die Diastereomerenverteilung als zeit- (Tage) und temperaturunabhängig in einem Bereich von } -20 \text{ bis } 50\text{ }^\circ\text{C erwies. Ebenso zeigten die } ^1\text{H-NMR-Spektren, die durch Auflösen der kristallinen Proben erhalten wurden, das identische Diastereomerenverhältnis, das auch vor der Kristallisation erhalten wurde. Für die Autoren kennzeichnete dies die Konfigurationsstabilität der Verbindungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde einer dieser Komplexe (hier als Komplex (14) bezeichnet) ausgewählt und genaueren Untersuchungen unterzogen.}$

Dazu wurden die Kristalle von (14) fein verrieben und mit dem so erhaltenen Pulver $^1\text{H-NMR}$ -Experimente durchgeführt. Zunächst wurde eine Probe in deuteriertem Chloroform gelöst und vier Stunden auf $60\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Von der auf Raumtemperatur abgekühlten Probe wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen, wobei keine Änderung im Diastereomerenverhältnis festgestellt wurde. Jedoch zeigte das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Kristalle, die bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ in CD_2Cl_2 gelöst und anschließend bei dieser Temperatur vermessen wurden, die Signale nur eines der beiden Diastereomere. Ein signifikantes Auftreten des zweiten Diastereomers ergab sich erst im Raumtemperatur-Spektrum dieser Probe (vgl. Abschnitt 3.13.2). Zur genaueren Untersuchung der Epimerisierung $(14a) \rightleftharpoons (14b)$ (Schema 23) und der Bestimmung von kinetischen Daten wurde die Kinetik der Konfigurationsänderung durch zeitabhängige Integration

geeigneter NMR-Signale bei vier verschiedenen Temperaturen ($-4.2\text{ }^{\circ}\text{C}$, $1.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, $6.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $11.3\text{ }^{\circ}\text{C}$) verfolgt.



Schema 23: Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (**14**).

Die Auswertung der kinetischen Messungen erfolgte nach einem Geschwindigkeitsgesetz erster bzw. pseudo-erster Ordnung, was mit den später vorgestellten, möglichen Mechanismen der Epimerisierung vereinbar ist.

Nach mathematischer Umformung des entsprechenden differentiellen Zeitgesetzes erhält man das folgende integrale Zeitgesetz (Gleichung 1) [69,70,71].

Gleichung 1: Integrales Zeitgesetz erster Ordnung.

$$(1) \ln \frac{[A_0] - [A_\infty]}{[A] - [A_\infty]} = \ln z = (k_1 + k_{-1}) \cdot t = k \cdot t$$

$[A_0]$ bedeutet hierbei die Konzentration an (**14a**) zum Zeitpunkt $t = 0$. $[A_\infty]$ ist die Gleichgewichtskonzentration und $[A]$ die Konzentration zum Zeitpunkt t . Der lineare Zusammenhang zwischen Konzentration und prozentualem Anteil erlaubt das direkte Einsetzen der aus der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmten Anteile des in Lösung vorherrschenden Diastereomers (**14a**) in Gleichung 1. Die Auftragung der Größe $\ln z$ als Funktion der Zeit t liefert eine Gerade, deren Steigung der Geschwindigkeitskonstanten k entspricht.

Die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ der Epimerisierung lässt sich nach Gleichung 2 aus der experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten k berechnen.

Gleichung 2: Gleichung zur Ermittlung der Halbwertszeit.

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

Nach Gleichung 3 erhält man die Gleichgewichtskonstante K_T . Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentrationen $[A_\infty]$ für (14a) und $[B_\infty]$ für (14b) sollten mindestens zehn Halbwertszeiten verstrichen sein.

Gleichung 3: Gleichung zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_T .

$$(3) K_T = \frac{[B_\infty]}{[A_\infty]}$$

Zusätzlich zur Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes bei einer einzelnen Temperatur ist es für die Aufklärung eines Reaktionsmechanismus mitunter nützlich die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten heranzuziehen. Die Eyring-Theorie behandelt dazu den aktivierten Zustand bei chemischen Reaktionen unter statistisch thermodynamischen Gesichtspunkten und liefert folgende Verknüpfung zur Bestimmung der Gibbs'schen freien Energie (Gleichung 4).

Gleichung 4: Eyring-Gleichung.

$$(4) \Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger = RT \ln \frac{k_B \cdot T}{k \cdot h}$$

Gleichung 4 enthält folgende Konstanten: k_B = Boltzmann-Konstante, R = allgemeine Gaskonstante, h = Planck'sches Wirkungsquantum, K^\ddagger = Gleichgewichtskonstante des aktivierten Komplexes.

Eine Verknüpfung der Eyring-Theorie des aktivierten Komplexes mit der klassischen Thermodynamik ermöglicht die Bestimmung der molaren Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und der molaren Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger (Gleichung 5).

Gleichung 5: Verknüpfung von Eyring-Theorie und klassischer Thermodynamik.

$$(5) \ln \frac{k}{T} = -\frac{\Delta H^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h}$$

Nach Gleichung 5 ergibt die Auftragung $\ln \frac{k}{T}$ gegen $1/T$ eine Gerade mit der Steigung $-\frac{\Delta H^\ddagger}{R}$. Die Extrapolation der Geraden liefert den Schnittpunkt mit der $\ln \frac{k}{T}$ -Achse.

Aus dem so erhaltenen Zahlenwert und dem Ausdruck $\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} + \ln \frac{k_B}{h} \right)$ für den Achsenabschnitt in Gleichung 5 lässt sich die Aktivierungsentropie durch Auflösen des Terms nach ΔS^\ddagger bestimmen.

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen auf die Epimerisierung von (14) angewendet.

In Abbildung 15 ist exemplarisch der prozentuale Anteil des Diastereomers (14a) sowie die Größe $\ln z$ (Gleichung 1) gegen die Zeit bei -4.2°C aufgetragen. Die nach etwa zehn Halbwertszeiten ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen $[A_\infty]$, die für die Berechnung von z nach Gleichung 1 benötigt werden, sind in Tabelle 12 angegeben.

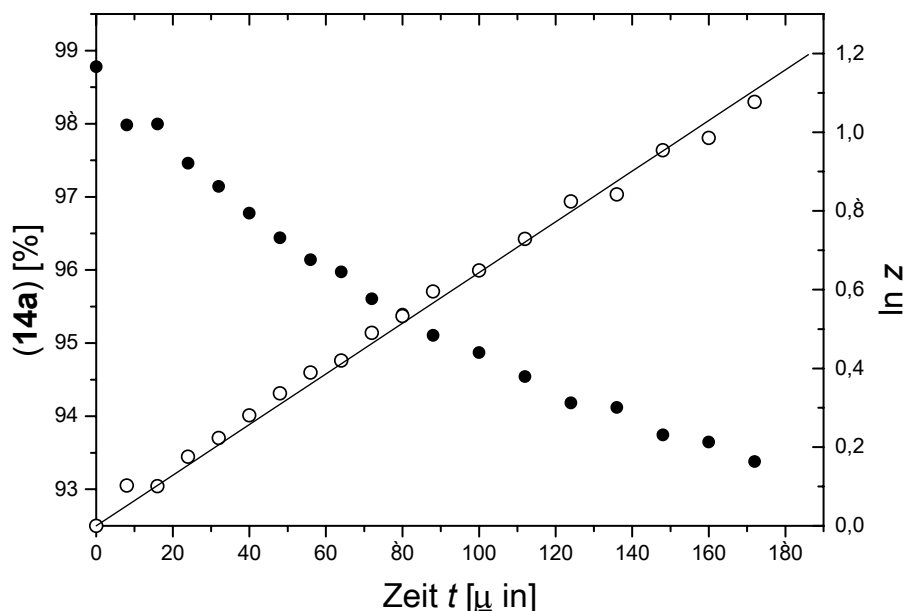


Abbildung 15: Epimerisierung von (14a) in CD_2Cl_2 bei -4°C ; ● Anteil an (14a), ○ Auftragung nach Gleichung 1; Korrelationskoeffizient der Ausgleichsgeraden: 0.99833.

Alle Proben wiesen zum Zeitpunkt $t = 0$, also zu Beginn der Messung, ein von 100:0 schwach abweichendes Diastereomerenverhältnis auf. Dieser partielle Umsatz ist auf das Einsetzen der Epimerisierung während der Anwärmphase zurückzuführen. Die Parameter, die sich aus der Auswertung der kinetischen Messungen nach den Gleichungen 1 bis 4 ergeben, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (**14**) in CD_2Cl_2 .

T	k	$\tau_{1/2}$	ΔG^\ddagger	$[\text{14a}]_\infty$	K_{eq}
[°C]	[s ⁻¹]	[min]	[kJ·mol ⁻¹]	[%]	
-4.2	$1.07 \cdot 10^{-4}$	107.8	86.1	90.6	9.63
+1.5	$2.30 \cdot 10^{-4}$	50.2	86.2	88.4	7.64
+6.6	$3.44 \cdot 10^{-4}$	33.6	86.9	90.0	9.00
+11.3	$1.20 \cdot 10^{-4}$	9.63	85.5	89.4	8.42

Bei -4.2 °C beträgt die Halbwertszeit für das Erreichen des Epimerisierungsgleichgewichtes (**14a**) \rightleftharpoons (**14b**) 107.8 Minuten. Die Halbwertszeit von ca. 9 Minuten bei +11.3 °C zeigt deutlich, dass Lösungen der Verbindung (**14a**) bei Raumtemperatur nicht ohne schnellen Wechsel in der Metallkonfiguration gehandhabt werden können. Zieht man diese schnelle Epimerisierung in Betracht, so ist es eine logische Konsequenz, dass alle Versuche der oben genannten Arbeitsgruppe zur Trennung der Diastereomeren mittels Chromatographie bzw. fraktionierter Kristallisation scheiterten.

Ausgehend von den in Tabelle 12 aufgeführten Werten der Geschwindigkeitskonstanten k bei verschiedenen Temperaturen, können die Aktivierungsparameter unter Zuhilfenahme der Eyring-Theorie (Gleichung 5) bestimmt werden.

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger beträgt 98 kJ·mol⁻¹ und die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = 44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten und der kleinen Änderung im Diastereomerenverhältnis sind die Messungen mit einem relativ großen Fehler behaftet. Zur Abschätzung einer Größenordnung in der sich die Aktivierungsparameter bewegen und zum Beweis der Konfigurationslabilität sind die Ergebnisse jedoch gut geeignet.

5.3 Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{I}]$ (19a/19b)

Von der oben bereits erwähnten Arbeitsgruppe wurde 1996 eine weitere Arbeit zu diesem Thema publiziert [72]. Den durch Substitution des Chlorid-Liganden erhaltenen analogen Iodid-Komplexen wurde wiederum Konfigurationsstabilität am Metallatom zugeschrieben. Einer dieser Komplexe, hier als (19a/19b) bezeichnet, wurde im Rahmen dieser Arbeit ebenfalls kinetischen Untersuchungen unterzogen. Auf eine Beschreibung der Synthese sei an dieser Stelle verzichtet und auf die Literatur verwiesen [72].

Die Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

Tabelle 13: Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen zur Epimerisierung $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{I}]$ (19) in CD_2Cl_2 .

T	k	$\tau_{1/2}$	ΔG^\ddagger	$[\mathbf{19a}]_\infty$	K_{eq}
[°C]	[s ⁻¹]	[min]	[kJ·mol ⁻¹]	[%]	
-15.0	$1.86 \cdot 10^{-4}$	62.1	81.4	91.6	10.9
-9.6	$4.20 \cdot 10^{-4}$	27.5	81.3	91.3	10.5
-4.3	$7.60 \cdot 10^{-4}$	15.2	81.7	90.4	9.39

Die gemessenen Halbwertszeiten betragen 62.1 min bei -15 °C und ca. 28 min bei -9.6 °C. Die Halbwertszeit von 15 min bei -4.3 °C lässt vermuten, dass die Epimerisierung bei Raumtemperatur bereits kurz nach dem Lösungsprozess beendet ist. Der zu (14a) analoge Iodid-Komplex (19a) ist somit definitiv am Metallzentrum nicht konfigurationsstabil. In der Literatur [72] wird allerdings nicht der hier vorgestellte Komplex $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{I}]$ (19) behandelt, sondern das Benzol-Derivat. Grundlegende Unterschiede, die Konfigurationsstabilität betreffend, werden allerdings nicht erwartet.

Die Aktivierungsparameter wurden wiederum ausgehend von den angegebenen Geschwindigkeitskonstanten k ermittelt. Abbildung 16 zeigt die Auftragung der Werte nach Gleichung 5.

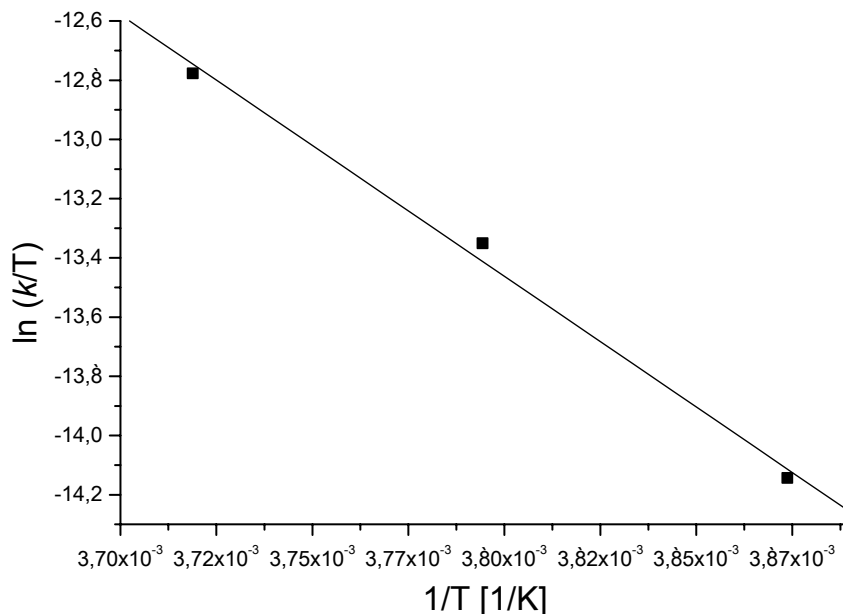


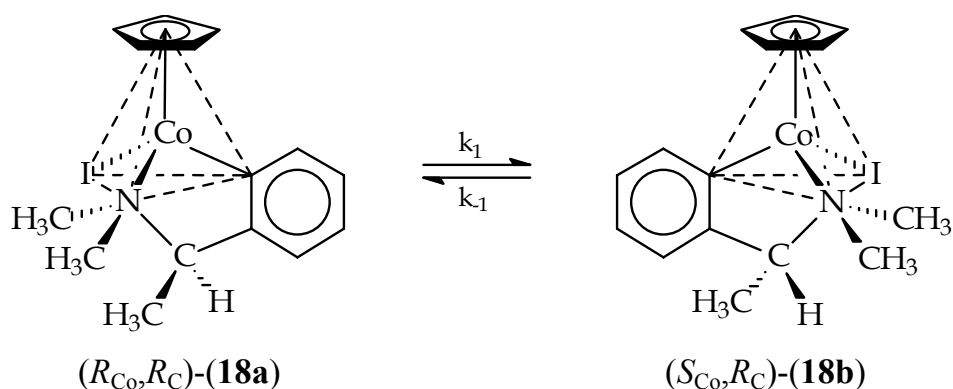
Abbildung 16: Eyring-Auftragung zur Bestimmung der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für die Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{I}]$ (19).

Die Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger beträgt demnach $73 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die Aktivierungsenthalpie $\Delta S^\ddagger = -30 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Beide Werte müssen wiederum als Abschätzung angesehen werden.

Im Zusammenhang mit diesen Arbeiten zur Komplexstabilität fiel der in der Literatur von PFEFFER et al. beschriebene Cp-Cobalt-Komplex mit identischem Chelatliganden auf [73]. Auch in dieser Publikation wurden dieselben oben kurz dargestellten Fehlschlüsse und Fehlinterpretationen aus den getätigten Untersuchungen gezogen.

Die Synthese des Cobalt-Komplexes ist im Experimentellen Teil dieser Arbeit beschrieben. An kristallinen Proben des Komplexes (18) wurden ^1H -NMR-Untersuchungen durchgeführt. Das ^1H -NMR-Spektrum der bei -40°C in CD_2Cl_2 gelösten und vermessenen Verbindung weist nur die Signale des Hauptdiastereomers auf. Weitere Messungen bei -20°C und bei Raumtemperatur zeigen, dass das zweite Diastereomer erst bei höheren Temperaturen gebildet wird. Eine Abschätzung für die

Halbwertszeit der Epimerisierung (**18a**) \rightleftharpoons (**18b**) (Schema 24) wurde durch Auswertung einer zeitabhängigen ^1H -NMR-Messung bei +1.4 °C in CD_2Cl_2 erhalten.



Schema 24: Epimerisierung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{LL}^*\text{-9})\text{I}]$ (**18**).

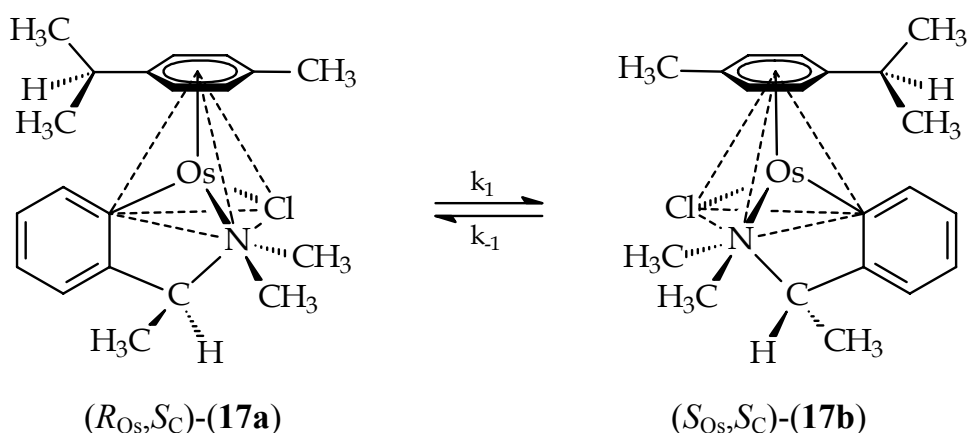
Die Halbwertszeit beträgt demnach zwischen 20 und 25 min. Die Genauigkeit dieser Messungen wird allerdings durch die Tatsache limitiert, dass sich das Diastereomerenverhältnis in einem nur sehr geringen Maße ändert (von 100:0 im Startspektrum auf 96:4 im Gleichgewicht).

Eine Richtigstellung der oben aufgezeigten Fehlinterpretationen der verschiedenen Arbeitsgruppen wurde bereits publiziert [74].

5.4 Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17a/17b)

Um einen Vergleich zwischen Ruthenium- und Osmium-Halbsandwich-Komplexen bezüglich der Konfigurationsstabilität am Metallatom ziehen zu können, wurden die folgenden Komplexpaare synthetisiert und untersucht. Das erste Paar aus den Komplexen (7) und (16), bei denen das Valinester-Derivat ($\text{LL}^*\text{-4}$) als Ligand verwendet wurde, wurde dabei nur qualitativ analysiert (siehe Abschnitt 3.6.2 und 4.2.2). Aus diesem Grund können für diese beiden Komplexe keine Daten zur Epimerisierungsgeschwindigkeit angegeben werden. Am zweiten Komplexpaar, bestehend aus dem Ruthenium-Komplex (14) und dem Osmium-Analogon (17) wurden quantitative Messungen zur Bestimmung der Epimerisierungsgeschwindigkeit durchgeführt.

Die Epimerisierung der beiden diastereomeren Verbindungen $(R_{\text{Os}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17a) und $(S_{\text{Os}}, S_{\text{C}})\text{-}[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17b) ist in Schema 25 visualisiert.



Schema 25: Epimerisierung von $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-9})\text{Cl}]$ (17).

Die Auswertung der zeitabhängigen Integration der ^1H -NMR-Signale liefert nach Gleichung 1 die Geschwindigkeitskonstante k . Durch Einsetzen von k in Gleichung 2 lässt sich die Halbwertszeit bestimmen. Diese beträgt 62 min für die Annäherung an das

Gleichgewicht in CD_2Cl_2 bei ca. 5 °C. Geht man von einer Verdopplung bis Vervierfachung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10 °C aus, so ist bei Raumtemperatur mit einem schnellen Konfigurationswechsel am Osmiumatom zu rechnen. Da im Falle der Epimerisierung von **(17a)**, das Diastereomere **(17b)** im Gleichgewicht nur mit einem maximalen Anteil von 7 % in CD_2Cl_2 -Lösung auftritt, ist auch hier die Genauigkeit der Messung limitiert. Die Halbwertszeit von 62 min stellt somit lediglich eine Abschätzung der Epimerisierungsgeschwindigkeit dar, zeigt jedoch wiederum deutlich die Konfigurationslabilität am Metallzentrum.

5.5 Diskussion der kinetischen Befunde

5.5.1 Mögliche Mechanismen der Konfigurationsänderung

Zunächst sollen kurz die prinzipiell möglichen Mechanismen der Epimerisierung vorgestellt werden [60,75,76]. Die Konfigurationsumkehr am Ruthenium kann sowohl intra- als auch intermolekular erfolgen. Die beiden vorgestellten Möglichkeiten lassen sich mit dem oben gezeigten integralen Zeitgesetz (Gleichung 1) in Einklang bringen. Eine mögliche Überschreitung der Koordinationszahl 6 wird nicht berücksichtigt.

Bei einem **intramolekularen Mechanismus** sind zwei Varianten denkbar:

- a) Die Inversion erfolgt über einen planaren Übergangszustand, wobei kein Bruch einer koordinativen Bindung stattfindet. Dieser Mechanismus ist gleichbedeutend mit einer Pseudorotation des Ligandengerüsts.
- b) Der Bruch einer koordinativen Bindung findet statt. Dadurch öffnet sich der Chelatring und die Inversion am stereogenen Zentrum kann ablaufen. Aufgrund der unsymmetrischen Bauart des Chelatliganden (**LL^{*}-9**) besteht die Möglichkeit der Bindungsspaltung zum Ruthenium sowohl am Phenyl-Kohlenstoffatom als auch am Amin-Stickstoff.

Für einen **intermolekularen Mechanismus** stehen ebenfalls verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung:

- a) Die Epimerisierung kann durch die Abspaltung des einzähnigen Liganden (hier: des Halogenid-Liganden) eingeleitet werden. Durch Bruch dieser Bindung entsteht eine am Metallatom koordinativ ungesättigte 16-Elektronen-Spezies. An diesem Komplexfragment kann, aus einem ebenen Übergangszustand heraus, der Angriff des freien Liganden von der Vorder- bzw. Rückseite erfolgen.
- b) Unter bestimmten Bedingungen kann neben dem geschilderten dissoziativen Mechanismus auch ein assoziativer Reaktionsverlauf zur Inversion am Metallatom führen. Hierbei findet neben dem Wechsel der Haptizität des Aren-Liganden von η^6 nach η^4 die Assoziation eines koordinationsfähigen Moleküls unter Inversion der Metallkonfiguration statt [77]. Ein derartiger Mechanismus sollte jedoch ohne

Zusatz eines freien, einzähnigen Liganden keine oder nur eine untergeordnete Rolle spielen und wird deshalb bei den betrachteten Epimerisierungen nicht erwartet. Bestimmt man für die Elementarschritte eines Mechanismus die entsprechenden Werte der Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger und der Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger , so erhält man Hinweise darauf, ob die Unterschiede in den Geschwindigkeitskonstanten scheinbar analoger Reaktionen auf Differenzen in der Bindungsstärke (ausgedrückt durch ΔH^\ddagger) oder auf eine Änderung der molekularen Unordnung bei der Bildung des aktivierten Komplexes bzw. bestimmte Solvatationseffekte (wiedergespiegelt durch ΔS^\ddagger) zurückgeführt werden können. Zieht man als Kriterium für eine Zuordnung von Reaktionsmechanismen die Aktivierungsentropie heran, so lässt sich folgende Aussage treffen: Stark positive Aktivierungsentropien besitzen im Allgemeinen dissoziative metallorganische Reaktionen, da die Zahl der Freiheitsgrade bei der Dissoziation eines Liganden stark zunimmt und im Übergangszustand bereits eine deutliche Schwächung der Bindung vorliegt. Bei assoziativen metallorganischen Reaktionen werden in der Regel negative Aktivierungsentropien gefunden [71,77,78].

5.5.2 Die Rolle des Halogen-Liganden

Die stark positive Aktivierungsentropie bei der Epimerisierung von Komplex (**14a**) deutet auf einen dissoziativen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt hin, bei dem die Ru–Cl-Bindung gespalten wird.

Vergleicht man die Epimerisierung von Komplex (**14a**) mit dem analogen Iodid-Komplex (**19a**), so lässt sich feststellen, dass die Halbwertszeit zum Erreichen des Gleichgewichts bei $-4\text{ }^\circ\text{C}$ um einen Faktor von ca. 7 kleiner ist, als bei der Chlorid-Verbindung. Eine mögliche Erklärung könnte die um ca. $25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ geringere Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger liefern, die, geht man von einem dissoziativen Mechanismus aus, ein Maß für die Bindungsstärke des dissoziierenden Liganden darstellt.

Erstaunlicherweise erhält man jedoch bei der Epimerisierung des Iodid-Komplexes (**19**) für die Aktivierungsentropie einen Wert von $\Delta S^\ddagger = -30\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Negative Werte von ΔS^\ddagger legen jedoch einen assoziativen Reaktionsmechanismus nahe. Der Übergang von Chlorid zu Iodid als einzähnigem Liganden würde demnach mit einem Wechsel des Epimerisierungsmechanismus einhergehen. Aufgrund des kleinen Temperaturbereichs,

den die Messungen einschließen und der geringen Anzahl an Messpunkten, ist der experimentelle Fehler in ΔS^\ddagger allerdings relativ groß.

Zusammenfassend muss an dieser Stelle nochmals betont werden, dass die aufgrund der experimentellen Daten angestellten Überlegungen keine eindeutige Zuordnung eines Reaktionsmechanismus zulassen. Die Konfigurationslabilität der Komplexe kann dagegen basierend auf den experimentellen Daten eindeutig nachgewiesen werden.

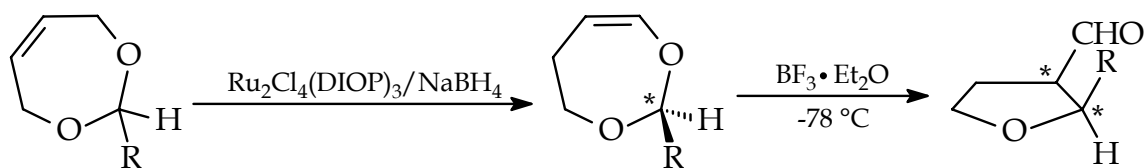
5.5.3 Die Rolle des Metallatoms

Experimentelle Daten, die die Reaktionskinetik und Thermodynamik von identischen Komplexen der zweiten und dritten Übergangsmetall-Reihe vergleichen, sind in der Literatur relativ selten. Eine Ausnahme bilden die Arbeiten von ASHBY, in denen eine Vielzahl von Ruthenium- und Osmium-Komplexen hinsichtlich ihrer kinetischen und thermodynamischen Stabilität untersucht wird [79]. Um die Arbeiten auf diesem Gebiet um einen Baustein zu erweitern, wurde der zum Ruthenium-Komplex (**14a**) analoge Osmium-Komplex (**17a**) synthetisiert und untersucht.

Der Vergleich der Epimerisierungsgeschwindigkeiten beider Komplexe zeigt eine Halbierung der Geschwindigkeit beim Übergang zum höheren Homologen (Os-Komplex: $\tau_{1/2} = 62$ min bei ca. 5 °C, Ru-Komplex: $\tau_{1/2} = 34$ min bei ca. 6 °C). Impliziert man einen dissoziativen Mechanismus bei der Diastereomeren-Isomerisierung, so lässt sich dieses Verhalten mit der Tatsache der Zunahme der Metall-Ligand-Bindungsstärke von oben nach unten in einer Triade von Übergangsmetallen erklären [80,81]. Folglich ist das Metall, das die stärkeren Metall-Ligand-Bindungen bildet, auch hinsichtlich der Konfigurationsumkehr am Metall für den betrachteten Mechanismus kinetisch stabiler. Dieses Verhalten wurde in unserer Arbeitsgruppe ferner beim Vergleich von identischen Cp*-Rhodium- mit Cp*-Iridium-Komplexen festgestellt [36].

6 KATALYTISCHE DOPPELBINDUNGSISOMERISIERUNG

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, zählt die Isomerisierung einer olefinischen Doppelbindung zu den am intensivsten untersuchten Reaktionen. Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der asymmetrischen Isomerisierung durch Doppelbindungswanderung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin. Die vorgestellte Desymmetrisierung von 2-substituierten 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen (Schema 26) wurde von FRAUENRATH und PHILIPPS 1986 erstmals übergangsmetallkatalysiert durchgeführt [82].



Schema 26: Enantioselektive Isomerisierung eines 4,7-Dihydro-1,3-dioxepins mit anschließender diastereoselektiver Umlagerung zum Tetrahydrofuran-3-carbaldehyd.

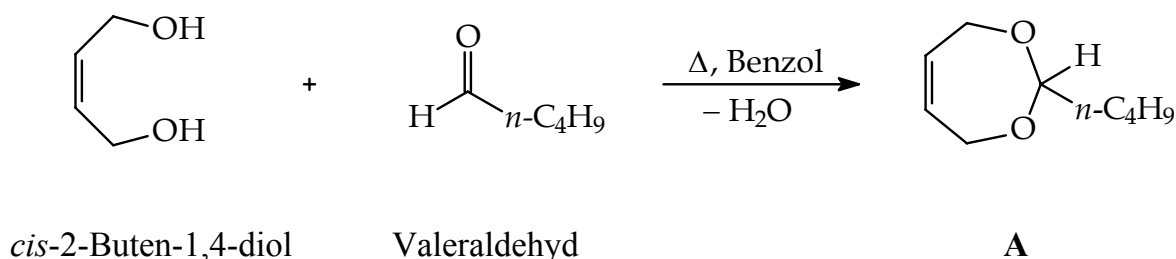
Die auf diese Weise erhaltenen 4,5-Dihydro-1,3-dioxepine lassen sich mit hoher Diastereoselektivität zu den entsprechenden Tetrahydrofuran-3-carbaldehyden umlagern [83], welche geeignete Vorstufen für die Synthese wertvoller Naturstoffe darstellen [84]. Mit den verwendeten Rhodium(I)- und Ruthenium(II)-Phosphan-Komplexen konnten allerdings nur Enantioselektivitäten bis zu maximal 25 % *ee* erzielt werden. Neuere Arbeiten dieser Gruppe zeigen, dass sich der Enantiomerenüberschuss bei dieser Reaktion unter Verwendung von Diphosphan-modifizierten Dihalogennickel-Komplexen auf bis zu 98 % *ee* steigern lässt [85,86].

6.1 Das Substrat 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin A

6.1.1 Synthese

4,7-Dihydro-1,3-dioxepine sind cyclische Acetale, die durch Umsetzung der entsprechenden Carbonyl-Verbindung mit *cis*-2-Buten-1,4-diol synthetisch leicht zugänglich sind [87]. Die Acetalisierung erfolgt protonenkatalysiert unter Abtrennung des gebildeten Reaktionswassers durch azeotrope Destillation mit Benzol.

Das für diese Arbeit gewählte Substrat 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin A lässt sich leicht aus Valeraldehyd (Pentanal) durch Umsetzung mit *cis*-2-Buten-1,4-diol herstellen (Schema 27).



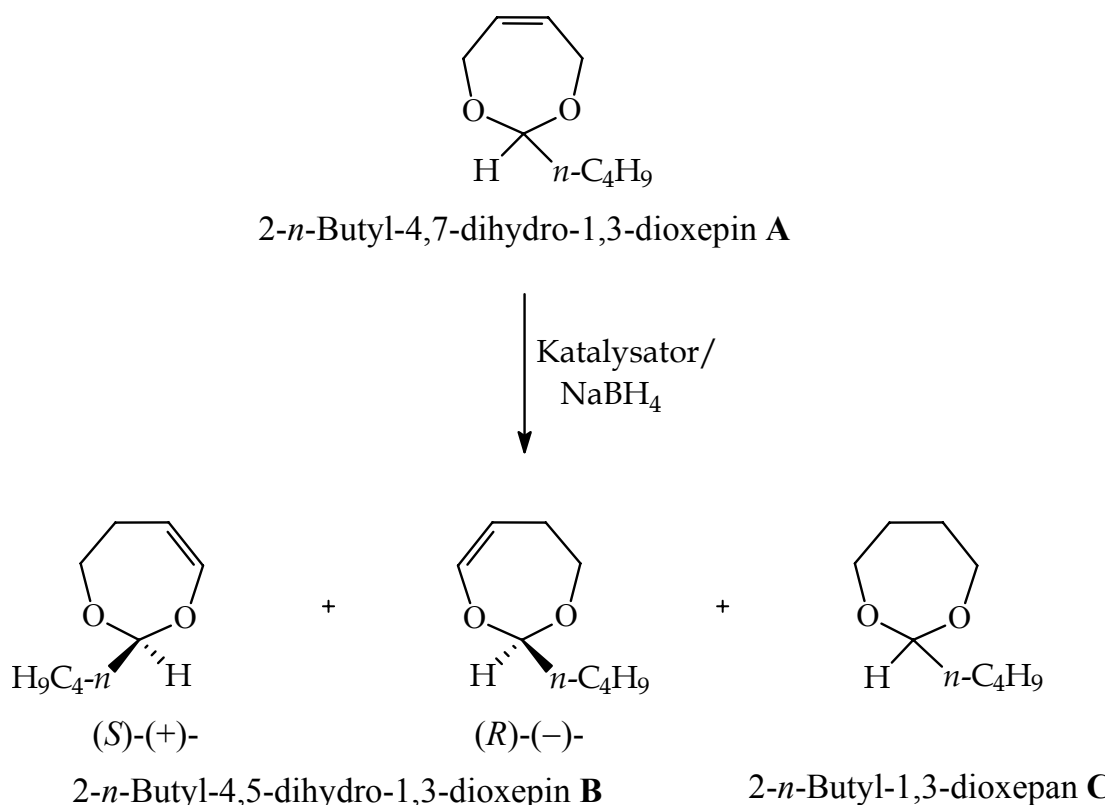
Schema 27: Synthese von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin A.

Die Kondensation erfolgt unter Zusatz katalytischer Mengen an *p*-Toluolsulfonsäure in siedendem Benzol. Die Mischung wird solange zum Sieden erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Zur Aufarbeitung wird mit Kaliumcarbonat-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhält man das Substrat A durch fraktionierende Destillation des Rückstands im Ölpumpenvakuum als farblose Flüssigkeit. Die analytischen Daten befinden sich im Experimentellen Teil (Abschnitt 7.7.1).

6.2 Das Modellsystem

6.2.1 Allgemeines

Für die Strukturisomerisierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen, bei der die Doppelbindung von der Allyl- in die Vinylstellung wandert, stehen prinzipiell zwei Varianten zur Verfügung. Zum einen gelingt die Reaktion mit Kalium-*tert*-butylat in Dimethylsulfoxid, zum anderen lässt sie sich übergangsmetallkatalysiert durchführen [88]. In der vorliegenden Arbeit wird ausschließlich die zweite Methode angewendet, welche zweifelsfrei auch als die elegantere bezeichnet werden kann. Den Reaktionsverlauf zeigt Schema 28. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den Isomerisierungsprodukten wurde in Übereinstimmung mit der Literatur vorgenommen [86].



Schema 28: Reaktionsschema zur enantioselektiven katalytischen Isomerisierung.

Bei der Verwendung optisch aktiver Metallkatalysatoren kann das 4,7-Dihydro-1,3-dioxepin, das mit dem Acetal-C-Atom in 2-Position des 7-gliedrigen Heterocyclus ein prochirales Zentrum enthält, zum chiralen 4,5-Dihydro-1,3-dioxepin isomerisiert werden. Unter geeigneten Bedingungen entsteht dabei eines der beiden Enantiomere im Überschuss. Als Nebenprodukt wird in der Regel das 1,3-Dioxepan gebildet.

6.2.2 Standardreaktionsbedingungen und Analytik

Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen wurden die Reaktionsbedingungen für die Rhodium(I)- und Ruthenium(II)-katalysierte Isomerisierung durch Doppelbindungswanderung von PROMMESBERGER übernommen, der sich streng an die Arbeit von FRAUENRATH und PHILIPPS hält [52,82].

Folgende Standardreaktionsbedingungen stellten sich als optimal heraus:

Reaktionsdauer:	24 Stunden
Temperatur:	Raumtemperatur
Lösungsmittel:	Tetrahydrofuran : Methanol = 2 : 1
Molprozent:	Substrat : Katalysator : Natriumborhydrid = 200 : 1 : 26

Alle Isomerisierungen in der vorliegenden Arbeit wurden mit Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Katalysatorvorstufen des allgemeinen Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{LL}^*)\text{X}]$ (LL^* = chiraler Chelatligand, X = Halogenid) durchgeführt. Natriumborhydrid diente zur Aktivierung des Katalysators.

Die Durchführung der Katalysen erfolgte in ausgeheizten Schlenk-Rohren, die über Quecksilberrückschlagventile an eine Abgasleitung angeschlossen wurden. Vorbereitend wird der Katalysator in das Reaktionsgefäß eingewogen und stickstoffgesättigt. Man gibt 3 ml des Tetrahydrofuran-Methanol-Gemisches (2:1) zu und rührt bis eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend fügt man 25 mg Natriumborhydrid zu, wobei ein starkes Aufschäumen der Lösung (H_2 -Entwicklung) zu beobachten ist. Nach 30 Sekunden erfolgt die Zugabe der entsprechenden Menge an Substrat. Daraufhin wird das Schlenk-Rohr an das Quecksilberventil angeschlossen und 15 Minuten Stickstoff über die Mischung geleitet.

Die Zugabe von Natriumborhydrid bewirkt zum einen die Überführung des Prokatalysators in die eigentlich katalytisch aktive Spezies. Zum anderen reagiert ein Teil des in großem Überschuss eingesetzten Natriumborhydrids mit Methanol unter Bildung von Wasserstoff, der sich im Gasraum über der Lösung ansammelt und somit die katalytische Hydrierung des Substrats zum Dioxepan **C** ermöglicht. Durch Verblasen des Wasserstoffs kann die Hydrierung, als unerwünschte Nebenreaktion, bis auf marginale Mengen reduziert werden.

Die Farbe der Reaktionsmischung ändert sich je nach Ansatz von orange bzw. rot nach hell- bzw. dunkelbraun bis schwarz, was eine Zersetzung der Komplexe vermuten lässt. Nach 24 Stunden wird für einige Minuten Luft durch die Lösung gesaugt, um den Katalysator vollständig zu deaktivieren. Man zieht das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck ab und destilliert das Produktgemisch im Ölpumpenvakuum. Zur Vermeidung zufälliger Fehler wurden bei den Katalysen jeweils mindestens zwei Ansätze durchgeführt.

Wie sich herausstellte, können die Gemische aus Edukt und den Produkten bei unveränderter Zusammensetzung destilliert werden, wodurch eine gesonderte Aufarbeitung überflüssig wird.

Die Bestimmung des Isomerisierungsgrades und des Anteils an hydriertem Nebenprodukt erfolgte entweder ¹H-NMR-spektroskopisch oder gaschromatographisch. Beide Methoden zeigen eine Abweichung von maximal 2 %, was eine Anwendung beider Methoden rechtfertigt.

Bei der gaschromatographischen Auswertung wurden die relativen Peakflächen addiert und ins Verhältnis gesetzt. Erfolgte die Auswertung ¹H-NMR-spektroskopisch, so wurden die Integrale geeigneter, grundliniengetrennter Signale des Destillats für die Berechnung herangezogen. Eine Tabelle mit den entsprechenden Werten findet sich im Abschnitt 7.8.2.1.

Gleichung 6: Berechnung des Isomerisierungsgrades.

$$\text{Isomerisierungsgrad (\%)} = 100 \cdot \frac{I_p}{\sum I_i}$$

Gleichung 7: Berechnung des Anteils an hydriertem Produkt.

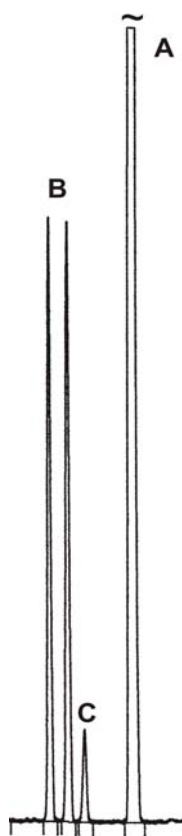
$$\text{Hydrierproduktanteil (\%)} = 100 \cdot \frac{I_h}{\sum I_i}$$

- I_p : Integral des Produktpeaks **B**
 I_h : auf 1 H normiertes Integral des Hydrierproduktpeaks **C**
 $\sum I_i$: Summe der auf 1 H normierten Integrale der Peaks von Edukt **A**, Produkt **B** und hydriertem Produkt **C**

Die Enantiomerenanalytik wurde mittels Gaschromatographie an einer chiralen Cyclodextrinsäule durchgeführt. Die Enantiomerenüberschüsse können direkt aus den Peakflächen nach folgender Formel berechnet werden.

Gleichung 8: Berechnung des Enantiomerenüberschusses.

$$\text{Enantiomerenüberschuss (\%)} = 100 \cdot \frac{|F_1 - F_2|}{|F_1 + F_2|}$$



Im Chromatogramm (Abbildung 17) sind der Eduktpeak **A**, der Peak des hydrierten Produkts **C** sowie die Peaks der Isomeren **B** zu erkennen. Die Signale sind exakt grundliniengetrennt. Dies ermöglicht eine Auswertung, bei der sich kein Fehler aufgrund von Überlagerungen ergibt. Die Zuordnung der einzelnen Peaks zu den entsprechenden Verbindungen erfolgte, nach gaschromatographischer Vermessung der Einzelsubstanzen, über den Vergleich der Retentionszeiten. Mithilfe der Drehwerte nicht-racemischer Proben konnte dem ersten Peak das (*R*)-(-)-Enantiomer zugeordnet werden. Die Zuordnung der absoluten Konfiguration erfolgte dabei in Übereinstimmung mit der Literatur [86].

Abbildung 17: Gaschromatogramm eines Katalysegemisches.

6.3 Ergebnisse der Katalysen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Ruthenium(II)-Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{LL}^*)\text{X}]$ (LL^* = chiraler Chelatligand, X = Halogenid-Ligand) in die Katalyse eingesetzt. In den folgenden Unterkapiteln wird versucht, die Katalyseergebnisse nach verschiedenen Kriterien, z.B. sterische Einflüsse des Chelatliganden oder Einfluss des Metalls usw. zu ordnen. Die einzelnen Abschnitte enthalten Tabellen mit den Strukturen der Komplexe und den Ergebnissen der Isomerisierungen. Eine kurze Diskussion rundet das jeweilige Kapitel ab. In den Tabellen werden folgende Abkürzungen verwendet:

- I:** Isomerisierungsgrad
- ee:** Enantiomerenüberschuss
- H:** Hydrierproduktanteil

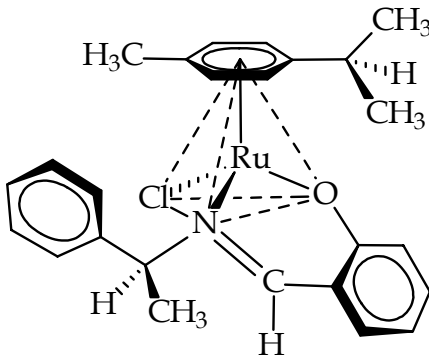
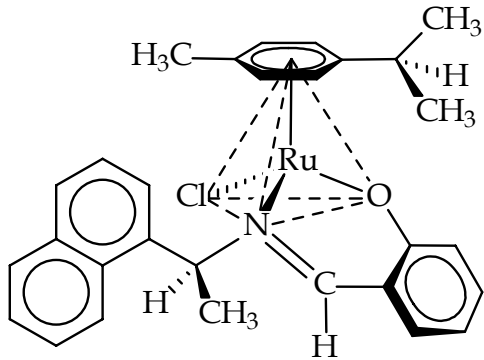
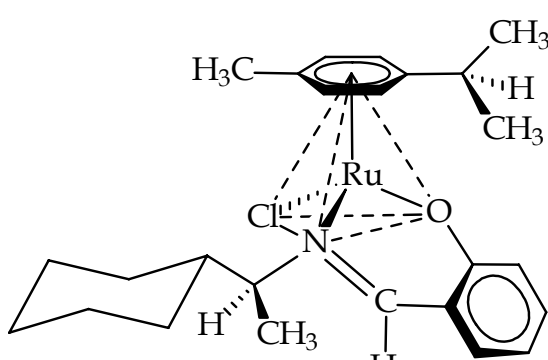
Allgemein lässt sich aussagen, dass die Komplexe sowohl in ihrer Aktivität als auch in ihrer Selektivität sehr große Unterschiede aufweisen.

Es sei an dieser Stelle in Erinnerung gerufen, dass davon auszugehen ist, dass alle eingesetzten Komplexe konfigurative Instabilität am Metallzentrum zeigen. Obwohl in der Katalyse meist Kristalle der entsprechenden Komplexe eingesetzt wurden, sind unter den Bedingungen der katalytischen Reaktion Gleichgewichtsgemische der Diastereomeren zu erwarten. Diese Gleichgewichte liegen jedoch, wie bereits erwähnt, vorwiegend auf einer Seite. Die Frage welchen Beitrag das Haupt- bzw. Nebendiastereomere zur Selektivität liefert, bzw. ob und wie sich die beiden Isomere in ihrer Reaktivität unterscheiden, kann an dieser Stelle nicht beantwortet werden.

6.3.1 Variation des Chelatliganden – Teil 1

Von entscheidender Bedeutung für das Auftreten einer optischen Induktion in der asymmetrischen Isomerisierung von 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin ist der Chelatligand der Komplexe. Die Ergebnisse der Isomerisierungen, bei denen systematisch ein Substituent im Chelatliganden verändert wurde, zeigt Tabelle 14.

Tabelle 14: Ergebnisse der enantioselektiven Isomerisierung von **A** bei Standardbedingungen. Reaktionszeit: 24 h, Temp.: RT, Lösungsmittel: 3 ml THF/MeOH (2:1). Abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer des Katalysators.

Nr.	Katalysator	I [%]	ee [%]	H [%]
I	 $(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$ -(4a/4b)	99.2 99.1	51.0 (+) 50.7 (+)	0.8 0.9
II	 (R_{Ru}, S_C) -(5a)	94.3 95.3	52.3 (+) 53.5 (+)	1.0 1.4
III	 $(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$ -(6a/6b)	97.4 97.6	55.7 (+) 54.5 (+)	2.5 2.3

Die bezüglich des Enantiomerenüberschusses besten Ergebnisse wurden bei der Verwendung des Liganden (**LL^{*}-3**) erzielt (Tabelle 14, Eintrag III). Der Ligand (**LL^{*}-3**) des Komplexes (**6**) unterscheidet sich vom Liganden (**LL^{*}-1**) im Komplex (**4**), der als Standard-Katalysator verwendet wurde, nur durch Austausch der Phenyl- durch eine

Cyclohexyl-Gruppe am chiralen Kohlenstoff. Diese Zunahme im sterischen Anspruch bewirkt eine Steigerung des Enantiomerenüberschusses um ca. 4 %, allerdings bei leicht reduziertem Isomerisierungsgrad und verdoppeltem Hydrierproduktanteil. Der Ersatz der Phenyl-Gruppe durch einen 1-Naphthyl-Rest (**LL**^{*}-**2**) erbrachte mit 53.5 % ebenfalls eine leichte Steigerung im *ee* (Tabelle 14, Nr. II). Der Isomerisierungsgrad weist hierbei mit ca. 95 % jedoch den in dieser Reihe geringsten Wert auf. Vergegenwärtigt man sich die Diastereomerenverhältnisse der Komplexe (**4**) bis (**6**) in Lösung (Tabelle 2, Seite 23), die vom diastereomerenreinen Katalysator (Komplex (**5**)) bis hin zu einem nahezu 1:1-Gemisch der beiden Isomere bei Komplex (**6**) reichen, sind die relativ identische Umsätze und Enantiomerenüberschüsse als erstaunlich zu bezeichnen.

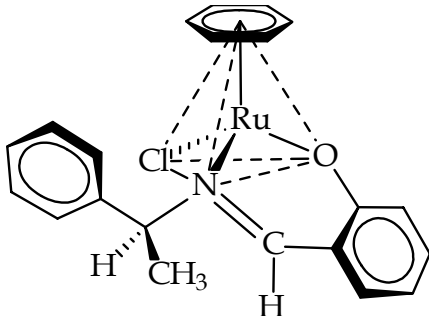
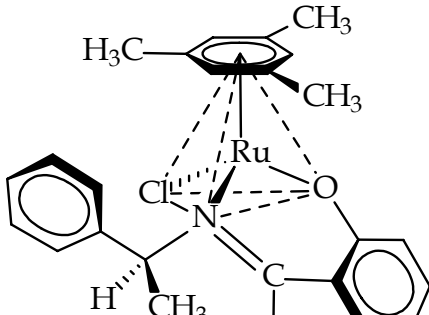
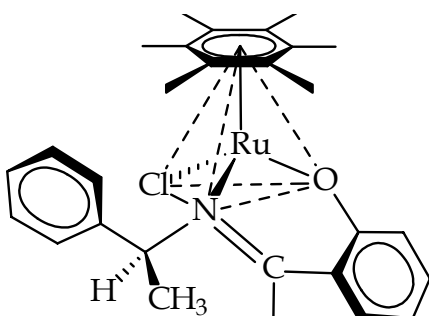
Zusammenfassend lässt sich konstatieren, dass die sukzessive Erhöhung des Raumanspruchs des größten Substituenten am chiralen Kohlenstoffatom des Chelatliganden, eine zwar geringe aber dennoch nicht auf Artefakten beruhende Zunahme im Enantiomerenüberschuss bewirkt.

6.3.2 Variation des η^6 -Aren-Liganden

Die im Folgenden näher erläuterte Testreihe dient zur Klärung des Einflusses des η^6 -Aren-Liganden auf die Katalyseergebnisse. Die Idee zu dieser Untersuchung entstammte der Tatsache, dass der Aren-Ligand bei der betrachteten Olefinisomerisierung im Komplex verbleibt [52], wohingegen bei anderen Katalysen, wie z.B. der asymmetrischen Hydrierung von Alkenen oder Ketonen der Aren-Ligand des Katalysatorvorläufers $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{binap})\text{X}]^+$ (binap = 1,1'-Binaphthalin-2,2'-diylbis-(diphenylphosphan), X = Halogenid) abgespalten wird [89].

Beim Vergleich der Katalyseergebnisse, die in Tabelle 15 aufgelistet sind, lassen sich folgende Aussagen treffen. Zunächst wird deutlich, dass mit dem Anwachsen des sterischen Anspruchs des η^6 -Aren-Liganden der Isomerisierungsgrad abnimmt. So liegt dieser beim Komplex (**22**) bei nur 1.0-1.5 %, wohingegen der Komplex (**20**) bis zu 31 % Isomerisierungsprodukt liefert.

Tabelle 15: Ergebnisse der enantioselektiven Isomerisierung von **A** bei Standardbedingungen. Reaktionszeit: 24 h, Temp.: RT, Lösungsmittel: 3 ml THF/MeOH (2:1). Abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer des Katalysators.

Nr.	Katalysator	I [%]	ee [%]	H [%]
IV	 $(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$ -(20a/20b)	31 ^a 59 ^{a,b}	4.3 (+) 5.3 (+)	14 37
V	 $(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$ -(21a/21b)	11.4 10.8	20.4 (+) 19.6 (+)	1.0 1.1
VI	 $(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$ -(22a/22b)	1.0 1.5	3.3 (+) 3.6 (+)	0.5 0.7

^a Ergebnisse von M. Prommesberger, Dissertation, Universität Regensburg 1998.

^b Reaktionszeit 68 h.

Die entsprechenden Enantiomerenüberschüsse zeigen nicht das gleiche Verhalten. Im Gegensatz zu den Komplexen (**20**) bzw. (**22**), die annähernd gleiche Werte ergeben, erhält man bei der Isomerisierung mit Verbindung (**21**) das mit 20.4 % ee beste

Ergebnis dieser Reihe. Der Anteil an hydriertem Produkt bewegt sich bei den im Rahmen dieser Testreihe durchgeführten Katalysen zwischen 0.7 und 1.8 %. Die beiden stark nach oben abweichenden Werte von 14 und 37 % Hydrierprodukt (Tabelle 15, Nr. IV) sind auf eine abweichende Reaktionsführung zurückzuführen.

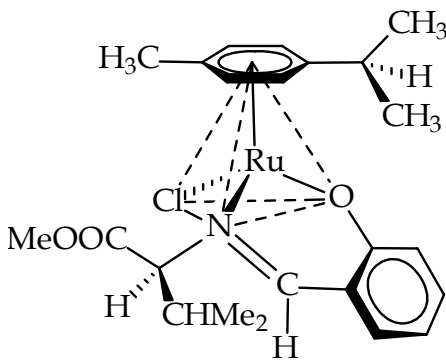
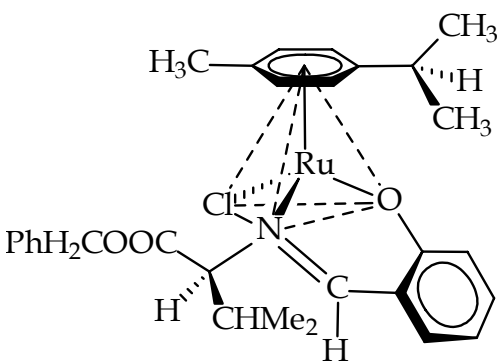
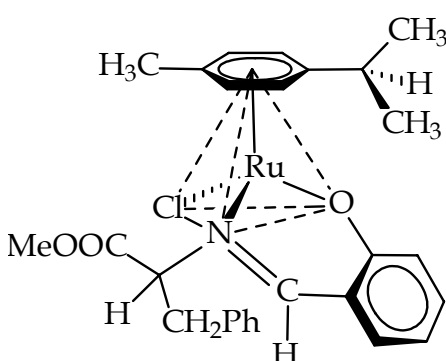
Die Katalyseergebnisse, die mit Komplex (4) als Katalysator erhalten wurden (siehe Tabelle 14, Nr. I), müssen an dieser Stelle ebenfalls in die Diskussion miteinbezogen werden. Komplex (4), der den gleichen Chelatliganden ($\text{LL}^*\text{-1}$), jedoch als Aren-Liganden das asymmetrisch substituierte Benzol-Derivat *p*-Cymol trägt, liefert bei der untersuchten Katalyse die besten Ergebnisse dieser Reihe. Dies bestätigt die Vermutung, dass der Aren-Ligand während der Katalyse im Komplex verbleibt und dass eine asymmetrische Substitution des π -gebundenen Liganden Voraussetzung für das Auftreten hoher Enantiomerenüberschüsse ist.

6.3.3 Variation des Chelatliganden – Teil 2

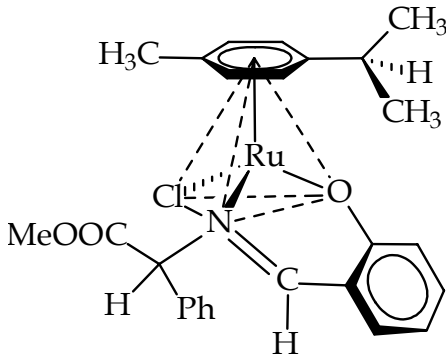
Die asymmetrische Katalyse stellt eine der besten Methoden zur Gewinnung von optisch aktiven organischen Verbindungen dar. Dem chiralen Liganden kommt dabei eine Schlüsselrolle zu. Aus diesem Grund wurde bereits eine Vielzahl von Liganden synthetisiert und getestet (vgl. Einleitung). Eine äußerst preiswerte Alternative zu den meist nicht käuflichen und in Mehrstufen-Reaktionen herzustellenden Liganden stellen diejenigen Liganden dar, die aus Aminosäuren bzw. Aminosäurederivaten als chiraler Komponente aufgebaut sind. Übergangsmetallkomplexe mit α -Aminosäure-Bausteinen sind bereits seit langem bekannt und wurden seither immer wieder erfolgreich in der asymmetrischen Katalyse eingesetzt (siehe z.B. [90,91]).

Die angeführten, sowie frühere Untersuchungen [92] haben klar herausgestellt, dass Salicylaldiminat-Liganden bezüglich der katalytischen Aktivität in der Isomerisierung von 2-substituierten 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen als optimal zu bezeichnen sind. Um dieses bewährte Grundgerüst beizubehalten, wurden Ester der Aminosäuren Valin, Phenylalanin und Phenylglycin mit Salicylaldehyd zu den Liganden ($\text{HLL}^*\text{-4}$) bis ($\text{HLL}^*\text{-7}$) kondensiert. Die Katalyseergebnisse unter Verwendung der entsprechenden Komplexe (7) und (9) bis (11) sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Ergebnisse der enantioselektiven Isomerisierung von **A** bei Standardbedingungen.
Reaktionszeit: 24 h, Temp.: RT, Lösungsmittel: 3 ml THF/MeOH (2:1). Abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer des Katalysators.

Nr.	Katalysator	I [%]	ee [%]	H [%]
VII	 <p>$(R_{Ru},S_C)/(S_{Ru},S_C)$-(7a/7b)</p>	98.2 98.3	64.3 (–) 64.3 (–)	1.7 1.6
VIII	 <p>$(R_{Ru},S_C)/(S_{Ru},S_C)$-(9a/9b)</p>	98.3 97.7	48.6 (–) 48.6 (–)	1.6 2.1
IX	 <p>$(R_{Ru},S_C)/(S_{Ru},S_C), (R_{Ru},R_C)/(S_{Ru},R_C)$-(10)</p>	97.0 97.0	— —	1.5 1.2

Fortsetzung von Tabelle 16.

X		63.0	—	2.7
		62.7	—	1.6
	$(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C), (R_{Ru}, R_C)/(S_{Ru}, R_C)$ -(11)			

Die Verbindungen (10) und (11) wurden trotz der Racemisierung ihrer Liganden bei der Komplexsynthese in der Katalyse getestet, um zumindest ihre katalytische Aktivität zu überprüfen. Eine nahezu quantitative Isomerisierung wurde allerdings nur mit Komplex (10) erhalten, wohingegen der Isomerisierungsgrad bei (11) nur etwa 63 % beträgt.

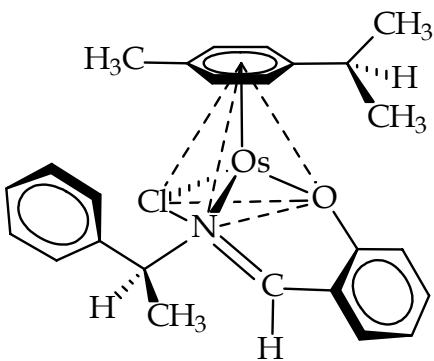
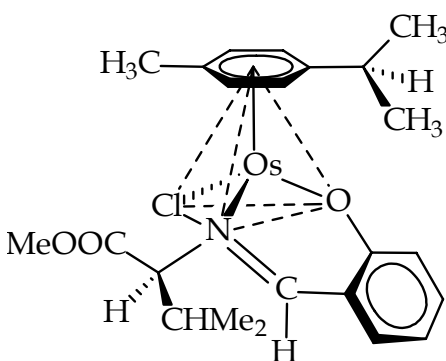
Bemerkenswert ist im Gegensatz dazu das Ergebnis, das mit Komplex (7) erhalten wurde. Bei quantitativem Umsatz konnte mit Komplex (7) der bisher höchste Enantiomerenüberschuss von 55 % *ee* (Tabelle 14, Nr. III) nochmals um 10 % auf 65 % *ee* (Tabelle 16, Nr. VII) gesteigert werden. Dies entspricht einer Anreicherung des (*R*)-(-)-2-*n*-4,5-Dihydro-1,3-dioxepins auf 82.5 %.

Um den Einfluss der Ester-Funktion zu überprüfen, wurde bei Komplex (9) im Vergleich zu (7) der Methyl-Ester durch einen Benzyl-Ester ersetzt. In Bezug auf die katalytische Aktivität des Komplexes wurde dabei keine Änderung festgestellt, der *ee*-Wert fiel jedoch auf ca. 49 %.

6.3.4 Variation des Übergangsmetalls

Im Verlauf dieser Testreihe sollte der Einfluss des Übergangsmetalls untersucht werden. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden die Osmium-Analoga der beiden, in der Desymmetrisierung erfolgreich getesteten, Ruthenium-Komplexe (4) und (7) synthetisiert und in der Katalyse eingesetzt. Die Ergebnisse, die mit den Osmium-Komplexen (15) und (16) erhalten wurden, sind in Tabelle 17 wiedergegeben. Das dritte Komplexpaar dieser Arbeit, die Verbindungen (14) und (17) mit dem C,N-Liganden (**LL**^{*}-9), wurden in der Katalyse nicht weiter untersucht, da sich Komplex (14) als nahezu katalytisch inaktiv in der untersuchten Isomerisierung erwies.

Tabelle 17: Ergebnisse der enantioselektiven Isomerisierung von **A** bei Standardbedingungen. Reaktionszeit: 24 h, Temp.: RT, Lösungsmittel: 3 ml THF/MeOH (2:1). Abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer des Katalysators.

Nr.	Katalysator	I [%]	ee [%]	H [%]
XI	 $(R_{Os}, S_C)/(S_{Os}, S_C)$ -(15a/15b)	46.3 46.4	0.3 (–) 0.1 (–)	1.3 0.6
XII	 $(R_{Os}, S_C)/(S_{Os}, S_C)$ -(16a/16b)	75.2 75.8	0.2 (–) 0.2 (–)	0.9 0.7

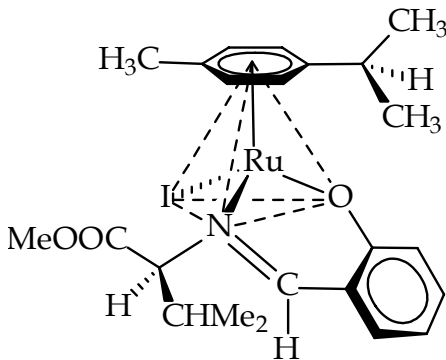
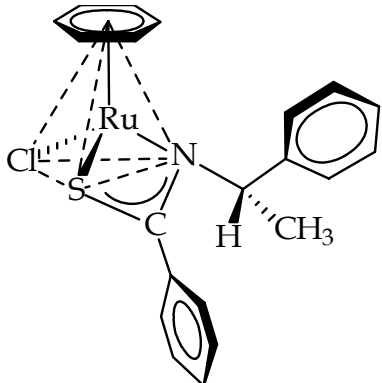
Die beiden Osmium-Komplexe zeigen sowohl einen relativ guten Isomerisierungsgrad als auch den erwünscht kleinen Anteil an hydriertem Nebenprodukt. Allerdings beobachtet man eine deutliche Schwächung der katalytischen Aktivität beim Übergang von Ruthenium zum höheren Homologen Osmium. Dieses Verhalten bei der asymmetrischen Doppelbindungswanderung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen war ebenfalls schon beim Vergleich zwischen Rhodium und Iridium gefunden worden [93]. Überraschend war das vollständige Verschwinden des Enantiomerenüberschusses. Eine Erklärung hierfür konnte nicht gefunden werden. Möglicherweise erfolgt durch die NaBH₄-Zugabe eine Racemisierung des Liganden, die sich bei den Osmium-Komplexen stärker bemerkbar macht als bei den Ruthenium-Analoga. Eine derartige Racemisierung würde zum Auftreten von zwei zueinander enantiomeren Diastereomerenpaaren führen. ¹H-NMR-Experimente, bei denen nach Aktivierung des Katalysators Verschiebungsreagenzien zugesetzt wurden, lieferten keinen Aufschluss

über die vermutete Racemisierung, da mit den gängigen shift-Reagenzien [94] keine Aufspaltung erreicht wurde.

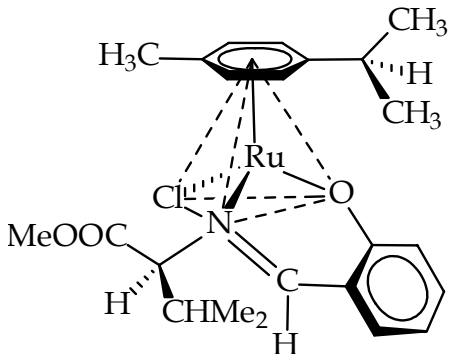
6.3.5 Weitere Variationen

In der anschließenden Tabelle 18 sind die Ergebnisse der Isomerisierungen mit den restlichen, im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen aufgelistet.

Tabelle 18: Ergebnisse der enantioselektiven Isomerisierung von **A** bei Standardbedingungen. Reaktionszeit: 24 h, Temp.: RT, Lösungsmittel: 3 ml THF/MeOH (2:1). Abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer des Katalysators.

Nr.	Katalysator	I [%]	ee [%]	H [%]
XIII	 <p>$(R_{Ru}, S_C)/(S_{Ru}, S_C)$-(8a/8b)</p>	97.9 97.7	61.8 (–) 59.9 (–)	2.0 2.3
XIV	 <p>(S_{Ru}, S_C)-(12b)</p>	16.1 11.7	3.9 (+) 3.5 (+)	4.9 4.2

Fortsetzung von Tabelle 18.

XV	 <p>(<i>R</i>_{Ru},<i>S</i>_C)/(<i>S</i>_{Ru},<i>S</i>_C)-(7a/7b)</p>	61.8 ^a	0.9 (–)	21.4
		57.0 ^a	0.8 (–)	21.4

^a Lösungsmittel: THF/EtOH.

Eintrag XIII zeigt das Ergebnis der Isomerisierung unter Verwendung des Iodid-Komplexes (8), dessen Chlorid-Analogon (7) bislang den höchsten *ee* erbrachte. Die Halogenide zählen zu den meistverwendeten Liganden bei der Übergangsmetallkatalyse. Die Veränderung des Halogenid-Liganden führt zwar im Allgemeinen nicht zum vollständigen Erliegen der Reaktivität eines Systems, dennoch sind die Änderungen hinreichend groß, sodass sich unterscheidbare Reaktivitäten und Selektivitäten ergeben können [95]. Frühere Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe offenbarten eine deutliche Abhängigkeit des Enantiomerenüberschusses bei der Doppelbindungsisomerisierung vom gewählten Halogenid-Liganden [93]. Dieser fungiert vermutlich als Abgangsgruppe und ermöglicht somit die Koordination des Olefins an das Metall. Bei der Verwendung des Iodid-Derivates von (4) hatte sich einer der höchsten Enantiomerenüberschüsse von auf 61 % *ee* ergeben. Eine Steigerung des Enantiomerenverhältnisses gegenüber dem Chlorid-Komplex (7) konnte allerdings mit dem Iodid-Komplex (8) nicht beobachtet werden.

Der zweite Eintrag in dieser Tabelle enthält die Ergebnisse der Desymmetrisierung unter Verwendung von Komplex (12). Deutlich erkennbar ist der geringe Isomerisierungsgrad und der etwas höhere Anteil an Hydrierprodukt. Da Komplex (12) als Aren-Liganden Benzol enthält und Benzol-Derivate im Vergleich zu Cymol-Komplexen grundsätzlich schlechtere Ergebnisse in der Katalyse liefern (vgl. Abschnitt 6.3.2), kann das erhaltene Resultat nur schwer eingeordnet werden. Die Synthese und Testung eines Cymol-Komplexes, der den identischen S,N-Liganden (LL^{*}-8) trägt, stehen noch aus.

Für den letzten Eintrag dieser Tabelle wurde eine unerwartete Beobachtung der von PROMMESBERGER [92] intensiv untersuchten Lösungsmittelabhängigkeit der enantioselektiven Isomerisierung aufgegriffen. So zeigten die Katalysatoren in THF/Ethanol

(2:1) Mischungen bei vollständigem Umsatz keine bzw. nur sehr geringe Enantioselectivität. Auch im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit bestätigte sich das Verschwinden der Selektivität bei der Verwendung eines THF-Ethanol-Gemisches, wobei der Anteil an Hydrierprodukt mit ca. 21 % ein Maximum erreichte. Zwar wird in der Literatur immer wieder der Einfluss des Lösungsmittels auf die katalytische Aktivität bzw. die Enantioselectivität beobachtet, dennoch ist ein Unterschied in dieser Form zwischen Methanol und Ethanol überraschend.

Eine derart empfindliche bzw. spezifische Unterscheidung zwischen den beiden Verbindungen findet man aber auch bei der Alkoholdehydrogenase (ADH), einem wichtigen Enzym beim Alkoholmetabolismus im menschlichen Körper. So erfolgt z.B. bei Patienten mit Methanolvergiftung als Therapie die Gabe von Ethanol, da Ethanol eine sehr viel höhere Affinität zu ADH besitzt als Methanol und somit eine Hemmung der Methanoloxidation erfolgt [96].

6.3.6 Reaktionskinetik

Um Aufschluss über die Reaktionsdauer und die Entwicklung des Enantiomerenüberschusses im Laufe der Zeit zu erhalten, wurde eine Reaktionskinetik durchgeführt. Dazu wurden 124 mg (0.25 mmol) des Komplexes (**4**) in 30 ml THF/MeOH (2:1) gelöst, mit 250 mg (6.60 mmol) NaBH₄ aktiviert und 8.60 ml (50.0 mmol) 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin zugegeben. In definierten Zeitintervallen wurden 3 ml der Mischung entnommen und wie im Experimentellen Teil (siehe Kapitel 7.8.1) beschrieben, aufgearbeitet. Von jeder Probe wurde der Isomerisierungsgrad ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt und der Enantiomerenüberschuss mittels Gaschromatographie bestimmt (siehe Abschnitt 7.8.2).

In Abbildung 18 sind der Isomerisierungsgrad sowie der Enantiomerenüberschuss als Funktion der Zeit aufgetragen. Der Anteil an Hydrierprodukt erwies sich als über den gesamten Katalyseverlauf und im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

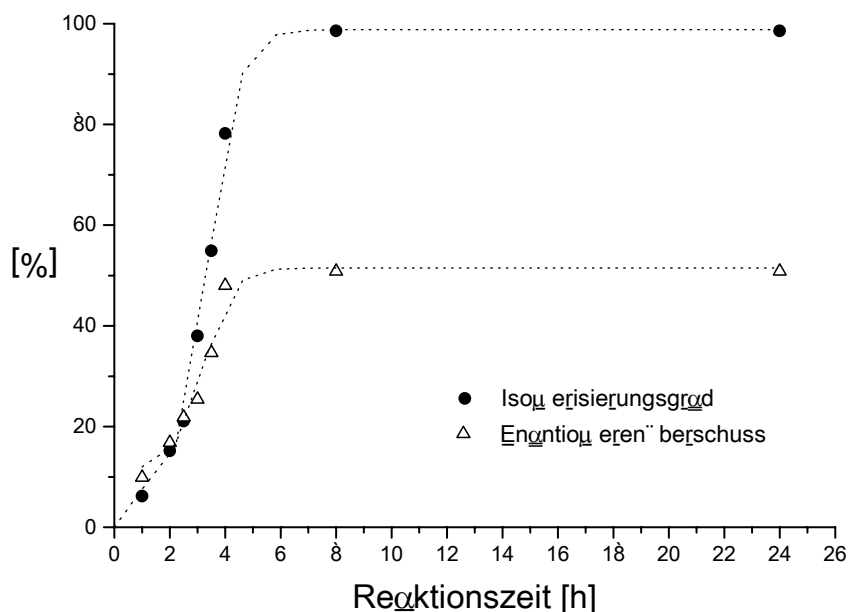


Abbildung 18: Graphische Darstellung des Isomerisierungsgrades und der optischen Induktion als Funktion der Zeit.

Betrachtet man zunächst den zeitlichen Verlauf der Produktbildung, so ist nach einer Induktionsperiode von ca. 1 h in der nur 10 % Produkt entstanden sind, der steile, nahezu lineare Anstieg des Isomerisierungsgrades in Bereich bis zu 5 h erkennbar. Nach dieser Zeit beträgt der Anteil an isomerisiertem Produkt bereits über 90 %. Durch lineare Regression im Intervall von 2.5 bis 5 h konnte eine Geschwindigkeitskonstante von $37.6 \pm 2.2 \text{ h}^{-1}$ ermittelt werden. Nach ca. 5.5 h deutete sich eine Verlangsamung der Reaktion an, wobei eine quantitative Isomerisierung bereits nach 8 h erreicht wird. Die Auswertung der Messdaten ergab für den Enantiomerenüberschuss einen ebenso sigmoidalen Kurvenverlauf. So steigt der *ee*-Wert im Bereich bis zu 5 h annähernd parallel zum Umsatz, bis er, in Zuge der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit, sein Maximum von ca. 50 % *ee* erreicht hat. Im „Normalfall“ erhält man einen über den gesamten Reaktionsverlauf konstanten Enantiomerenüberschuss. Die oben genannte Beobachtung muss somit als ungewöhnlich bezeichnet werden. Eine mögliche Erklärung könnte ein sich erst im Verlauf der Katalyse bildender, enantioselektiv wirkender Komplex sein, was mit den von PROMMESBERGER [92] angestellten Überlegungen und Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus in Einklang zu bringen wäre. Dieser und weitere mögliche Schlüsse können jedoch nur als Spekulationen gelten, da der Mechanismus der Isomerisierung noch nicht endgültig geklärt ist und auch die tatsächlich katalytisch aktive Spezies noch nicht detektiert wurde (vgl. auch [92]).

7 EXPERIMENTELLER TEIL

7.1 Allgemeines

7.1.1 Arbeitsbedingungen

Alle Arbeiten, mit Ausnahme der rein organischen Synthesen, wurden in einer Inertgasatmosphäre unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff, der in Absorptionstürmen mit Blaugel und Kaliumhydroxid getrocknet wurde. Letzte Fremdgasreste entfernte ein BTS-Katalysator der Firma MERCK bei 150 °C.

Der Druckausgleich in geschlossenen Apparaturen wurde über Quecksilberrückschlagventile gewährleistet.

Feste Edukte wurden vor der Verwendung in Schlenk-Rohren stickstoffgesättigt. Originalverpackte flüssige Edukte wurden ohne weitere Behandlung eingesetzt, ansonsten vor Gebrauch unter Stickstoff destilliert.

Die benötigten absoluten Lösungsmittel wurden in Umlaufapparaturen durch mehrtägiges Rückflusskochen über den unten aufgeführten Trockenmitteln von Wasser befreit und stickstoffgesättigt:

- | | |
|-----------------------------------|--|
| • Chloroform, Methylenchlorid | P ₂ O ₅ (Sicapent [®] der Fa. MERCK, vorgetrocknet über CaCl ₂) |
| • Ethanol, Methanol | Umsetzung mit aktiviertem Magnesium |
| • Tetrahydrofuran, Diethylether | Na/K-Legierung |
| • Hexan, Pentan, PE 40/60, Toluol | Na/K-Legierung |
| • Aceton | CaCl ₂ (vorgetrocknet über CaSO ₄) |

Die Verfahren zur Reinigung und Trocknung der Lösungsmittel wurden der Literatur entnommen [97].

Als stationäre Phase für die Säulenchromatographie diente Kieselgel 60 (63-200 mesh) sowie Aluminiumoxid der Firma MERCK. Die Aktivitätsstufe des Aluminiumoxids ist bei den jeweiligen Synthesen angegeben. Die verwendeten Adsorbentien wurden unter Anwendung der Schlenk-Technik stickstoffgesättigt.

Die Vakuumangaben entsprechen folgenden Drücken:

- Wasserstrahlvakuum 10-13 Torr
- Ölpumpenvakuum 0.5-2 Torr
- Hochvakuum 10^{-3} - 10^{-2} Torr

7.1.2 Analytik

Elementaranalysen:

Alle Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Universität Regensburg durchgeführt.

Gaschromatographie:

Zur Bestimmung des Enantiomerenüberschusses bei der enantioselektiven Doppelbindungsisomerisierung kamen Gaschromatographen des Typs HP 5890 A der Firma HEWLETT-PACKARD zum Einsatz. Die Parameter für die verwendete Trennsäule sind später aufgeführt.

IR-Spektroskopie:

Die Infrarotspektren wurden mit einem BIORAD FT-IR und einem BECKMAN-Spektrometer IR 4240 aufgenommen. Dabei wurden von Feststoffen KBr-Presslinge angefertigt und flüssige Substanzen als Film zwischen NaCl-Platten vermessen. Angegeben sind nur eindeutig zuordenbare und charakteristische Banden (in cm^{-1}). Die Intensitätsangaben sind wie folgt abgekürzt: s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

Kernresonanzspektroskopie:

Alle Spektren wurden in vollständig deuterierten Lösungsmitteln (Fa. ALDRICH und Fa. DEUTERO) aufgenommen. Für die Vermessung der luftempfindlichen Metallkomplexe wurden die deuterierten Lösungsmittel von Restsauerstoff befreit und über Molekularsieb aufbewahrt. Als Standard diente entweder das Solvens oder Tetramethylsilan.

Die ^1H -NMR-Messungen erfolgten an den Geräten AC-250 (250 MHz, $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$) und ARX-400 (400 MHz, $T = 21\text{ }^\circ\text{C}$) der Fa. BRUKER.

Die chemischen Verschiebungen sind in Einheiten der δ -Skala angegeben. Bei der Angabe der Werte gilt folgender Modus:

ppm (Multiplizität, Kopplungskonstante J , Anzahl der Protonen, Zuordnung)

Für die Angabe der Multiplizitäten finden folgende Abkürzungen Verwendung: bs = breites, nicht aufgelöstes Signal, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, qn = Quintett, sept = Septett, dd = Dublett vom Dublett, ddd = Dublett vom Dublett vom Dublett usw., m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben. Die Auswertung der Spektren erfolgte in allen Fällen nach erster Ordnung.

Massenspektrometrie:

Die Massenspektren wurden an den Geräten FINNIGAN MAT 95 (FD, Felddesorption / FAB, fast-atom-bombardment) und FINNIGAN MAT 311 A (EI, Elektronenstoßionisation) aufgenommen. Die in Klammern stehenden Intensitäten sind relativ zum stärksten Signal und in Prozent angegeben.

Polarimetrie:

Die Messung der Drehwerte erfolgte an einem PERKIN-ELMER Polarimeter 241 in Quarzküvetten von 1 bzw. 10 cm Länge. In Klammern ist jeweils die Konzentration der vermessenen Lösung (in Gramm pro 100 ml) und das Solvens angegeben. Es wurden speziell gereinigte Solvenzien verwendet (Uvasole[®] der Fa. MERCK). Alle Drehwerte wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Röntgenstrukturanalysen:

Die Röntgenstrukturbestimmungen wurden von Dr. M. ZABEL (Zentrale Analytik, Universität Regensburg) durchgeführt. Die verwendeten Geräte und Programme zur Auswertung sind im Anhang genannt.

Schmelzpunkte:

Die Schmelzpunkte wurden in einseitig offenen Kapillaren mit einer Schmelzpunktapparatur SMP 20 der Firma BÜCHI bestimmt. Die Werte werden unkorrigiert angegeben.

7.2 Synthese der Liganden

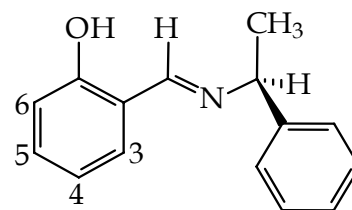
7.2.1 (S)-(+)-N-(1-Phenylethyl)salicylaldimin, (HLL^{*}-1) [60]

5.22 ml (6.11 g, 50.0 mmol) Salicylaldehyd werden in 20 ml Methanol gelöst. Zu der Lösung gibt man 6.50 ml (6.16 g, 51.0 mmol) (S)-(-)-1-Phenylethylamin, wobei eine sofortige intensive Gelbfärbung eintritt. Die Reaktionsmischung wird 45 min auf dem Wasserbad erhitzt. Anschließendes Abkühlen auf Raumtemperatur und zuletzt im Eisbad liefert das gelbe Rohprodukt, welches über einen Büchnertrichter abgesaugt wird. Die Umkristallisation aus 15 ml MeOH liefert das analysenreine Produkt in Form von intensiv gelben Kristallen.

$C_{15}H_{15}NO$: 225.29 g/mol

Ausbeute: 9.82 g (43.6 mmol, 87 %)

Schmp.: 74-75 °C



Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = +183^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +198^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +246^\circ$ ($c = 0.94$, MeOH)

IR (KBr): 3090w, 3060w, 3040w, 3000w, 2950w, 2890w (ν_{C-H}), 1625s ($\nu_{C=N}$), 1580m, 1500s ($\nu_{C=C}$)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 13.56 (bs, 1 H, OH), 8.40 (s, 1 H, N=CH), 7.38-7.21 (m, 7 H, Ar-H, Sal-H3, Sal-H5), 6.98-6.94 (m, 1 H, Sal-H6), 6.86 (ddd, ³J(H4,H3) = 7.6 Hz, ³J(H4,H5) = 7.3 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 4.54 (q, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1 H, =NCH), 1.63 (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3 H, CH₃)

Elementaranalyse:

berechnet:	C 79.97 %	H 6.61 %	N 6.22 %
gefunden:	C 79.90 %	H 6.72 %	N 6.28 %

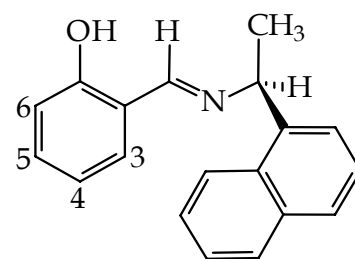
7.2.2 (S)-(+)-N-(1-Naphthylethyl)salicylaldimin, (HLL^{*}-2) [98]

0.61 ml (0.71 g, 5.84 mmol) Salicylaldehyd werden in 5 ml MeOH vorgelegt und mit 0.94 ml (1.00 g, 5.84 mmol) (S)-(-)-1-Naphthylethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung färbt sich sofort gelb, wobei das Produkt als Niederschlag anfällt. Man versetzt die Mischung mit Methanol bis der Niederschlag vollständig gelöst ist. Danach wird die Lösung noch 45 min auf dem Wasserbad erhitzt. Zur Kristallisation belässt man die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur. Das Produkt wird über eine Fritte abgesaugt und mit kaltem MeOH gewaschen. Das Rohprodukt wird aus Methanol umkristallisiert und man erhält das Reinprodukt als gelbe Kristalle.

$C_{19}H_{17}NO$: 275.35 g/mol

Ausbeute: 1.33 g (4.83 mmol, 83 %)

Schmp.: 91-92 °C



Drehwert: $[\alpha]_D^{23} = +357^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +376^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +453^\circ$ ($c = 1.21$, EtOH)

IR (KBr): 3020w, 2940w, 2900w, 2860w, 2830w (ν_{C-H}), 1610s ($\nu_{C=N}$), 1560m ($\nu_{C=C}$)

1H -NMR (250 MHz, $CDCl_3$, TMS): 13.71 (bs, 1 H, OH), 8.43 (s, 1 H, $N=CH$), 8.20-8.09 (m, 1 H, Ar-H), 7.95-7.75 (m, 2 H, Ar-H), 7.69-7.44 (m, 4 H, Ar-H), 7.36-7.16 (m, 2 H, Ar-H), 7.04-6.94 (m, 1 H, Ar-H), 6.91-6.79 (m, 1 H, Ar-H), 5.41 (q, $^3J(H,H) = 6.7$ Hz, 1 H, $=NCH$), 1.79 (d, $^3J(H,H) = 6.7$ Hz, 3 H, CH_3)

MS (EI): 275 (29, M), 155 (100), 128 (7), 115 (6), 77 (3)

Elementaranalyse:

berechnet:	C 82.88 %	H 6.23 %	N 5.09 %
gefunden:	C 82.72 %	H 6.23 %	N 5.11 %

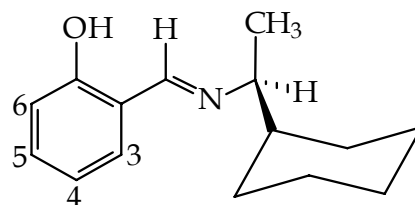
7.2.3 (S)-(+)-N-(1-Cyclohexylethyl)salicylaldimin, (HLL^{*}-3)

2.10 ml (2.44 g, 20.0 mmol) Salicylaldehyd werden in 5 ml MeOH gelöst und 2.89 ml (2.50 g, 19.6 mmol) (S)-Cyclohexylethylamin zugegeben. Die Mischung wird 2 h auf dem Wasserbad erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Solvens wird abgezogen und der gelbe, ölige Rückstand im Ölpumpenvakuum fraktionierend destilliert.

C₁₅H₂₁NO: 231.34 g/mol

Ausbeute: 3.82 g (16.5 mmol, 84 %)

Sdp.: 113-115 °C / Ölpumpenvakuum



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +372^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +395^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +482^\circ$ (c = 1.30, EtOH)

IR (Film): 3030w, 2940m, 2900s, 2820m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1610s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1560m ($\nu_{\text{C=C}}$)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 13.82 (bs, 1 H, OH), 8.27 (s, 1 H, N=CH), 7.33-7.21 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H5), 6.98-6.93 (m, 1 H, Sal-H6), 6.86 (ddd, ³J(H4,H3) = 7.7 Hz, ³J(H4,H5) = 7.2 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 3.09 (dq, ³J(H,H) = ³J(H,H) = 6.4 Hz, 1 H, =NCH), 1.82-0.86 (m, 11 H, Cyclohexyl-H), 1.25 (d, ³J(H,H) = 6.4 Hz, 3 H, CH₃)

MS (EI): 231 (54, M), 148 (100), 121 (23)

Elementaranalyse:

berechnet:	C 77.88 %	H 9.15 %	N 6.05 %
gefunden:	C 77.60 %	H 9.12 %	N 5.98 %

7.2.4 (S)-(-)-N-[1-(1-Methoxycarbonyl-2-methylpropyl)]salicylaldimin, (HLL^{*}-4) [99]

805 mg (14.9 mmol) Natriummethanolat werden in 100 ml abs. MeOH vorgelegt und mit 2.50 g (14.9 mmol) L-Valinmethylesterhydrochlorid versetzt. Nach Zugabe von 1.56 ml (1.82 g, 14.9 mmol) Salicylaldehyd erwärmt man 30 min auf 40-50 °C und rührt anschließend 16 h bei RT. Das Lösungsmittel wird abgezogen, der Rückstand in 50 ml CH₂Cl₂ aufgenommen, 3× mit je 70 ml Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Der nach Entfernen des Solvens erhaltene gelbe, ölige Rückstand wird mit 30 ml PE 40/60 versetzt und zur Kristallisation bei -30 °C aufbewahrt. Man erhält das analysenreine Produkt in Form von feinen, hellgelben Nadeln.

C₁₃H₁₇NO₃: 235.28 g/mol

Ausbeute: 2.07 g (8.80 mmol, 59 %)

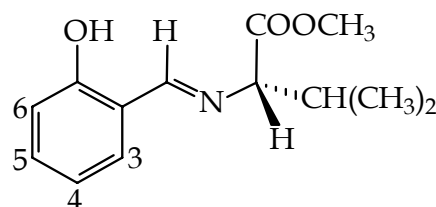
Schmp.: 74-75 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -46.0^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -47.4^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -54.2^\circ$ (c = 1.04, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3060w, 2970s, 2880m, 2820m (ν_{C-H}), 1740s (ν_{C=O}), 1630s (ν_{C=N}), 1580m (ν_{C=C}), 1280s (ν_{C-O-C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 13.14 (bs, 1 H, OH), 8.31 (s, 1 H, N=CH), 7.38-7.26 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H5), 7.01-6.86 (m, 2 H, Sal-H6, Sal-H4), 3.76 (s, 3 H, OCH₃), 3.74 (d, ³J(H,H) = 5.9 Hz, 1 H, =NCH), 2.35 (dsept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, ³J(H,H) = 5.9 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 0.96 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 0.95 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (EI): 235 (67, M), 220 (13), 192 (26, [M-C₃H₇]), 176 (100, [M-CO₂CH₃]), 132 (97)



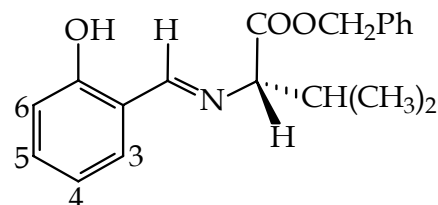
Elementaranalyse:

berechnet: C 66.36 % H 7.28 % N 5.95 %

gefunden: C 66.25 % H 7.29 % N 5.89 %

7.2.5 (S)-(+)-N-[1-(1-Benzoyloxycarbonyl-2-methylpropyl)]salicylaldimin, (HLL^{*}-5)

Wie unter 7.2.4 beschrieben, werden 5.65 g (14.9 mmol) L-Valinbenzylester-*p*-toluolsulfonsäuresalz [100], 805 mg (14.9 mmol) NaOMe und 1.56 ml (1.82 g, 14.9 mmol) Salicylaldehyd umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung erhält man das Produkt als hellgelbe Kristalle.

C₁₉H₂₁NO₃: 311.38 g/mol**Ausbeute:** 2.68 g (8.61 mmol, 58 %)**Schmp.:** 52-53 °C**Drehwert:** $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +1.36^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +1.94^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +4.37^\circ$ (c = 1.03, CH₂Cl₂)**IR** (KBr): 3040w, 2970s, 2880m, 2740w (ν_{C-H}), 1735s (ν_{C=O}), 1630s (ν_{C=N}), 1580m (ν_{C=C}), 1280s, 1180s, 1140s (ν_{C-O-C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 13.14 (bs, 1 H, OH), 8.31 (s, 1 H, N=CH), 7.39-7.24 (m, 7 H, CH₂Ph, Sal-H3, Sal-H5), 7.01-6.96 (m, 1 H, Sal-H6), 6.89 (ddd, ³J(H4,H3) = 7.7 Hz, ³J(H4,H5) = 7.2 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 5.20 (s, 2 H, CH₂Ph), 3.76 (d, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 1 H, =NCH), 2.39 (dsept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, ³J(H,H) = 6.2 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 0.95 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 0.94 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (EI): 311 (59, M), 220 (16), 176 (83, [M-CO₂CH₂Ph]), 91 (100, CH₂Ph)

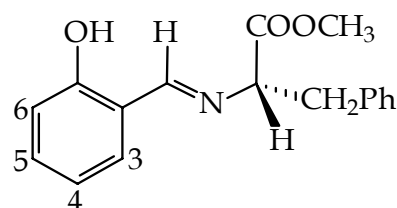
Elementaranalyse:

berechnet: C 73.29 % H 6.80 % N 4.50 %

gefunden: C 73.12 % H 7.09 % N 4.50 %

**7.2.6 (S)-(-)-N-[1-(1-Methoxycarbonyl-2-phenylethyl)]salicylaldehyd-
imin, (HLL^{*}-6) [101]**

5.20 g (24.1 mmol) L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid werden in 80 ml CHCl_3 aufgeschlämmt, im Eisbad abgekühlt und mit 80 ml einer ebenfalls gekühlten, gesättigten NaHCO_3 -Lösung versetzt. Man rührt 1 h unter Eiskühlung. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der freie Ester wird in 20 ml MeOH gelöst und 2.52 ml (2.94 g, 24.1 mmol) Salicylaldehyd werden zugetropft. Nach 3 h Rühren bei RT wird das Solvens entfernt und aus einer 1:1:1-Mischung aus MeOH, Benzol und PE 40/60 kristallisiert. Man erhält das Produkt als schwach gelbes Pulver.

 $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{NO}_3$: 283.33 g/mol**Ausbeute:** 4.42 g (15.6 mmol, 65 %)**Schmp.:** 48-50 °C**Drehwert:** $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -259^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -273^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -323^\circ$ ($c = 1.24$, CH_2Cl_2)**IR** (KBr): 3060w, 3020w, 2940m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1740s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1630s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1580m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1280s ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): 12.94 (bs, 1 H, OH), 7.97 (s, 1 H, N=CH), 7.35-7.07 (m, 7 H, CH_2Ph , Sal-H3, Sal-H5), 6.99-6.94 (m, 1 H, Sal-H6), 6.83 (ddd, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_3) = 7.7$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.2$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.1$ Hz, 1 H, Sal-H4), 4.16 (dd, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.0$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 4.7$ Hz, 1 H, $=\text{NCH}$), 3.75 (s, 3 H, OCH_3), 3.37 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 4.7$ Hz, 1 H, CH_2Ph), 3.13 (dd, $^2J(\text{H}, \text{H}) = 13.6$ Hz, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 9.0$ Hz, 1 H, CH_2Ph)

MS (EI): 283 (52, M), 224 (17, [M-CO₂CH₃]), 192 (59, [M-CH₂Ph]), 132 (100)

Elementaranalyse:

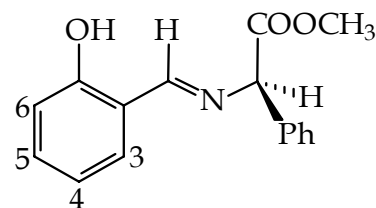
berechnet:	C	72.07 %	H	6.05 %	N	4.94 %
gefunden:	C	71.93 %	H	6.05 %	N	4.81 %

7.2.7 (R)-(+)-N-[1-(1-Methoxycarbonyl-1-phenylmethyl)]salicylaldimin, (HLL^{*}-7)

3.00 g (14.9 mmol) D-Phenylglycinmethylesterhydrochlorid [102] werden in 20 ml Toluol suspendiert und auf 0 °C abgekühlt. Anschließend gibt man 2.07 ml (1.51 g, 14.9 mmol) NEt₃ und nach 30 min 1.56 ml (1.82 g, 14.9 mmol) Salicylaldehyd zu und rührt 16 h bei 0 °C. Das Solvens wird entfernt und der Rückstand aus 20 ml MeOH kristallisiert. Man erhält gelbe Kristalle.

C₁₉H₂₁NO₃: 269.30 g/mol

Ausbeute: 1.93 g (7.17 mmol, 48 %, 60 % ee)



Schmp.: 64-66 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +41.2^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +44.0^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +54.8^\circ$ (c = 0.91, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3060w, 3030w, 3000w, 2960m, 2740w (ν_{C-H}), 1745s (ν_{C=O}), 1630s (ν_{C=N}), 1580m (ν_{C=C}), 1280s (ν_{C-O-C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 13.12 (bs, 1 H, OH), 8.38 (s, 1 H, N=CH), 7.49-7.22 (m, 7 H, Ph, Sal-H3, Sal-H5), 7.01-6.97 (m, 1 H, Sal-H6), 6.88 (ddd, ³J(H4,H3) = 7.6 Hz, ³J(H4,H5) = 7.3 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 5.19 (s, 1 H, =NCH), 3.76 (s, 3 H, OCH₃)

MS (EI): 269 (44, M), 210 (100, [M-CO₂CH₃]), 91 (22), 77 (22)

Elementaranalyse:

berechnet: C 71.36 % H 5.61 % N 5.20 %

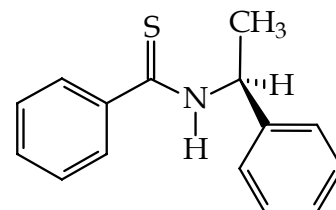
gefunden: C 71.19 % H 5.60 % N 5.07 %

7.2.8 (S)-(-)-N-(1-Phenylethyl)thiobenzamid, (HLL^{*}-8) [45c]

4.51 g (20.0 mmol) (S)-N-(1-Phenylethyl)benzamid [44] werden in 100 ml Toluol vorgelegt, mit einem Gemisch aus 2.96 g (13.3 mmol) P₂S₅ und K₂S versetzt und 30 min auf 80 °C erhitzt. Die Mischung wird warm filtriert und nach Abkühlen auf RT bis zur neutralen Reaktion der wässrigen Phase mit H₂O gewaschen. Nach Trocknen über Na₂SO₄ und Abziehen des Lösungsmittels erhält man einen gelben, öligen Rückstand, der nach kurzer Zeit kristallisiert. Durch Umkristallisation aus 60 ml Ether/Hexan (1:1) erhält man gelbe Nadeln.

C₁₅H₁₅NS: 241.36 g/mol

Ausbeute: 3.65 g (15.1 mmol, 76 %)



Schmp.: 67-68 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -197^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -211^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -262^\circ$ (c = 0.31, CHCl₃)IR (KBr): 3240br (ν_{N-H}), 2980m, 2930w, 2880w (ν_{C-H})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 7.76-7.69 (m, 2 H, Ar-H), 7.69 (bs, 1 H, NH), 7.49-7.28 (m, 8 H, Ar-H), 6.88 (dq, ³J(H,H) = 8.0 Hz, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H, NCH), 1.71 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH₃)

MS (EI): 241 (67, M), 208 (66, [M-SH]), 121 (59), 105 (100, [PhCHCH₃]), 77 (66), 64 (43)

Elementaranalyse:

berechnet: C 74.65 % H 6.26 % N 5.80 %

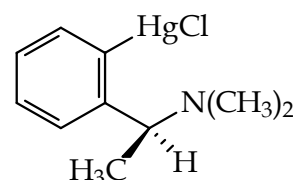
gefunden: C 74.66 % H 6.20 % N 5.64 %

7.2.9 (S)-(+)-2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenylquecksilberchlorid, (ClHgLL^{*}-9)

Gepulvertes HgCl₂ (28.8 g, 106 mmol) wird innerhalb von 45 min zu einer auf -78 °C abgekühlten Suspension von 16.7 g (108 mmol) (S)-(+)-2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenyllithium [47] in 200 ml Diethylether gegeben. Nach beendeter Zugabe lässt man die Mischung langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt noch weitere 5 h bei dieser Temperatur. Anschließend wird die Lösung über eine Schicht Celite[®] filtriert und das farblose Filtrat auf die Hälfte seines ursprünglichen Volumens eingengt. Man erhält das farblose, kristalline Produkt beim Stehen über Nacht im Gefrierschrank. Die Umkristallisation aus heißem Hexan liefert das analysenreine Produkt in Form von farblosen Nadeln.

C₁₀H₁₄ClHgN: 384.27 g/mol

Ausbeute: 28.7 g (74.7 mmol, 69 %)



Schmp.: 77-78 °C

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +48.5^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +50.3^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +59.4^\circ$, $[\alpha]_{436}^{23} = +114^\circ$,
 $[\alpha]_{365}^{23} = +217^\circ$ (c = 0.84, EtOH)

IR (KBr): 3040m, 2960m, 2920s, 2840s ($\nu_{\text{C-H}}$), 2810m, 2780m ($\nu_{\text{N-C}}$), 1290s ($\nu_{\text{C-N}}$)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 7.50-6.96 (m, 4 H, Ar-H), 3.52 (q, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 1 H, CH), 2.29 (s, 6 H, N(CH₃)₂), 1.33 (d, ³J(H,H) = 6.6 Hz, 3 H, CH₃)

MS (EI): 385 (5, M), 370 (18, [M-CH₃]), 202 (3, Hg), 132 (22), 103 (19), 72 (100, [H₃C-CH=NMe₂])

Elementaranalyse:

berechnet:	C 31.26 %	H 3.67 %	N 3.65 %
gefunden:	C 31.14 %	H 3.69 %	N 3.62 %

7.3 Synthese der Metallkomplex-Vorstufen

7.3.1 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2]_2$ [50b,103]

6.50 g (23.0 mmol RuCl_3) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ werden in 150 ml 90 %igem EtOH gelöst. Man gibt 25.0 ml (21.5 g, 268 mmol) 1,3-Cyclohexadien zu und erwärmt 4 h zum Rückfluss. Nach 20-30 min färbt sich die zuvor dunkelbraune Lösung rotbraun. Beim Abkühlen fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, der abgesaugt und dreimal mit je 20 ml MeOH gewaschen wird. Das rotbraune Produkt wird im Hochvakuum getrocknet.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$: 500.18 g/mol

Ausbeute: 5.63 g (11.3 mmol, 98 %)

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, TMS): 5.96 (s, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)

Elementaranalyse:

berechnet:	C 28.82 %	H 2.42 %
gefunden:	C 29.13 %	H 2.51 %

7.3.2 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ [50b,103]

6.00 g (21.2 mmol RuCl_3) $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und 21.6 ml (19.1 g, 140 mmol bei 50 % Gehalt) α -Phellandren werden in 150 ml abs. EtOH gelöst und 4 h unter Rühren zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Lösung auf etwa die Hälfte des Volumens eingeeengt und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Man saugt den ausgefallenen Niederschlag ab und wäscht ihn dreimal mit je 5 ml kaltem Methanol. Das Rohprodukt wird in 150 ml heißem Ethanol gelöst und über eine erwärmte Fritte abfiltriert. Nach 24 h bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ wird über einen Hirschtrichter abgenutscht, gewaschen

und 4 h im Hochvakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in Form von rotbraunen Kristallen. Das Produkt ist sowohl im festen Zustand als auch in Lösung luftstabil.

C₂₀H₂₈Cl₄Ru₂: 612.40 g/mol

Ausbeute: 4.30 g (7.02 mmol, 61 %)

Schmp.: >248 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 5.54-5.30 (AA'BB', schlecht aufgelöst, 4 H, η⁶-C₆H₄), 2.93 (sept, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.16 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (d, ³J(H,H) = 6.8 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂)

Elementaranalyse:

berechnet: C 39.23 % H 4.61 %

gefunden: C 39.48 % H 4.53 %

7.3.3 [(η⁶-*p*-^{*i*}PrC₆H₄Me)OsCl₂]₂ [104]

2.00 g (8.40 mmol OsCl₃ bei 80 % Gehalt Os) OsCl₃·xH₂O werden in 50 ml Ethanol gelöst und mit 14.0 ml (11.7 g, 85.4 mmol bei 50 % Gehalt) α-Phellandren 20 h unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Beim Reduzieren des Lösungsmittelvolumens bildet sich ein gelber Niederschlag, der nach Abkühlen der Lösung auf 0 °C abgesaugt und mit Ether gewaschen wird. Das so erhaltene gelbe Produkt ist für die weiteren Umsetzungen ausreichend rein.

C₂₀H₂₈Cl₄Os₂: 790.71 g/mol

Ausbeute: 4.93 g (6.23 mmol, 74 %)

Schmp.: >250 °C (Zersetzung)

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, TMS): 6.18-6.00 (AA'BB', schlecht aufgelöst, 4 H, η⁶-C₆H₄), 2.77 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.20 (s, 3 H, CH₃), 1.28 (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 6 H, CH(CH₃)₂)

7.4 Synthese der η^6 -Aren-Ruthenium(II)-Komplexe

2.00 mmol des entsprechenden Liganden werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und zur Deprotonierung mit 2.00 mmol KO^tBu versetzt, wobei meist eine Farbvertiefung zu beobachten ist. Man lässt 30 min bei RT rühren und kühlt anschließend auf -78°C ab. Zu der erkalteten Lösung gibt man 1.00 mmol $[(\eta^6\text{-Aren})\text{RuCl}_2]_2$, rührt 16 h und lässt dabei die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmen. Die dunkelrote Lösung wird auf die Hälfte des ursprünglichen Volumens eingengt und über ein Filterbett aus Filterflocken, Celite[®] und Kieselgel filtriert. Das Solvens wird abgezogen und das erhaltene Rohprodukt, wie bei den einzelnen Komplexen explizit angegeben, gereinigt.

7.4.1 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-1)\text{Cl}]$ (4a/4b)

Das Rohprodukt wird in CH_2Cl_2 gelöst und mit einem 1:1-Gemisch aus Ether und Hexan überschichtet. Man erhält das analysenreine Produkt in Form von tiefroten Kristallen.

$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClNORu}$: 495.02 g/mol

Ausbeute: 554 mg (1.12 mmol, 56 %)

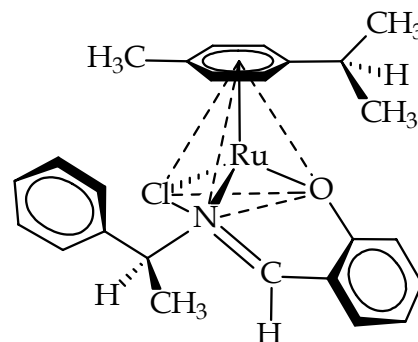
Schmp.: $>200^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -488^\circ$ ($c = 0.38$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3010m, 2940m, 2900m, 2840w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1600s, 1590s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1530s ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 86 : 14

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden,



soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.97 (7.59) (s, 1 H, N=CH), 7.55-7.29 (m, 5 H, Ar-H), 7.20 (7.13) (ddd, $^3J(\text{H5},\text{H6}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H5},\text{H4}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H3}) = 1.7 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-H5), 7.04-6.95 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H6), 6.51-6.43 (6.39-6.30) (m, 1 H, Sal-H4), 5.91 (5.67) (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 1 H, =NCH), 5.27/4.96 (5.52/5.31) (AB, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, Cymol-H), 5.15/4.76 (5.40/-) (AB, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.8 \text{ Hz}$, 2 H, Cymol-H), 2.69 (2.84) (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.11 (2.17) (s, 3 H, CH₃-Cymol), 1.76 (1.99) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.1 \text{ Hz}$, 3 H, CH₃), 1.15 (1.25) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.00 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (FD, CH₂Cl₂): 495 (M), 460 ([M-Cl]), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet: C 60.66 % H 5.70 % N 2.83 %

gefunden: C 60.37 % H 5.64 % N 2.78 %

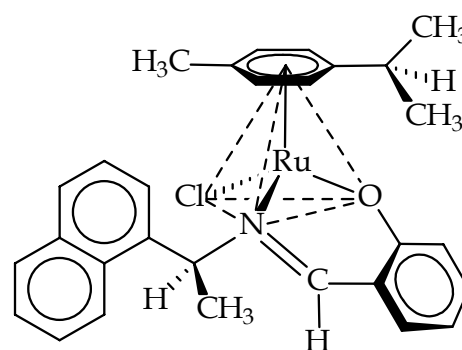
7.4.2 [(η⁶-*p*-ⁱPrC₆H₄Me)Ru(LL^{*}-2)Cl] (5a)

Durch Überschichten einer CH₂Cl₂-Lösung des Rohprodukts mit dem doppelten Volumen einer Ether/Hexan (1:1) Mischung erhält man feine, orange Nadeln des Produkts.

C₂₉H₃₀ClNORu: 545.86 g/mol

Ausbeute: 864 mg (1.58 mmol, 79 %)

Schmp.: >212 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -180^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -185^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -400^\circ$ (c = 0.05, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3040w, 2950m, 2920w, 2860w (ν_{C-H}), 1610s, 1590m (ν_{C=N}), 1525m (ν_{C=C})

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): 8.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 8.3$ Hz, 1 H, Naphthyl-*H*), 8.12 (s, 1 H, N=CH), 8.02-7.89 (m, 2 H, Naphthyl-*H*), 7.74-7.55 (m, 4 H, Naphthyl-*H*), 7.22 (ddd, $^3J(\text{H5,H6}) = 8.5$ Hz, $^3J(\text{H5,H4}) = 6.7$ Hz, $^4J(\text{H5,H3}) = 1.8$ Hz, 1 H, Sal-*H5*), 7.08 (dd, $^3J(\text{H3,H4}) = 7.9$ Hz, $^4J(\text{H3,H5}) = 1.8$ Hz, 1 H, Sal-*H3*), 7.01 (d, $^3J(\text{H6,H5}) = 8.5$ Hz, 1 H, Sal-*H6*), 6.75 (q, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 1 H, =NCH), 6.50 (ddd, $^3J(\text{H4,H3}) = 7.9$ Hz, $^3J(\text{H4,H5}) = 6.7$ Hz, $^4J(\text{H4,H6}) = 1.0$ Hz, 1 H, Sal-*H4*), 5.23/4.68 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz, 2 H, Cymol-*H*), 5.05/4.23 (AB, $^3J(\text{H,H}) = 5.5$ Hz, 2 H, Cymol-*H*), 2.63 (sept, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.03 (s, 3 H, CH_3 -Cymol), 1.88 (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0$ Hz, 3 H, CH_3), 1.08 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.95 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9$ Hz, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

MS (FAB, CH_2Cl_2): 545 (M), 510 ($[\text{M}-\text{Cl}]$), bezogen auf ^{102}Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 63.81 %	H 5.54 %	N 2.57 %
gefunden:	C 64.16 %	H 5.44 %	N 2.41 %

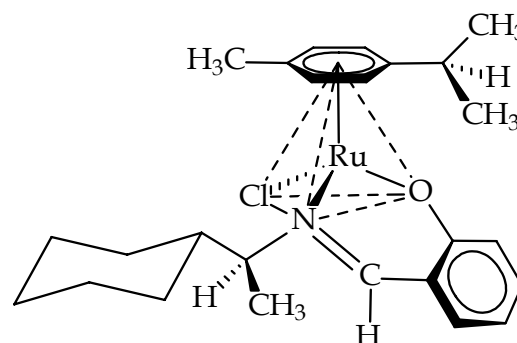
7.4.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-3)\text{Cl}]$ (6a/6b)

Das Rohprodukt wird durch mehrmaliges Waschen mit PE 40/60 gereinigt. Man erhält ein rotbraunes Pulver.

$\text{C}_{25}\text{H}_{34}\text{ClNORu}$: 501.07 g/mol

Ausbeute: 170 mg (0.34 mmol, 17 %)

Schmp.: 81-83 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -160^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -220^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -360^\circ$ ($c = 0.10$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3080w, 2940s, 2920w, 2870m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1625s, 1605m ($\nu_{\text{C=N}}$), 1540m ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 54 : 46

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.69 (7.60) (s, 1 H, $\text{N}=\text{CH}$), 7.19-7.10 (m, 1 H, Sal-*H*5), 6.98-6.85 (m, 2 H, Sal-*H*3, Sal-*H*6), 6.41 (6.39) (ddd, $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H4},\text{H5}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4},\text{H6}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-*H*4), 5.45-4.93 (m, 4 H, Cymol-*H*), 4.39-4.15 (m, 1 H, $=\text{NCH}$), 2.82 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.17 (2.21) (s, 3 H, CH_3 -Cymol), 2.09-1.59 (m, 6 H, Cyclohexyl-*H*), 1.48 (1.49) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.42-0.87 (m, 5 H, Cyclohexyl-*H*), 1.27 (1.26) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.13 (1.15) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

MS (FD, CH_2Cl_2): 501 (M), bezogen auf ^{102}Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 59.93 %	H 6.84 %	N 2.80 %
gefunden:	C 60.53 %	H 7.03 %	N 2.84 %

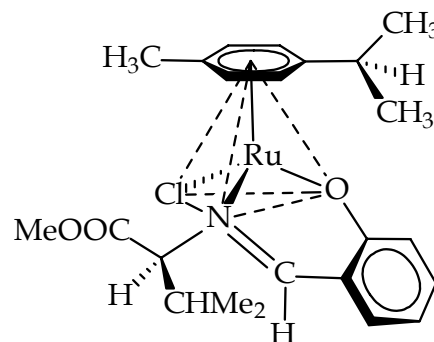
7.4.4 $[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*-4)\text{Cl}]$ (7a/7b) [105]

Das reine Produkt wird durch langsames Eindiffundieren von PE 40/60 in eine Toluollösung des Rohprodukts in Form von tiefroten Kristallen erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3\text{Ru}$: 505.02 g/mol

Ausbeute: 486 mg (0.96 mmol, 96 %)

Schmp.: 136 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +316^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +419^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +613^\circ$ ($c = 0.16$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3060w, 2980m, 2920w, 2890w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1750s, 1730s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1625s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1540m ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 70 : 30

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.95 (8.03) (s, 1 H, N=CH), 7.17 (7.16) (ddd, $^3J(\text{H5},\text{H6}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H5},\text{H4}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H3}) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-*H5*), 7.01-6.91 (m, 2 H, Sal-*H3*, Sal-*H6*), 6.43 (6.42) (ddd, $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7.8 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H4},\text{H5}) = 6.8 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4},\text{H6}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-*H4*), 5.43-5.33 (m, 3 H, Cymol-*H*), 5.14 (5.02) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, Cymol-*H*), 4.80 (4.61) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.1$ (11.3) Hz, 1 H, $=\text{NCH}$), 3.90 (3.73) (s, 3 H, OCH_3), 2.77 (2.65) (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Cymol), 2.42 (dsept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.1 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.15 (2.22) (s, 3 H, CH_3 -Cymol), 1.21 (1.27) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Cymol), 1.09 (1.23) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Cymol), 1.04 (1.13) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (1.08) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.5 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

MS (FD, CH_2Cl_2): 505 (M), bezogen auf ^{102}Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 54.70 %	H 5.99 %	N 2.77 %
gefunden:	C 54.60 %	H 6.06 %	N 2.79 %

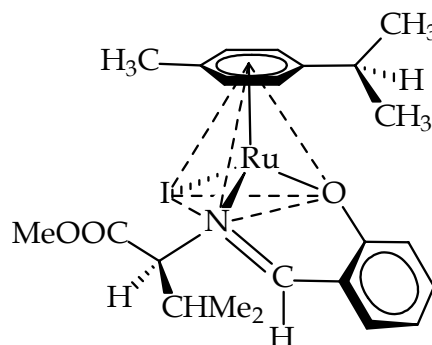
7.4.5 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{I}]$ (8a/8b)

90.0 mg (178 μmol) $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (**7a/7b**) werden zusammen mit 267 mg (1.78 mmol) NaI in 20 ml MeOH gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die anfangs hell orangerote Lösung verfärbt sich dabei nach auberginefarben. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen. Filtration über Celite[®] liefert das Produkt, das zur weiteren Reinigung aus einem Toluol/Petrolether-Gemisch kristallisiert wird. Man erhält tiefrote Kristalle.

C₂₃H₃₀INO₃Ru: 596.47 g/mol

Ausbeute: 99.6 mg (167 µmol, 94 %)

Schmp.: 160 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +507^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +566^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +547^\circ$ (c = 0.10, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3060w, 2970m, 2880w (ν_{C-H}), 1745s (ν_{C=O}), 1620s (ν_{C=N}), 1545m (ν_{C=C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomerenverhältnis: 70 : 30

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.78 (7.93) (s, 1 H, N=CH), 7.16 (7.15) (ddd, ³J(H5,H6) = 8.6 Hz, ³J(H5,H4) = 6.8 Hz, ⁴J(H5,H3) = 1.9 Hz, 1 H, Sal-H5), 7.00-6.85 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H6), 6.43 (6.42) (ddd, ³J(H4,H3) = 7.9 Hz, ³J(H4,H5) = 6.8 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 5.70-4.91 (m, 4 H, Cymol-H), 4.79 (4.52) (d, ³J(H,H) = 9.6 (10.9) Hz, 1 H, =NCH), 3.90 (3.75) (s, 3 H, OCH₃), 2.93 (2.91) (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂-Cymol), 2.50 (dsept, ³J(H,H) = 9.6 Hz, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.30 (2.38) (s, 3 H, CH₃-Cymol), 1.26 (1.31) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂-Cymol), 1.16 (1.22) (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.09 (1.15) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂-Cymol), 1.03 (1.08) (d, ³J(H,H) = 6.5 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (FD, CH₂Cl₂): 597 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 46.31 %	H 5.07 %	N 2.35 %
gefunden:	C 45.98 %	H 5.10 %	N 2.25 %

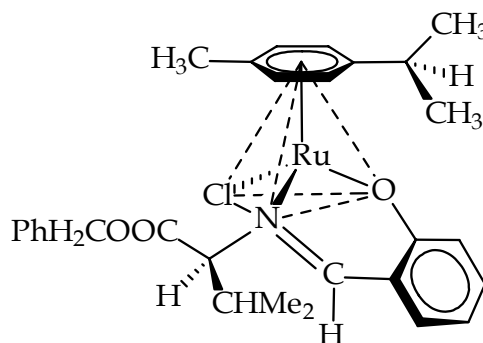
7.4.6 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-5})\text{Cl}]$ (9a/9b)

Der nach der allgemeinen Synthesevorschrift erhaltene rote, ölige Rückstand wird in möglichst wenig CH_2Cl_2 gelöst und unter kräftigem Rühren mit PE 40/60 versetzt. Ein sich zu bilden beginnender Niederschlag zeigt den Endpunkt der PE-Zugabe an. Die Lösung wird filtriert und über Nacht bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt. Man erhält das Produkt als mikrokristallinen, rotbraunen Feststoff.

$\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{ClNO}_3\text{Ru}$: 581.12 g/mol

Ausbeute: 385 mg (0.66 mmol, 66 %)

Schmp.: 55-56 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +203^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +238^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +343^\circ$ ($c = 0.11$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3040w, 2965m, 2940w, 2880w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1740s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1615s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1540m ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 80 : 20

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.96 (8.06) (s, 1 H, N=CH), 7.51-7.31 (m, 5 H, CH_2Ph), 7.17 (7.18) (ddd, $^3J(\text{H5},\text{H6}) = 8.7\text{ Hz}$, $^3J(\text{H5},\text{H4}) = 6.8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H3}) = 1.9\text{ Hz}$, 1 H, Sal-H5), 7.01-6.90 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H6), 6.43 (6.42) (ddd, $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7.8\text{ Hz}$, $^3J(\text{H4},\text{H5}) = 6.8\text{ Hz}$, $^4J(\text{H4},\text{H6}) = 1.0\text{ Hz}$, 1 H, Sal-H4), 5.43/5.25 (AB, $^2J(\text{H},\text{H}) = 11.8\text{ Hz}$, 2 H, CH_2Ph), 5.43-4.96 (m, 4 H, Cymol-H), 4.78 (4.65) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.1$ (11.1) Hz, 1 H, =NCH), 2.68 (2.78) (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Cymol}$), 2.42 (dsept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.1\text{ Hz}$, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 2.04 (2.18) (s, 3 H, $\text{CH}_3\text{-Cymol}$), 1.13 (1.11) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Cymol}$), 1.02 (1.24) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.01 (1.23) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.6\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.97 (1.04) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9\text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Cymol}$)

MS (FD, CH₂Cl₂): 581 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet: C 59.94 % H 5.90 % N 2.41 %
 gefunden: C 59.63 % H 5.85 % N 2.20 %

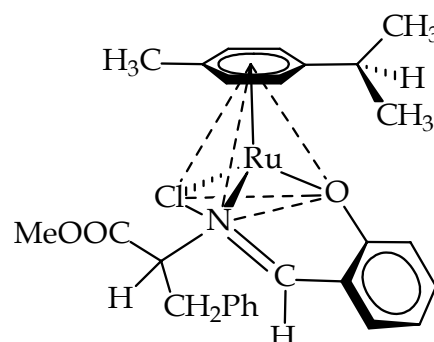
7.4.7 [(η⁶-*p*⁻ⁱPrC₆H₄Me)Ru(LL^{*}-6)Cl] (10) [105]

Das Rohprodukt wird zur Reinigung in Toluol gelöst und mit dem doppelten Volumen an PE 40/60 überschichtet. Man erhält rote Kristalle.

C₂₇H₃₀ClNO₃Ru: 553.06 g/mol

Ausbeute: 235 mg (0.42 mmol, 42 %)

Schmp.: 169 °C (Zersetzung)



Drehwert: nicht bestimmt (Komplex enthält racemischen Liganden)

IR (KBr): 3070w, 2970m, 2930w, 2880w (ν_{C-H}), 1745s (ν_{C=O}), 1620s (ν_{C=N}), 1540m (ν_{C=C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomerenverhältnis: 80 : 20

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

8.06 (8.28) (s, 1 H, N=CH), 7.48-7.09 (m, 6 H, CH₂Ph, Sal-H5), 7.02-6.91 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H6), 6.46 (6.47) (ddd, ³J(H4,H3) = 7.9 Hz, ³J(H4,H5) = 6.8 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.1 Hz, 1 H, Sal-H4), 5.49-4.65 (m, 5 H, Cymol-H, =NCH), 3.78 (3.73) (s, 3 H, OCH₃), 3.57 (dd, ²J(H,H) = 12.6 Hz, ³J(H,H) = 3.2 Hz, 1 H, CH₂Ph), 3.20 (dd, ²J(H,H) = 12.6 Hz, ³J(H,H) = 11.4 Hz, 1 H, CH₂Ph), 2.77 (2.57) (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.17 (2.05) (s, 3 H, CH₃-Cymol), 1.19 (1.13) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.11 (0.92) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (FD, CH₂Cl₂): 553 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C	58.64 %	H	5.47 %	N	2.53 %
gefunden:	C	58.33 %	H	5.34 %	N	2.36 %

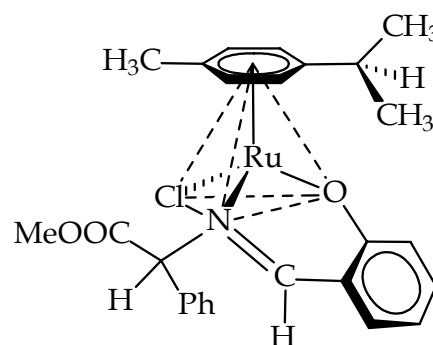
7.4.8 **$[(\eta^6\text{-}i\text{-PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-7})\text{Cl}]$ (11) [105]**

Das rotbraune Rohprodukt wird in Toluol gelöst und mit PE 40/60 überschichtet. Man erhält tiefrote Kristalle.

C₂₆H₂₈ClNO₃Ru: 539.04 g/mol

Ausbeute: 420 mg (0.78 mmol, 78 %)

Schmp.: 158 °C (Zersetzung)



Drehwert: nicht bestimmt (Komplex enthält racemischen Liganden)

IR (KBr): 3050w, 2980m, 2880w (ν_{C-H}), 1745s (ν_{C=O}), 1625s (ν_{C=N}), 1540m (ν_{C=C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomerenverhältnis: 92 : 8

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

8.13-7.28 (m, 6 H, N=CH, Ph), 7.13 (ddd, ³J(H5,H6) = 8.6 Hz, ³J(H5,H4) = 6.8 Hz, ⁴J(H5,H3) = 1.8 Hz, Sal-H5), 6.99-6.90 (m, 1 H, Sal-H6), 6.76 (dd, ³J(H3,H4) = 7.8 Hz, ⁴J(H3,H5) = 1.8 Hz, 1 H, Sal-H3), 6.47 (d, ⁴J(H,H) = 0.5 Hz, 1 H, =NCH), 6.35 (6.42) (ddd, ³J(H4,H3) = 7.8 Hz, ³J(H4,H5) = 6.8 Hz, ⁴J(H4,H6) = 1.0 Hz, 1 H, Sal-H4), 5.49-4.65 (m, 4 H, Cymol-H), 4.02 (3.82) (s, 3 H, OCH₃), 2.83 (sept, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.18 (2.15) (s, 3 H, CH₃-Cymol), 1.23 (1.20) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂), 1.10 (1.09) (d, ³J(H,H) = 6.9 Hz, 3 H, CH(CH₃)₂)

MS (FD, CH₂Cl₂): 539 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 57.93 %	H 5.24 %	N 2.60 %
gefunden:	C 57.93 %	H 5.08 %	N 2.47 %

7.4.9 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*-8)\text{Cl}]$ (12a/12b)

483 mg (2.00 mmol) (*S*)-(-)-*N*-(1-Phenylethyl)thiobenzamid (siehe 7.2.8) werden in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Das $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$ -Ruthenium-Dimere (500 mg, 1.00 mmol) wird bei dieser Temperatur in die Reaktionsmischung eingetragen. Die sich rot färbende Lösung wird 16 h gerührt, wobei man die Reaktionstemperatur auf RT ansteigen lässt. Nach Filtration über Celite[®] wird das Solvens abgezogen, der rotbraune Rückstand gewogen und nach Lösen in CH_2Cl_2 mit einer äquimolaren Menge an KO^tBu versetzt. Man rührt 16 h bei Raumtemperatur. Nach Entfernen des Solvens wird der Rückstand in möglichst wenig CHCl_3 gelöst und über eine mit Kieselgel befüllte Fritte chromatographiert (Säule $1 \times 8\text{ cm}$, Laufmittel CHCl_3/THF 5:3). Man eluiert das Produkt als tiefrote Zone nach einem schwach gelben Vorlauf, der verworfen wird. Am Säulenkopf bleiben KCl sowie ein brauner Rückstand zurück. Das erhaltene Rohprodukt wird durch Kristallisation aus Toluol/PE gereinigt. Man erhält orangerote Nadeln.

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ClNRuS}$: 454.99 g/mol

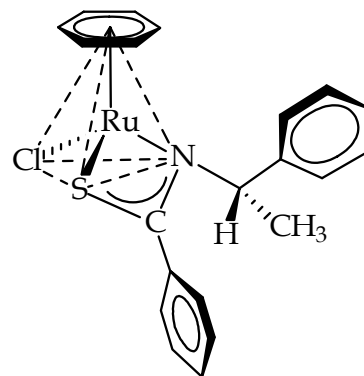
Ausbeute: 215 mg (0.47 mmol, 47 %)

Schmp.: 195-196 $^\circ\text{C}$ (Zersetzung)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +938^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +1079^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +1765^\circ$ ($c = 0.17$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3060m, 3020w, 2980m, 2820w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1550s (ν_{NCS})

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): 7.50-7.30 (m, 10 H, Ar-H), 5.23 (s, 6 H, $\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$), 4.99 (q, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 1 H, CHCH_3), 1.71 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7\text{ Hz}$, 3 H, CHCH_3)



MS (FD, CH₂Cl₂): 455 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 55.44 %	H 4.43 %	N 3.08 %
gefunden:	C 55.62 %	H 4.45 %	N 3.04 %

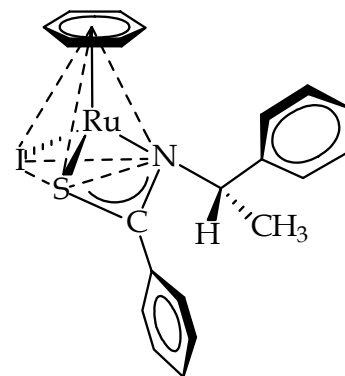
7.4.10 **$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{I}]$** **(13a/13b)**

26.6 mg (58.5 μmol) $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-8})\text{Cl}]$ (**12a**) werden in 20 ml MeOH gelöst. Nach Zugabe von 87.6 mg (585 μmol) NaI rührt man 3 h bei Raumtemperatur, wobei eine Farbvertiefung von hell- nach dunkelrot zu beobachten ist. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in CH₂Cl₂ aufgenommen und über Celite[®] filtriert. Entfernen des Solvens liefert das Produkt als roten Feststoff.

C₂₁H₂₀INRuS: 546.44 g/mol

Ausbeute: 30.4 mg (55.6 μmol, 95 %)

Schmp.: 199-200 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +607^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +656^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +1018^\circ$ (c = 0.10, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3070w, 2980m (ν_{C-H}), 1555s (ν_{NCS})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 7.48-7.27 (m, 10 H, Ar-H), 5.24 (s, 6 H, η⁶-C₆H₆), 5.01 (q, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 1 H, CHCH₃), 1.80 (d, ³J(H,H) = 6.7 Hz, 3 H, CHCH₃)

MS (FD, CH₂Cl₂): 547 (M), bezogen auf ¹⁰²Ru

7.4.11 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Ru}(\text{LL}^*\text{-}9)\text{Cl}]$ (14a/14b)

Da die in der Literatur [67] angegebene Synthesevorschrift nach mehreren Versuchen das gewünschte Produkt nicht in ausreichenden Ausbeuten lieferte, wurde die Vorschrift folgendermaßen modifiziert:

1.27 g (2.07 mmol) $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{RuCl}_2]_2$ werden mit 2.39 g (6.22 mmol) (ClHgLL^{*}-9) in 50 ml abs. Acetonitril suspendiert und 72 h bei RT gerührt. Das Solvens wird abgezogen und der orangebraune Rückstand solange mit CH_2Cl_2 versetzt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Nach 3 h hat sich ein grauer Niederschlag (größtenteils HgCl_2) gebildet, der über eine Schicht Celite[®] abfiltriert wird. Die erhaltene Lösung wird eingeeengt und auf eine mit Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe II, 3 % H_2O) befüllte Chromatographiesäule (1 × 5 cm) aufgetragen. Die Säule wird mit einem Ether/Hexan-Gemisch (1:1) gepackt, der überschüssige Ligand mit dem o.g. Gemisch und das Produkt mit CH_2Cl_2 eluiert. Das Produkt läuft mit der Lösungsmittelfront, wohingegen eine dunkelgrüne Bande, die nicht umgesetztes Edukt und andere Verunreinigungen enthält am Säulenkopf zurückbleibt. Die erhaltene tiefrote, klare Lösung wird eingeeengt und mit einem Überschuss an Ether/Hexan (1:1) überschichtet. Durch das langsame Eindiffundieren des Ether/Hexan-Gemisches bei RT bildet sich das analysenreine Produkt in Form von langen, orangeroten Nadeln.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNRu}$: 418.97 g/mol

Ausbeute: 1.33 g (3.17 mmol, 77 %)

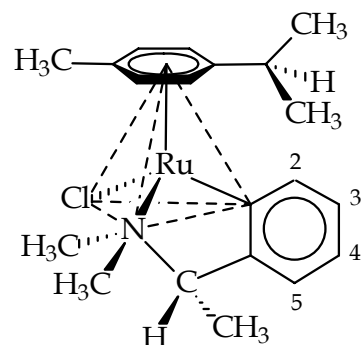
Schmp.: 196 °C (Zersetzung)

Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -574^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -690^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -1274^\circ$ ($c = 0.20$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3040m, 2960s, 2910m, 2880m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1560m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1360m ($\nu_{\text{C-N}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 89 : 11

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen



der Signale beider Diastereomere addiert. Die Zuordnung der Signale erfolgte in Analogie zur Literatur [67]:

8.12 (7.61) (dd, $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, *H2*), 7.11-7.02 (m, 1 H, *H3*), 6.90 (6.89) (ddd, $^3J(\text{H4},\text{H3}) = ^3J(\text{H4},\text{H5}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4},\text{H2}) = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, *H4*), 6.70 (ddd, $^3J(\text{H5},\text{H4}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H3}) = ^4J(\text{H5},\text{H}) = 1.0 \text{ Hz}$, 1 H, *H5*), 5.54 (5.53) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 5.40 (5.11) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 4.51 (4.52) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 4.48 (4.40) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.9 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 4.31 (3.72) (q, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H, *CHCH₃*), 3.27 (s, 3 H, *NCH₃*), 2.88 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, *CH(CH₃)₂*), 2.38 (1.87) (s, 3 H, *NCH₃*), 2.05 (1.69) (s, 3 H, *CH₃-Cymol*), 1.28 (1.26) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, *CH(CH₃)₂*), 1.17 (1.14) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, *CHCH₃*), 1.08 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, *CH(CH₃)₂*)

MS (FD, CH_2Cl_2): 419 (M), bezogen auf ^{102}Ru

Elementaranalyse:

berechnet:	C 57.34 %	H 6.74 %	N 3.34 %
gefunden:	C 56.88 %	H 6.74 %	N 3.23 %

7.5 Synthese der η^6 -Aren-Osmium(II)-Komplexe

Die Darstellung der Osmium-Komplexe erfolgt in analoger Weise zu der Synthese der Ruthenium-Komplexe. Verwendet werden 0.50 mmol der dimeren Osmiumvorstufe $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{OsCl}_2]_2$ und je 1.00 mmol des entsprechenden Liganden sowie der Base KO^tBu.

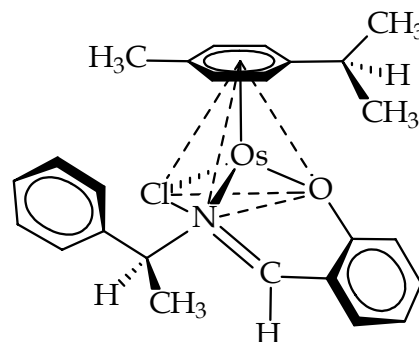
7.5.1 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*-1)\text{Cl}]$ (15a/15b)

Überschichten einer Toluol/CH₂Cl₂-Lösung des Rohprodukts mit PE 40/60 liefert das analysenreine Produkt in Form orangefarbener Kristalle.

C₂₅H₂₈ClNOOs: 584.16 g/mol

Ausbeute: 245 mg (0.42 mmol, 84 %)

Schmp.: 190-195 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +48.0^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +76.8^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +173^\circ$ (c = 0.10, CH₂Cl₂)

IR (KBr): 3060w, 3020w, 2960m, 2820w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1615s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1540s ($\nu_{\text{C=C}}$)

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): Diastereomerenverhältnis: 80 : 20

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.91 (7.66) (s, 1 H, N=CH), 7.73-7.17 (m, 6 H, Ar-H, Sal-H5), 7.01-6.75 (m, 2 H, Sal-H3, Sal-H6), 6.46 (6.38) (ddd, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_3) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 6.8$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_6) = 1.0$ Hz 1 H, Sal-H4), 5.89-5.23 (m, 5 H, =NCH, Cymol-H), 2.56 (2.72) (sept, $^3J(\text{H}, \text{H}) = 6.9$ Hz, 1 H, CH(CH₃)₂), 2.23 (2.25) (s, 3 H, CH₃-Cymol), 1.81 (1.84)

(d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, CH_3), 1.20 (1.29) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.06 (1.18) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

MS (FD, CH_2Cl_2): 585 (M), bezogen auf ^{192}Os

Elementaranalyse:

berechnet:	C 51.40 %	H 4.83 %	N 2.40 %
gefunden:	C 51.82 %	H 4.83 %	N 2.43 %

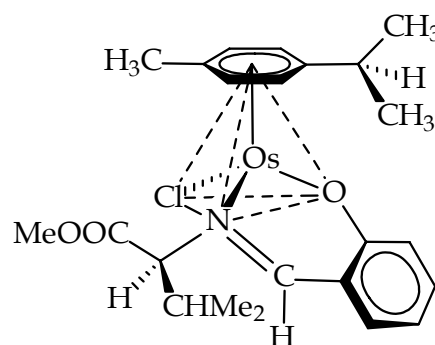
7.5.2 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*\text{-4})\text{Cl}]$ (16a/16b)

Das reine Produkt wird durch langsames Eindiffundieren von PE 40/60 in eine Toluollösung des Rohprodukts in Form von roten Kristallen erhalten.

$\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3\text{Os}$: 594.15 g/mol

Ausbeute: 184 mg (0.31 mmol, 62 %)

Schmp.: 114-115 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = +308^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = +365^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +500^\circ$ (c = 0.10, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3060w, 2970m, 2880w ($\nu_{\text{C-H}}$), 1730s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1610s ($\nu_{\text{C=N}}$), 1540m ($\nu_{\text{C=C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 64 : 36

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

8.05 (8.14) (s, 1 H, N=CH), 7.25 (7.26) (ddd, $^3J(\text{H5,H6}) = 8.6 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H5,H4}) = 6.7$ (6.9) Hz, $^4J(\text{H5,H3}) = 1.9 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-H5), 7.07-7.03 (m, 1 H, Sal-H3), 6.91-6.85 (m, 1 H, Sal-H6), 6.47 (ddd, $^3J(\text{H4,H3}) = 7.9 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H4,H5}) = 6.7 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4,H6}) = 1.1 \text{ Hz}$, 1 H, Sal-H4), 5.88-5.63 (m, 3 H, Cymol-H), 5.50 (5.39) (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.4 \text{ Hz}$, 1 H, Cymol-H), 4.76 (4.52) (d, $^3J(\text{H,H}) = 10.3$ (11.2) Hz, 1 H, =NCH), 3.85 (3.74) (s, 3 H, OCH_3), 2.63 (2.64) (sept, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{-Cymol}$), 2.48 (dsept,

$^3J(\text{H,H}) = 10.3 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2.24 (2.30) (s, 3 H, CH_3 -Cymol), 1.24 (1.28) (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Cymol), 1.15 (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.10 (1.14) (d, $^3J(\text{H,H}) = 7.0 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ -Cymol), 1.02 (1.04) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.7 \text{ Hz}$, 3 H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)

MS (FD, CH_2Cl_2): 595 (M), bezogen auf ^{192}Os

Elementaranalyse:

berechnet: C 46.50 % H 5.09 % N 2.36 %

gefunden: C 46.36 % H 5.00 % N 2.40 %

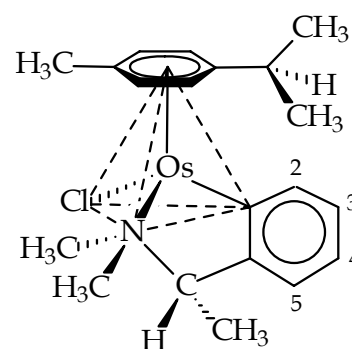
7.5.3 $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{Os}(\text{LL}^*-9)\text{Cl}]$ (17a/17b)

170 mg (1.10 mmol) (*S*)-(+)-2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenyllithium [47] werden in 50 ml Toluol suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Zu der Suspension gibt man 395 mmol (0.50 mmol) $[(\eta^6\text{-}p\text{-}^i\text{PrC}_6\text{H}_4\text{Me})\text{OsCl}_2]_2$. Nach 16stündigem Rühren bei Raumtemperatur erhält man eine bräunliche Suspension. Das Solvens wird entfernt, der gelbbraune Rückstand in 20 ml CH_2Cl_2 gelöst und über eine Schicht aus Filterflocken, Celite[®] und Kieselgel filtriert. Die erhaltene klare, orangefarbene Lösung wird eingeeengt und zur Kristallisation mit einem 1:1-Gemisch aus Toluol und PE 40/60 überschichtet. Man erhält das reine Produkt in Form von langen, gelborangefarbenen Nadeln.

$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNOs}$: 508.10 g/mol

Ausbeute: 205 mg (0.40 mmol, 80 %)

Schmp.: $228\text{--}229^\circ\text{C}$ (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -57.0^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -105^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = -209^\circ$ ($c = 0.20$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3060m, 3000m, 2980s, 2860m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1585m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1390m ($\nu_{\text{C-N}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 93 : 7

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

7.96 (7.50) (dd, $^3J(\text{H2},\text{H3}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H2},\text{H4}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, *H2*), 7.03 (dddd, $^3J(\text{H4},\text{H3}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H4},\text{H5}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H4},\text{H2}) = 1.4 \text{ Hz}$, $^5J(\text{H4},\text{H}^*) = 0.9 \text{ Hz}$, 1 H, *H4*), 6.93 (ddd, $^3J(\text{H3},\text{H4}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H3},\text{H2}) = 7.4 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H3},\text{H5}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, *H3*), 6.80 (ddd, $^3J(\text{H5},\text{H4}) = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H}^*) = 1.6 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H5},\text{H3}) = 1.4 \text{ Hz}$, 1 H, *H5*), 5.62 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 5.53 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.5 \text{ Hz}$, 1 H, *Cymol-H*), 5.00-4.89 (m, 2 H, *Cymol-H*), 4.68 (qd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.6 \text{ Hz}$, 1 H, *CHCH₃*), 3.36 (3.56) (s, 3 H, *NCH₃*), 2.81 (sept, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 1 H, *CH(CH₃)₂*), 2.68 (2.09) (s, 3 H, *NCH₃*), 2.13 (1.78) (s, 3 H, *CH₃-Cymol*), 1.24 (1.32) (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, *CH(CH₃)₂*), 1.22 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, *CHCH₃*), 1.12 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.9 \text{ Hz}$, 3 H, *CH(CH₃)₂*)

MS (FD, CH_2Cl_2): 509 (M), bezogen auf ^{192}Os

Elementaranalyse:

berechnet:	C 47.28 %	H 5.55 %	N 2.76 %
gefunden:	C 46.99 %	H 5.54 %	N 2.74 %

7.6 Synthese des η^5 -Cp-Cobalt(II)-Komplexes (18)

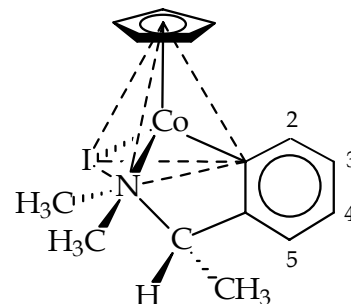
7.6.1 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Co}(\text{LL}^*\text{-9})\text{I}]$ (18a/18b) [73]

616 mg (3.97 mmol) (*S*)-2-[1-(Dimethylamino)ethyl]phenyllithium [47] werden langsam zu einer Suspension aus 1.50 g (1.98 mmol) $[\text{CpCoI}_2]_2$ [106] in 100 ml Toluol gegeben und 16 h bei RT gerührt. Die grüne Reaktionsmischung wird über Celite[®] filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird in 100 ml CH_2Cl_2 gelöst und 5× mit je 20 ml stickstoffgesättigtem Wasser gewaschen. Nach Trocknen der organischen Phase über Na_2SO_4 wird das Solvens entfernt und der Rückstand aus einer Toluollösung durch Übersichten mit Hexan kristallisiert. Man erhält das Produkt als dunkelgrüne Nadeln.

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{CoIN}$: 399.16 g/mol

Ausbeute: 340 mg (0.85 mmol, 43 %)

Schmp.: 116-117 °C (Zersetzung)



Drehwert: $[\alpha]_{\text{D}}^{23} = -3100^\circ$, $[\alpha]_{578}^{23} = -3000^\circ$, $[\alpha]_{546}^{23} = +650^\circ$ ($c = 0.02$, CH_2Cl_2)

IR (KBr): 3080m, 3040m, 2980s, 2920m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1570m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1380m ($\nu_{\text{C-N}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CD_2Cl_2 , TMS): Diastereomerenverhältnis: 96 : 4

Angegeben sind die Werte für das in Lösung bevorzugte Diastereomer. Die entsprechenden Verschiebungen für das Diastereomer mit geringerem Anteil werden, soweit auswertbar, in Klammern angeführt. Zur Integration wurden die Integralhöhen der Signale beider Diastereomere addiert:

8.42 (8.48) (dd, $^3J(\text{H}_2, \text{H}_3) = 7.5$ Hz, $^4J(\text{H}_2, \text{H}_4) = 1.3$ Hz, 1 H, *H*₂), 7.18 (dddd, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_3) = 7.6$ Hz, $^3J(\text{H}_4, \text{H}_5) = 7.2$ Hz, $^4J(\text{H}_4, \text{H}_2) = 1.3$ Hz, $^5J(\text{H}_4, \text{H}^*) = 0.9$ Hz, 1 H, *H*₄), 6.96-6.89 (m, 1 H, *H*₃), 6.86 (6.75) (ddd, $^3J(\text{H}_5, \text{H}_4) = 7.2$ Hz, $^4J(\text{H}_5, \text{H}_3) = 1.4$ Hz, $^4J(\text{H}_5, \text{H}^*) = 1.4$ Hz, 1 H, *H*₅), 5.04 (s, 5 H, Cp-*H*), 3.49 (3.24) (s, 3 H, NCH₃), 3.36 (m,

1 H, CHCH_3), 2.45 (1.90) (s, 3 H, NCH_3), 1.10 (1.21) (d, $^3J(\text{H,H}) = 6.8 \text{ Hz}$, 3 H, CHCH_3)

MS (FD, CH_2Cl_2): 399 (M), bezogen auf ^{59}Co

Elementaranalyse:

berechnet:	C 45.14 %	H 4.80 %	N 3.51 %
gefunden:	C 44.77 %	H 5.05 %	N 3.41 %

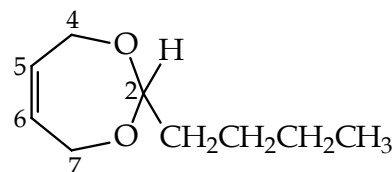
7.7 Synthese der 1,3-Dioxepine

7.7.1 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin A [83b]

107 ml (86.1 g, 1.00 mol) Valeraldehyd, 90.5 ml (96.9 g, 1.10 mol) *cis*-2-Buten-1,4-diol und 3.00 g (15.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat werden in 300 ml Benzol solange am Wasserabscheider zum Sieden erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Man kühlt auf Raumtemperatur ab, wäscht 4× mit je 50 ml 10%iger Kaliumcarbonatlösung und trocknet über Na₂SO₄. Nach Abdestillieren des Benzols unter Normaldruck wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum destillativ gereinigt. Das Produkt geht als farblose Flüssigkeit über.

C₉H₁₆O₂: 156.23 g/mol

Ausbeute: 111 g (0.71 mmol, 71 %)



Sdp.: 48-52 °C / Ölpumpenvakuum

IR (Film): 3030m, 2940s, 2870s (ν_{C-H}), 1690m (ν_{C=C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 5.79-5.66 (m, 2 H, *H*5, *H*6), 4.76 (t, ³*J*(H,H) = 5.7 Hz, *H*2), 4.46-4.08 (m, 4 H, *H*4, *H*7), 1.74-1.56 (m, 2 H, O₂CHCH₂), 1.46-1.23 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.00-0.81 (m, 3 H, CH₃)

MS (EI): 156 (1, M), 99 (100, [M-C₄H₉]), 87 (38), 71 (88), 69 (69), 57 (24), 43 (99), 41 (91), 39 (17)

Elementaranalyse:

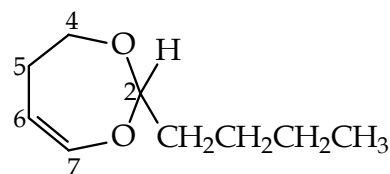
berechnet:	C 69.19 %	H 10.32 %
gefunden:	C 68.94 %	H 10.19 %

7.7.2 2-*n*-Butyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin B [92]

1.56 g (10.0 mmol) 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin A werden in 6 ml abs. Ethanol unter Stickstoff vorgelegt. Danach werden sukzessive 21.6 mg (22.5 μ mol) $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ und 20.0 mg (529 μ mol) NaBH_4 zugegeben, wobei sich die anfänglich rote Lösung nach gelb verfärbt. Man rührt 24 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand im Ölpumpenvakuum destilliert. Man erhält die Produktmischung, die ca. 5 % 2-*n*-Butyl-1,3-dioxepan enthält, als farblose Flüssigkeit.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$: 156.23 g/mol

Ausbeute: 1.45 g (9.28 mmol, 67 %)



Sdp.: 53-55 °C / Ölpumpenvakuum

IR (Film): 3040w, 2960m, 2870m ($\nu_{\text{C-H}}$), 1650m ($\nu_{\text{C=C}}$), 1120s ($\nu_{\text{C-O-C}}$)

$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , TMS): 6.35 (dd, $^3J(\text{H}7,\text{H}6) = 7.1$ Hz, $^4J(\text{H}7,\text{H}5a) = 2.9$ Hz, 1 H, *H*7), 4.85 (dddd, $^3J(\text{H}6,\text{H}5b) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{H}6,\text{H}7) = 7.1$ Hz, $^3J(\text{H}6,\text{H}5a) = 2.9$ Hz, $^4J(\text{H}6,\text{H}4b) = 0.8$ Hz, 1 H, *H*6), 4.43 (t, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.4$ Hz, 1 H, *H*2), 4.12 (dddd, $^2J(\text{H}4b,\text{H}4a) = 11.8$ Hz, $^3J(\text{H}4b,\text{H}5a) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{H}4b,\text{H}5b) = 2.5$ Hz, $^4J(\text{H}4b,\text{H}6) = 0.8$ Hz, 1 H, *H*4b), 3.27 (ddd, $^3J(\text{H}4a,\text{H}5a) = ^3J(\text{H}4a,\text{H}4b) = 11.8$ Hz, $^3J(\text{H}4a,\text{H}5b) = 2.5$ Hz, 1 H, *H*4a), 2.49 (dddd, $^2J(\text{H}5a,\text{H}5b) = 16.8$ Hz, $^3J(\text{H}5a,\text{H}4a) = 11.8$ Hz, $^3J(\text{H}5a,\text{H}4b) = 5.1$ Hz, $^3J(\text{H}5a,\text{H}6) = ^4J(\text{H}5a,\text{H}7) = 2.9$ Hz, 1 H, *H*5a), 2.14 (dddd, $^2J(\text{H}5b,\text{H}5a) = 16.8$ Hz, $^3J(\text{H}5b,\text{H}6) = 7.8$ Hz, $^3J(\text{H}5b,\text{H}4a) = ^3J(\text{H}5b,\text{H}4b) = 2.5$ Hz, 1 H, *H*5b), 1.79-1.70 (m, 2 H, O_2CHCH_2), 1.48-1.26 (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0.94-0.88 (m, 3 H, CH_3)

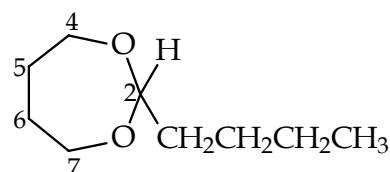
MS (EI): 156 (3, M), 101 (59), 99 (19), 71 (44), 70 (100), 69 (32), 57 (16), 55 (47), 43 (24), 41 (43), 39 (11)

7.7.3 2-*n*-Butyl-1,3-dioxepan C

Analog der unter Punkt 7.7.1 beschriebenen Reaktionsführung erhält man aus 3.30 ml (2.67 g, 31.1 mmol) Valeraldehyd, 2.94 ml (2.97 g, 33.0 mmol) 1,4-Butandiol und 90.0 mg (0.47 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat das Dioxepan als farblose Flüssigkeit.

C₉H₁₈O₂: 158.24 g/mol

Ausbeute: 3.51 g (22.2 mmol, 74 %)



Sdp.: 87-89 °C / Wasserstrahlvakuum

IR (Film): 2940s, 2870m (ν_{C-H}), 1135s (ν_{C-O-C})

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, TMS): 4.64 (t, ³J(H,H) = 5.7 Hz, 1 H, H₂), 3.93-3.84 (m, 2 H, H₄, H₇), 3.66-3.55 (m, 2 H, H₄, H₇), 1.73-1.51 (m, 6 H, H₅, H₆, O₂CHCH₂), 1.36-1.28 (m, 4 H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.91-0.85 (m, 3 H, CH₃)

MS (EI): 158 (1, M), 101 (100, [M-C₄H₉]), 71 (30), 55 (87, [CH₂=CH-C=O]), 41 (11)

Elementaranalyse:

berechnet:	C 68.31 %	H 11.47 %
gefunden:	C 68.19 %	H 11.27 %

7.8 Durchführung der Isomerisierungen

7.8.1 Allgemeine Vorschrift

0.025 mmol (0.5 mol%) Katalysator werden in ein ausgeheiztes Schlenkrohr eingewogen und stickstoffgesättigt. Anschließend gibt man 3.00 ml eines THF/MeOH-(2:1)-Gemisches zu und rührt bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Zu der Lösung werden 25.0 mg (0.66 mmol) NaBH₄ zugefügt. Nach 30 s erfolgt die Zugabe von 0.86 ml (781 mg, 5.00 mmol) 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin **A**. Das Reaktionsgefäß wird an ein Quecksilberrückschlagventil angeschlossen und für die Dauer von 15 min wird Stickstoff über die Lösung geleitet. Nach 24 h Reaktionszeit wird zur Deaktivierung des Katalysators einige Minuten Luft durch die Lösung gesaugt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer unter vermindertem Druck abgezogen. Der Rückstand wird im Ölpumpenvakuum bei 75-80 °C destilliert. Man erhält das Produktgemisch als farblose Flüssigkeit.

7.8.2 Analytik

7.8.2.1 Bestimmung des Isomerisierungsgrades

Der Isomerisierungsgrad und der Anteil an Hydrierprodukt wurden über die ¹H-NMR-Spektren der Destillate ermittelt. Die Berechnung von Isomerisierungsgrad und Nebenproduktanteil findet sich in den folgenden Gleichungen.

Gleichung 9: Berechnung des Isomerisierungsgrades.

$$\text{Isomerisierungsgrad (\%)} = 100 \cdot \frac{I_p}{\sum I_i}$$

Gleichung 10: Berechnung des Anteils an hydriertem Produkt.

$$\text{Hydrierproduktanteil (\%)} = 100 \cdot \frac{I_h}{\sum I_i}$$

I_p : Integral des Produktpeaks **B**

I_h : Auf 1 H bezogenes Integral des Hydrierproduktpeaks **C**

$\sum I_i$: Summe der auf 1 H normierten Integrale der Peaks von Edukt **A**, Produkt **B** und hydriertem Produkt **C**.

In der folgenden Tabelle sind die zur Berechnung herangezogenen Peaks des Substrats **A** und der Produkte **B** und **C** zusammengefasst. Die Spektren wurden in CDCl_3 aufgenommen, als interner Standard diente TMS.

Tabelle 19: δ -Werte der ^1H -NMR-Signale zur Bestimmung von Isomerisierungsgrad und Hydrierproduktanteil.

	Peak/ ppm		Peak/ ppm		Peak/ ppm
Substrat A	5.77-5.65 (m, 2 H)	Isomerisierungs- produkt B	6.35 (dd, 1 H)	Hydrier- produkt C	3.93-3.55 (m, 4 H)

7.8.2.2 Enantiomerenanalytik

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt gaschromatographisch. Dazu werden 5 μl des Destillats in 3 ml CH_2Cl_2 gelöst und 0.40 μl dieser Lösung in die Säule eingespritzt.

In der folgenden Liste sind die verwendeten Geräte und die Messbedingungen aufgeführt:

GC-Gerät: HP 5890 II

Injektor: Split, 240 °C

Detektor: FID, 350 °C

Ofentemperatur: 82 °C

Trägergas: Wasserstoff, Vordruck: 0.7 bar

Säule: Rt- β DEX cst der Firma RESTEK (30 m, 0.32 mm Innendurchmesser, 0.25 mm Filmdicke)

Die Retentionszeiten sind der nachfolgenden Tabelle zu entnehmen:

Tabelle 20: Retentionszeiten der Enantiomere, des Hydrierprodukts und des Edukts.

Zuordnung	Retentionszeit
(<i>R</i>)-(-)-Enantiomer	15.2 min
(<i>S</i>)-(+)-Enantiomer	16.0 min
Hydrierprodukt	16.9 min
Edukt	19.3 min

Die Zuordnung der absoluten Konfiguration zu den Signalen der beiden Enantiomere wurde der Literatur [86] entnommen.

Die Bestimmung des Isomerisierungsgrades und des Hydrierproduktanteils kann ebenfalls über die Auswertung des Gaschromatogramms erfolgen. Ein Vergleich beider Methoden (^1H -NMR bzw. GC) liefert Werte, die eine maximale Abweichung von 1-2 % aufweisen. Zur Berechnung werden die Peakflächen addiert und ins Verhältnis gesetzt.

7.9 Durchführung der kinetischen Messungen

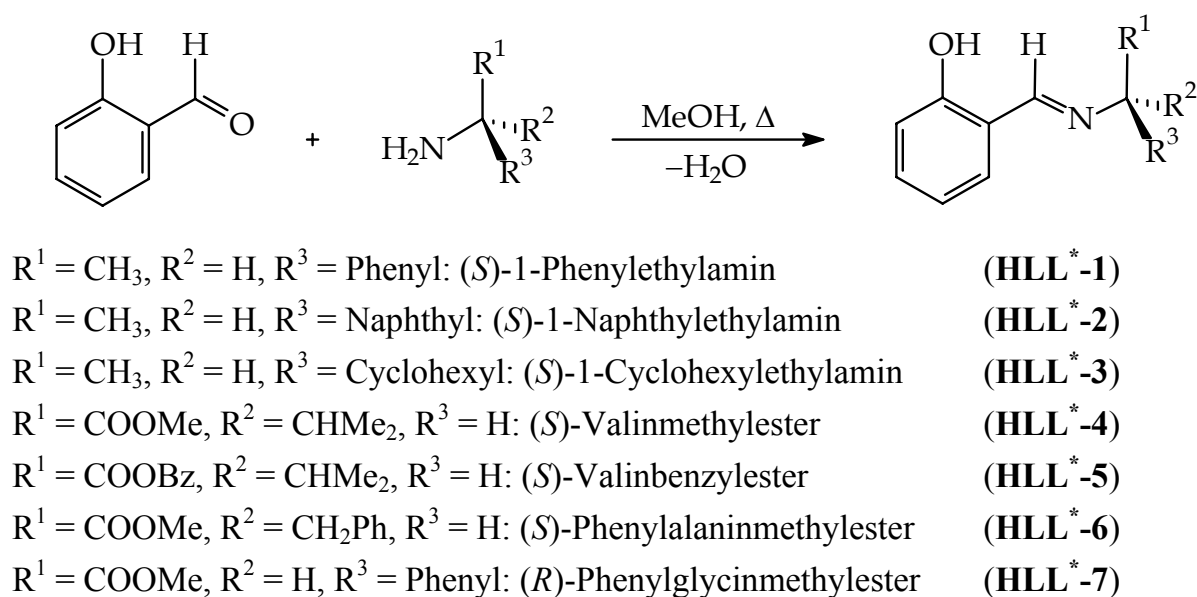
Alle kinetischen Untersuchungen, die Epimerisierung der diastereomeren Komplexe betreffend, wurden mittels ^1H -NMR-Spektroskopie durchgeführt. Die benötigten Spektren wurden mit dem Gerät BRUKER ARX-400 aufgezeichnet. Als Lösungsmittel wurde CD_2Cl_2 verwendet, welches auch als Referenz diente. Die Probenvorbereitung erfolgte, mit Ausnahme der Messung bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$, bei Temperaturen ca. $20\text{--}30\text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb des zu untersuchenden Temperaturbereiches.

Für die kinetischen Messungen werden genau 15 mg der fein verriebenen Proben in ein Schlenk-Rohr eingewogen, stickstoffgesättigt und abgekühlt. Jede Probe wird mit 1.0 ml vorgekühltem CD_2Cl_2 versetzt und nach vollständiger Lösung in ein stickstoffgesättigtes NMR-Rohr filtriert. Das Probenröhrchen wird mit einem Septum verschlossen und das Startspektrum bei der entsprechenden Temperatur aufgenommen. Nach 10-20 Messpunkten wird die Messung unterbrochen. Zur Bestimmung des Gleichgewichtswertes wird die Probe ca. 10 Halbwertszeiten extern thermostatisiert; erst nach dieser Zeit wird das Endspektrum aufgenommen.

Die Auswertung erfolgt mit dem Computerprogramm 1D WIN-NMR (Version 6.2) der BRUKER-FRANZEN Analytik GmbH. Dabei werden die Diastereomerenverhältnisse durch direktes Ausmessen der gespreizten Signale geeigneter Protonengruppen bestimmt.

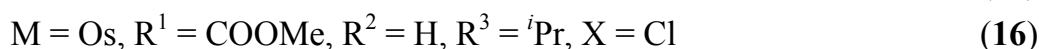
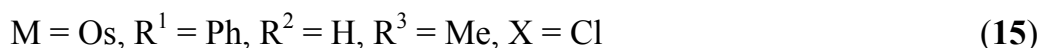
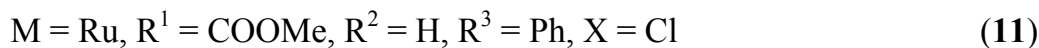
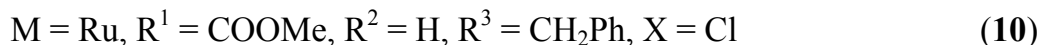
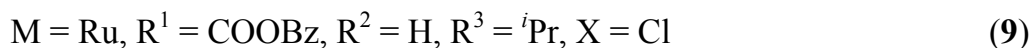
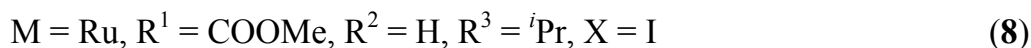
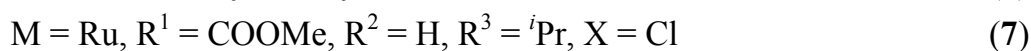
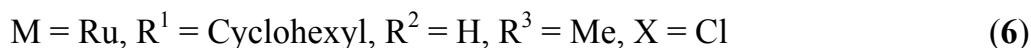
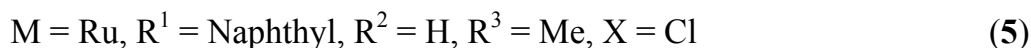
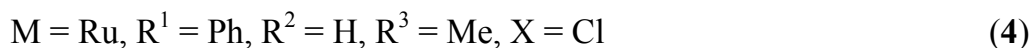
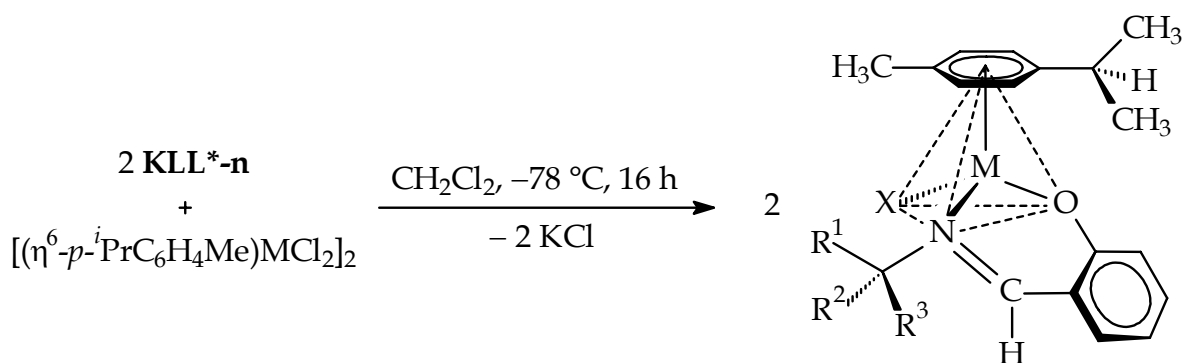
8 ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese und Charakterisierung von neuen optisch aktiven η^6 -Aren-Ruthenium(II)- und -Osmium(II)-Halbsandwich-Komplexen berichtet. Die in der Synthese der Metallkomplexe eingesetzten Chelatliganden sind im Schema 29 dargestellt. Verwendet wurden vor allem Schiffsbasen, die durch Kondensation von Salicylaldehyd und einfachen primären Aminen bzw. Aminosäureestern leicht zugänglich sind.



Schema 29: Chirale, chelatringbildende Liganden.

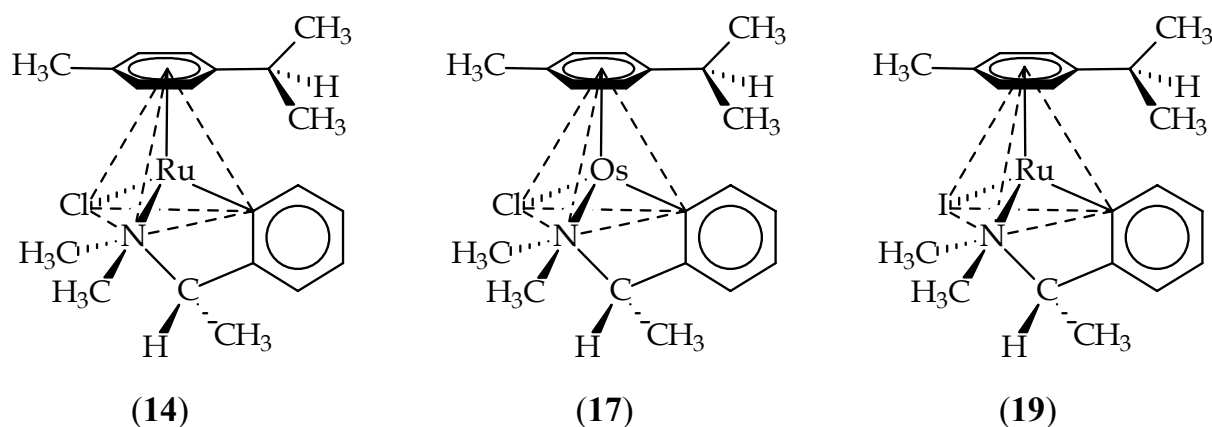
Die Darstellung der Halbsandwich-Komplexe gelingt nach bereits bekannten Methoden (Schema 30). Dabei entstehen jeweils Diastereomerenpaare, die sich nur in der Konfiguration am Metallatom unterscheiden. Die entsprechenden Diastereomerenverhältnisse wurden $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt.



Schema 30: Reaktionsschema für die Synthese der optisch aktiven Halbsandwich-Komplexe; abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer.

Die absoluten Konfigurationen der Komplexe (5), (7), (8), (10), (11), (15) und (16) konnten durch Kristallstrukturanalyse bestimmt werden. Die Verbindungen (7), (8) sowie (15) weisen dabei eine strukturelle Besonderheit, ein 1:1 Kristallisat beider Diastereomere, auf.

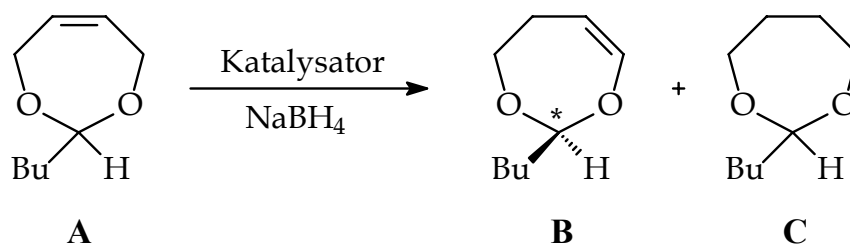
Im zweiten Teil der Arbeit wurde neben qualitativen Untersuchungen zur Stabilität der Metallkonfiguration der Halbsandwich-Komplexe bei den Komplexen (14), (17) und (19) (Schema 31) quantitativ die Geschwindigkeit der Epimerisierung bestimmt. Die Halbwertszeiten für das Erreichen des Epimerisierungsgleichgewichtes in CD_2Cl_2 betragen für Komplex (14) 108 Minuten bei -4°C , für das Osmium-Analogon (17) 62 Minuten bei $+5^\circ\text{C}$ und für den Iodid-Komplex (19) 15 Minuten bei -4°C . Die in der Literatur postulierte Konfigurationsstabilität der Komplexe (14) und (19) wurde dadurch widerlegt.



Schema 31: Strukturformeln der Komplexe, die hinsichtlich ihrer Konfigurationsstabilität am Metallatom untersucht wurden; abgebildet ist jeweils nur ein Diastereomer.

Für die Komplexe (14) und (19) wurden die Aktivierungsparameter bestimmt und die möglichen Mechanismen der Epimerisierung diskutiert.

Der letzte Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der enantioselektiven, katalytischen Isomerisierung durch Doppelbindungswanderung in 2-*n*-Butyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin **A** (Schema 32). Bedingt durch die unterschiedlichen Reste am Acetal-Kohlenstoff ist das Substrat prochiral, sodass mit optisch aktiven Katalysatoren ein Enantiomerenüberschuss im Produkt **B** erhalten werden kann. Die Hydrierung des Substrats **A** zum Dioxepan **C**, als Nebenreaktion zur Isomerisierung, kann durch geeignete Reaktionsführung bis auf marginale Mengen reduziert werden.



Schema 32: Reaktionsschema der enantioselektiven Isomerisierung.

Alle synthetisierten Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Eignung als Katalysator in der Isomerisierung getestet. Dabei wurde eine starke Abhängigkeit der Aktivität und Stereoselektivität der Halbsandwich-Komplexe vom gewählten Chelatliganden, vom

Aren-Liganden und vom Metall festgestellt. Bei Verwendung des Komplexes (7), der als Chelatligand das Salicylaldimin des Valinmethylesters (**HLL^{*}-4**) trägt, konnte der bislang mit ähnlichen Komplexen erreichte Bestwert bei quantitativem Umsatz von 50 % *ee* auf 64 % *ee* gesteigert werden. Überraschenderweise lieferte der Einsatz des Osmium-Analogons von Komplex (7), bei einem guten Isomerisierungsgrad von 75 %, nur racemisches Produkt. Darüber hinaus wurde unter Verwendung des Komplexes (4) die Kinetik der asymmetrischen Doppelbindungsisomerisierung analysiert.

9 ANHANG

9.1 Kristallographische Daten

Die Vermessung der Einkristalle erfolgte auf einem IPDS-Diffraktometer der Firma STOE & CIE GmbH, Darmstadt. Es wurde Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und ein Graphit-Monochromator verwendet. Die Strukturen wurden mit Hilfe der Software SIR-97 und SHELXS-97 gelöst und verfeinert [107]. Die Visualisierung erfolgte mit dem Programm ORTEP-3 für Windows, Version 1.07 [108].

9.1.1 Kristallstrukturdaten von (5)

Summenformel	C ₂₉ H ₃₀ ClNORu
Molmasse [g·mol ⁻¹]	545.86
Farbe und Habitus der Kristalle	orangerote Plättchen
Größe [mm × mm × mm]	0.45 × 0.29 × 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.1932(6), 12.3356(6), 38.174(2)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d _{ber.} [g·cm ⁻³]	4, 5270.9(5), 1.482
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.82
F (000)	2412
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.73-25.18

Zahl der gemessenen Reflexe	8331
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.401 , max. 0.827
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0290 , 0.0676

9.1.2 Kristallstrukturdaten von (7)

Summenformel	$2 \times (\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{ClNO}_3\text{Ru})$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	2×505.02
Farbe und Habitus der Kristalle	dunkelrote Prismen
Größe [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.17 \times 0.11 \times 0.06$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	$11.4964(10)$, $16.0597(9)$, $12.8602(11)$
α , β , γ [$^\circ$]	90 , $106.889(9)$, 90
Z, V [\AA^3], $d_{\text{ber.}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2 , $2272.0(3)$, 1.476
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.831
F (000)	1040
Messtemperatur [K]	$173(1)$
Messbereich Θ [$^\circ$]	2.24 - 25.86
Zahl der gemessenen Reflexe	8673
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.987 , max. 3.429
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0548 , 0.1378

9.1.3 Kristallstrukturdaten von (8)

Summenformel	$2 \times (\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{INO}_3\text{Ru})$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	2×596.47
Farbe und Habitus der Kristalle	dunkelrote Prismen
Größe [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.30 \times 0.14 \times 0.10$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P 1
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	$7.9952(7)$, $10.1954(12)$, $15.0628(14)$

α, β, γ [°]	77.111(12), 86.246(11), 88.921(12)
Z, V [Å ³], $d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	2, 1194.3(2), 1.659
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.971
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	min. 0.6751, max. 0.9282
F (000)	592
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.05-25.87
Zahl der gemessenen Reflexe	6061
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -1.239, max. 0.993
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0632, 0.1840

9.1.4 Kristallstrukturdaten von (10)

Summenformel	C ₂₇ H ₃₀ ClNO ₃ Ru
Molmasse [g·mol ⁻¹]	553.06
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.38 × 0.10 × 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P b c a
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	7.7043(3), 18.5592(7), 34.0149(19)
α, β, γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], $d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	8, 4863.6(4), 1.511
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.784
F (000)	2272
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.27-25.22
Zahl der gemessenen Reflexe	4366
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.811, max. 0.992
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0361, 0.0898

9.1.5 Kristallstrukturdaten von (11)

Summenformel	C ₂₆ H ₂₈ ClNO ₃ Ru
Molmasse [g·mol ⁻¹]	539.04
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.48 × 0.21 × 0.08
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P $\bar{1}$
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	7.9845(9), 11.2624(11), 13.9219(15)
α , β , γ [°]	100.291(12), 103.497(12), 98.144(12)
Z, V [Å ³], d _{ber.} [g·cm ⁻³]	2, 1175.6(2), 1.523
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	0.808
F (000)	552
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.67-25.77
Zahl der gemessenen Reflexe	4180
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -0.608, max. 0.971
R ₁ [I > 2 σ _I], wR ₂ [I > 2 σ _I]	0.0284, 0.0694

9.1.6 Kristallstrukturdaten von (12)

Summenformel	C ₂₁ H ₂₀ ClNRuS
Molmasse [g·mol ⁻¹]	454.99
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.26 × 0.08 × 0.04
Kristallsystem, Raumgruppe	orthorhombisch, P 21 21 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	11.8187(5), 16.1775(6), 29.9927(14)
α , β , γ [°]	90, 90, 90
Z, V [Å ³], d _{ber.} [g·cm ⁻³]	12, 5734.5(4), 1.581
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	1.072
Absorptionskorrektur	numerisch

Transmissionsfaktoren	min. 0.8284, max. 0.9496
F (000)	2760
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.85-25.80
Zahl der gemessenen Reflexe	10973
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.318, max. 0.812
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0370, 0.0626

9.1.7 Kristallstrukturdaten von (14)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNRu}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	418.97
Farbe und Habitus der Kristalle	orange Stäbchen
Größe [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.70 \times 0.08 \times 0.06$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	10.1038(9), 6.5964(4), 14.0109(13)
α, β, γ [°]	90, 93.882(11), 90
Z, V [\AA^3], $d_{\text{ber.}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2, 931.67(13), 1.493
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	0.984
F (000)	432
Messtemperatur [K]	173(2)
Messbereich Θ [°]	2.4-27.8
Zahl der gemessenen Reflexe	4346
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.255, max. 0.471
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0168, 0.0386

9.1.8 Kristallstrukturdaten von (15)

Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{ClNOOs}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	584.16

Farbe und Habitus der Kristalle	orangebraune Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.35 × 0.27 × 0.20
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	10.9275(9), 16.8397(11), 12.7944(10)
α , β , γ [°]	90, 110.506(9), 90
Z, V [Å ³], $d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	4, 2205.2(3), 1.760
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.920
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	min. 0.1773, max. 0.3693
F (000)	1144
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	1.99-25.77
Zahl der gemessenen Reflexe	8373
Restelektronendichte [e·Å ⁻³]	min. -1.481, max. 2.057
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0272, 0.0649

9.1.9 Kristallstrukturdaten von (16)

Summenformel	C ₂₃ H ₃₀ ClNO ₃ Os
Molmasse [g·mol ⁻¹]	594.15
Farbe und Habitus der Kristalle	rote Prismen
Größe [mm × mm × mm]	0.14 × 0.10 × 0.06
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [Å]	9.3664(7), 15.8032(11), 9.0952(7)
α , β , γ [°]	90, 123.299(8), 90
Z, V [Å ³], $d_{\text{ber.}}$ [g·cm ⁻³]	2, 1125.23(18), 1.754
Absorptionskoeffizient μ [mm ⁻¹]	5.808
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	min. 0.4659, max. 0.6202
F (000)	584
Messtemperatur [K]	173(1)

Messbereich Θ [°]	2.51-25.75
Zahl der gemessenen Reflexe	4201
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -1.110, max. 1.948
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0245, 0.0562

9.1.10 Kristallstrukturdaten von (17)

Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{ClNOs}$
Molmasse [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	508.10
Farbe und Habitus der Kristalle	gelbe Stäbchen
Größe [$\text{mm} \times \text{mm} \times \text{mm}$]	$0.68 \times 0.08 \times 0.06$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P 21
Gitterkonstanten a, b, c [\AA]	14.0254(14), 6.5794(4), 10.1229(10)
α , β , γ [°]	90, 93.790(12), 90
Z, V [\AA^3], $d_{\text{ber.}}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	2, 932.09(14), 1.810
Absorptionskoeffizient μ [mm^{-1}]	6.983
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	min. 0.4647, max. 0.7287
F (000)	496
Messtemperatur [K]	173(1)
Messbereich Θ [°]	2.56-25.78
Zahl der gemessenen Reflexe	3540
Restelektronendichte [$\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$]	min. -0.578, max. 1.410
R_1 [$I > 2\sigma_I$], wR_2 [$I > 2\sigma_I$]	0.0170, 0.0402

9.2 Verwendete Abkürzungen

abs.	absolut
Bz	Benzyl-
Cp	Cyclopentadienyl-
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl-
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]unde-7-en
<i>de</i>	diastereomeric excess (Diastereomerenüberschuss)
<i>ee</i>	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI	Electron Impact (Massenspektrometrie)
et al.	et altera (und andere)
Ether	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment (Massenspektrometrie)
FD	Field Desorption (Massenspektrometrie)
h	Stunden
ⁱ Pr	<i>iso</i> -Propyl-
IR	Infrarot-Spektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante bei der NMR-Spektroskopie
Lit.	Literatur
Me	Methyl-
MeOH	Methanol
min	Minuten
MS	Massenspektrometrie
PE	Petrolether 40/60
Ph	Phenyl-
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Sdp.	Siedepunkt
<i>t</i>	Zeit
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

10 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. F. Schwenk, *Sternstunden der frühen Chemie*, C. H. Beck, München, **1998**.
- [2] H.-L. Wussing, *Fachlexikon abc Forscher und Erfinder*, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, **1992**.
- [3] J. Falbe, M. Regitz, *Römpp Chemie Lexikon*, 9. Auflage, Georg Thieme, Stuttgart, **1995**.
- [4] J. J. Berzelius, zitiert nach E. F. Schwenk, *Sternstunden der frühen Chemie*, C. H. Beck, München, **1998**.
- [5] D. H. Lauriente, *Nitric Acid*, CEH Report, SRI Consulting, Menlo Park, **2001**.
- [6] H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya, R. Noyori, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5239-5244.
- [7] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732.
- [8] L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 161-166.
- [9] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446.
- [10] L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem.* **1968**, 80, 1034-1035; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1968**, 7, 942.
- [11] H. B. Kagan, T.-P. Dang, *Chem. Commun.* **1971**, 481.
- [12] H. Brunner, W. Zettlmeier, *Handbook of Enantioselective Catalysis*, Vol. I & II, VCH, Weinheim, **1993**.
- [13] K. Mashima, K. Kusano, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 1208-1210.
- [14] a) D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1997**, 1351-1352. b) A. J. Davenport, D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4432-4441. c) D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Organometallics* **2001**, 20, 3029-3034.
- [15] a) J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2000**, 19, 1829-1832. b) J. W. Faller, A. Lavoie, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 630, 17-22.

- [16] a) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 233-234. b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [17] T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 699-709.
- [18] K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 297-300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285-288.
- [19] J. W. Faller, J. Parr, *Organometallics* **2001**, *20*, 697-699.
- [20] S. Otsuka, K. Tani, *Synthesis* **1991**, 665-680.
- [21] S. Akutagawa in *Comprehensive Asymmetric Catalysis I-III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfalz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**.
- [22] W. A. Herrmann in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**.
- [23] K. Tani, T. Yamagata, S. Akutagawa, H. Kumobayashi, T. Taketomi, H. Takaya, A. Miyashita, R. Noyori, S. Otsuka, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5208-5217.
- [24] E. Riedel (Hrsg.), *Moderne Anorganische Chemie*, W. de Gruyter, Berlin, **1999**.
- [25] Einen Überblick über die Chemie der Duftstoffe geben folgende Artikel: a) P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106-3138; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2980-3010. b) R. Kaiser, P. Kraft, *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 8-23.
- [26] R. R. Calcin, J. S. Jellinek, *Perfumery – Practice and Principles*, Wiley, New York, **1994**.
- [27] S. Akutagawa in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [28] a) H. Brunner, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 151-206. b) H. Brunner, *Top. Stereochem.* **1988**, *18*, 129-247. c) H. Brunner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1248-1263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1194-1208.
- [29] G. Consiglio, F. Morandini, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 761-778.
- [30] H. Brunner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 905-912.
- [31] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 395-396; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 382-383.
- [32] H. Brunner, H.-D. Schindler, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, C7-C10.
- [33] J. A. Gladysz, B. J. Boone, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 566-602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 550-583.
- [34] a) S. G. Davies, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 31-37. b) G. Bashiardes, G. J. Bodwell, S. G. Davies, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1993**, 459-469. c) T. M.

- Baker, G. J. Bodwell, S. G. Davies, A. J. Alison, M. R. Metzler, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 5635-5647.
- [35] H. Brunner, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 250-257.
- [36] H. Brunner, A. Köllnberger, T. Burgemeister, M. Zabel, *Polyhedron* **2000**, *19*, 1519-1526.
- [37] a) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1627-1633. b) S. K. Mandal, A. R. Chakravarty, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3851-3854.
- [38] M. L. Loza, J. Parr, A. M. Z. Slawin, *Polyhedron* **1997**, *16*, 2321-2322.
- [39] H. Nozaki, H. Takaya, S. Moriuti, R. Noyori, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 3655-3669.
- [40] H. E. Smith, S. L. Cook, M. E. Warren Jr., *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 2265-2272.
- [41] P. Pfeiffer, W. Offermann, H. Werner, *J. Prakt. Chem.* **1942**, *159*, 313-333.
- [42] R. Grigg, H. Q. N. Gunaratne, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4457-4460 und darin zitierte Literatur.
- [43] J. Fuhrhop, G. Penzlin, *Organic Synthesis*, Second Edition, VCH, Weinheim, **1994**, 232.
- [44] vgl.: H. G. O. Becker et al. (Hrsg.), *Organikum*, 19. Aufl., Barth, Leipzig, **1993**, 429.
- [45] a) H. Brunner, J. Wachter, *Chem. Ber.* **1977**, *110*, 721-729. b) H. Brunner, E. Bauer, J. Wachter, *Chem. Ber.* **1978**, *111*, 379-387. c) H. Brunner, R. Lukas, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 2528-2538.
- [46] H. Brunner, J. Bügler, B. Nuber, *Tetrahedron: Asymmetry*, **1996**, *7*, 3095-3098.
- [47] S. Attar, J. H. Nelson, *Organometallics* **1995**, *14*, 4776-4780.
- [48] R. N. Icke, B. B. Wisegarver, G. A. Gordon, *Org. Synth.*, **1945**, *25*, 89-91.
- [49] H. C. L. Abbenhuis, M. Pfeffer, J.-P. Sutter, A. de Cian, J. Fischer, H. Li Ji, J. H. Nelson, *Organometallics* **1993**, *12*, 4464-4472.
- [50] a) M. A. Bennett, A. K. Smith, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 233-241. b) M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 74-78.
- [51] T. Arthur, T. A. Stephenson, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 369-387.
- [52] H. Brunner, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3231-3239.
- [53] H. Brunner, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3223-3229.
- [54] a) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *518*, 47-53. b) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1499-1508. c) H. Brunner, R. Oeschey, B. Nuber, *Organometallics* **1996**, *15*, 3616-3624.

- [55] H. Brunner, D. K. Rastogi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 891-895.
- [56] H. Brunner, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 921-931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 897-907.
- [57] C. Lecomte, Y. Dusauso, J. Portas, J. Tirouflet, A. Dormond, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *73*, 67-76.
- [58] H. Brunner, *Enantiomer* **1997**, *2*, 133-134.
- [59] a) H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *563*, 173-178.
b) T. Neuhierl, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1998**.
- [60] R. Oeschey, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1995**.
- [61] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534. b) M. Nishio, M. Hirota, Y. Umezawa, *The CH/ π Interaction: Evidence, Nature, and Consequences*, WILEY-VCH, Weinheim, **1998**. c) S. Tsuzuki, K. Honda, T. Uchimaru, M. Mikami, K. Tanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 104-112.
- [62] H. Brunner, T. Neuhierl, B. Nuber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1877-1881.
- [63] R. J. Haines, A. L. du Preez, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 357-367.
- [64] P. M. Treichel, D. A. Komar, P. J. Vincenti, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *88*, 151-152.
- [65] D. Enders, H. Gielen, G. Raabe, J. Runsink, J. H. Teles, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 1253-1260.
- [66] A. J. C. Wilson, E. Prince (Hrsg.), *International Tables for Crystallography, Volume C*, Second Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1999**.
- [67] S. Attar, J. H. Nelson, J. Fischer, A. de Cian, J.-P. Sutter, M. Pfeffer, *Organometallics* **1995**, *14*, 4559-4569.
- [68] H. Werner, U. Wecker, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 192-201 und darin zitierte Arbeiten.
- [69] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [70] J. D. Atwood, *Inorganic and Organometallic Reaction Mechanisms*, VCH, Weinheim, **1997**.
- [71] R. B. Jordan, *Mechanismen anorganischer und metallorganischer Reaktionen*, Teubner, Stuttgart, **1994**.
- [72] S. Attar, V. J. Catalano, J. H. Nelson, *Organometallics* **1996**, *15*, 2932-2946.
- [73] M. R. Meneghetti, M. Grellier, M. Pfeffer, J. Dupont, J. Fischer, *Organometallics* **1999**, *18*, 5560-5570.
- [74] H. Brunner, T. Zwack, *Organometallics* **2000**, *19*, 2423-2426.
- [75] K. Fisch, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1991**.

- [76] J. Klankermayer, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2001**.
- [77] R. A. Henderson, *Reaktionsmechanismen von Übergangsmetallverbindungen*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [78] R. G. Wilkins, *Kinetics and Mechanism of Reactions of Transition Metal Complexes*, 2nd Edition, VCH, Weinheim, **1991**.
- [79] a) M. T. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2000-2007. b) S. S. Alguindigue, M. A. Khan, M. T. Ashby, *Organometallics* **1999**, *18*, 5112-5119. c) M. T. Ashby, S. S. Alguindigue, M. A. Khan, *Organometallics* **2000**, *19*, 547-552. d) M. T. Ashby, S. S. Alguindigue, J. D. Schwane, T. A. Daniel, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6643-6650.
- [80] J. A. Martinho Simões, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629-688.
- [81] T. J. Marks (Hrsg.), *Bonding Energetics in Organometallic Compounds*, American Chemical Society, Washington, DC, **1990**.
- [82] H. Frauenrath, T. Philipps, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 261-262; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 274-275.
- [83] a) H. Frauenrath, J. Runsink, H.-D. Scharf, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 2728-2743. b) H. Frauenrath, T. Philipps, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1951-1961.
- [84] H. Frauenrath, T. Philipps, *Liebigs Ann. Chem.* **1985**, 1303-1310.
- [85] H. Frauenrath, S. Reim, A. Wiesner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1103-1106.
- [86] H. Frauenrath, D. Brethauer, S. Reim, M. Maurer, G. Raabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 176-178; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 177-179.
- [87] H.-D. Scharf, H. Frauenrath, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1472-1479.
- [88] H. Frauenrath, *Synthesis* **1989**, *10*, 721-734.
- [89] H. Takaya, T. Ohta, K. Mashima in *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions* (Hrsg.: W. R. Moser, D. W. Slocum), American Chemical Society, Washington, DC, **1992**.
- [90] K. Severin, R. Berge, W. Beck, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1722-1743; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1635-1654.
- [91] T. Ohta, S. Nakahara, Y. Shigemura, K. Hattori, I. Furukawa, *Appl. Organometal. Chem.* **2001**, *15*, 699-709.
- [92] M. Prommesberger, *Dissertation*, Universität Regensburg, **1998**.
- [93] T. Zwack, *Diplomarbeit*, Universität Regensburg, **1999**.
- [94] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim, **1992**.

- [95] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 26-49; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-49.
- [96] W. Forth, D. Henschler, W. Rummel, K. Starke (Hrsg.), *Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie für Studenten der Medizin, Veterinärmedizin, Pharmazie, Chemie, Biologie sowie für Ärzte, Tierärzte und Apotheker*, 7. Aufl., Spektrum, Heidelberg, **1996**.
- [97] S. Hünig, G. Märkl, J. Sauer, *Einführung in die apparativen und spektroskopischen Methoden der organischen Chemie*, Regensburg, Würzburg, **1994**.
- [98] M. E. Warren Jr., H. E. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1757-1764.
- [99] a) R. Grigg, H. Q. Nimal Gunaratne, J. Kemp, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 41-46. b) K. Amornraksa, R. Grigg, H. Q. Nimal Gunaratne, J. Kemp, V. Sridharan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1987**, 2285-2296.
- [100] L. Zervas, M. Winitz, J. P. Greenstein, *J. Org. Chem.* **1957**, *22*, 1515-1521.
- [101] T. Punniyamurthy, B. Bhatia, M. M. Reddy, G. C. Maikap, J. Iqbal, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 7649-7670.
- [102] S. G. Davies, H. J. Sanganee, P. Szolcsanyi, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3337-3354.
- [103] a) G. Winkhaus, H. Singer, M. Kricke, *Z. Naturforsch.* **1966**, *21b*, 1109-1110. b) G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487-491.
- [104] H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151-166.
- [105] A. Böhm, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, München, **1998**.
- [106] D. M. Roe, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3173-3175.
- [107] a) A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350. b) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1997**.
- [108] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, *30*, 565.

DANK

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Lehrstuhls für das angenehme Arbeitsklima und ihre stete Hilfsbereitschaft bedanken.

Mein besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Dr. Peter Schmidt, Dr. Stefan Schmatloch und Markus Baur für das ausgezeichnete Laborklima und die stete Bereitschaft zu privaten und fachlichen Gesprächen.

Meinen Mitstreitern Dr. Reinhard Maier und Dr. Jürgen Klankermayer für die zahlreichen privaten und fachlichen Gespräche.

Frau Elisabeth Ederer und Frau Alexandra Wiederer für Ihre engagierte Mitarbeit bei den Synthesen und GC-Messungen.

Herrn Dr. T. Burgemeister, Herrn F. Kastner, Frau R. Brunner-Ploss, Frau N. Kastner-Pustet, Frau A. Schramm und Frau G. Stühler für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren.

Herrn Dr. M. Zabel und Herrn A. Dietrich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen sowie die Diskussionen bei der Auswertung.

Herrn Dr. K. K. Mayer, Herrn J. Kiermeier und Herrn W. Söllner für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. E. Eibler und Herrn M. Ploner für die Unterstützung bei den gaschromatographischen Analysen.

Herrn G. Wandinger, Herrn H. Schüller und Frau S. Stempfhuber für die Durchführung der Elementaranalysen.

Herrn M. Muschiol für die Aufnahme der kinetischen Messungen bei der Katalyse, die Überlassung von Komplexen aus seiner „Schatztruhe“ und die zahlreichen fachlichen und privaten Unterhaltungen.

Herrn H.-C. Gallmeier, Herrn J. Strauß und Herrn R. Reichenbach-Klinke für ihre Freundschaft, ihre Hilfsbereitschaft und die zahlreichen privaten und fachlichen Gespräche während der täglichen Mittagsrunde.

All meinen Freunden, Bekannten und Studienkollegen, die mir während meines Studiums wohlwollend zur Seite standen.

Und zuletzt, aber vor allem, meiner Familie für die Unterstützung und den Rückhalt in all den Jahren meiner Ausbildung und dafür, dass sie mir dieses Studium ermöglicht hat.