

**Synthese von Übergangsmetallkomplexen
neuer *P,N*-Binaphthylliganden und deren
Anwendung in der asymmetrischen Katalyse**

Dissertation zur Erlangung
des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigt vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern
(D 386)

vorgelegt von

Christoph Karl Seubert

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 31.03.2011

Kaiserslautern 2011

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern am 31.03.2011 als
Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Ing. J. Hartung

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. W. E. Trommer

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel in der Zeit von August 2007 bis März 2011 angefertigt.

Für meine Eltern

Abkürzungsverzeichnis

Δ	Erhitzen unter Rückfluss
ΔG^{\ddagger}	freie Standard Übergangsenthalpie
$\Delta\Delta G$	Differenz der freien Übergangsenthalpie
Ac	Acetyl
Ar	Aryl
BARF	Tetrakis[3,5-bis-trifluormethyl]phenyl]borat
BINAM	2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin
BINAP	2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin
BINOL	1,1'-Binaphth-2,2'-ol
Bn	Benzyl
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -Butyl
BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>t</i> -BuLi	<i>tert</i> -Butyllithium
BSA	<i>N,O</i> -Bis(trimethylsilyl)acetamid
COD	<i>cis,cis</i> -1,5-Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
COSY	Correlated spectroscopy
Cym	<i>p</i> -Cymol
Δ	chemische Verschiebung (NMR)
DIOP	<i>O</i> -Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan
DMFDMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamiddimethylacetal
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ee	Enantiomerenüberschuss (enantiomeric excess)

Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et ₂ O	Diethylether
Eu(hfc) ₃	Europium tris[3-(heptafluoropropylhydroxymethylen)-(+)-camphorat]
<i>EXSY</i>	Exchange spectroscopy
<i>Fac</i>	Facial
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrograph
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
HSAB	Hard and soft Acids and Bases
<i>J</i> res	<i>J</i> -aufgelöstes NMR-Spektrum
Kat.	Katalysator
L	Ligand
M	Metall
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation- Time of flight
MAP	axial chiraler <i>P,N</i> -Ligand
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeLi	Methylithium
MeOH	Methanol
MO	Molekülorbital
MOP	axial chiraler <i>P,O</i> -Ligand
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
n.b.	nicht bestimmt
NBCC	(8 <i>S</i> , 9 <i>R</i>)-(-)- <i>N</i> -Benzylcinchonidiniumchlorid

NMP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NOE	Nuclear Overhauser Effekt
NOESY	Nuclear Overhauser Effekt Correlated Spectroscopy
Nu	Nukleophil
MW	Mikrowellenbestrahlung
Ph	Phenyl
PhCN	Benzonitril
ppm	parts per million
Pz	Pyrazol
R	organischer Rest
Rac	racemisch
RT	Raumtemperatur
S	Solvent
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TADDOL	$\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol
Tf	Triflat
TMS	Trimethylsilyl
TON	Turn Over Number
TOF	Turn Over Frequency
THF	Tetrahydrofuran

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Chiralität	1
1.2	Chiralität in der Biochemie.....	3
1.3	Asymmetrische Katalyse	5
1.4	C ₂ -symmetrische Liganden.....	6
1.5	<i>P,N</i> -Liganden.....	8
1.6	Phosphit-Liganden.....	10
1.7	Pyrazole	11
1.8	Enantioselektive Katalysereaktionen mit <i>P,N</i> -Liganden.....	13
2	Problemstellung und Ziel der Arbeit.....	17
3	Ergebnisse und Diskussion.....	19
3.1	Synthese der Liganden.....	19
3.1.1	3-(2-Hydroxyphenyl)-1-alkylpyrazole	19
3.1.2	Hydroxymethylsubstituierte Pyrazolderivate	26
3.1.3	Darstellung der 5(3)-Alkyl(Aryl)pyrazol-3(5)-carbonsäureethylester.....	27
3.1.4	Weitere Möglichkeiten zur Modifikation der Pyrazolderivate.....	29
3.1.5	Darstellung der 1-Methyl-5-alkyl(aryl)pyrazol-3-carbonsäureester	30
3.1.6	Darstellung von 1- <i>tert</i> -Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäure- ethylester (17) .	33
3.1.7	Darstellung von 1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (20).....	38
3.1.8	Darstellung von 2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol (21).....	39
3.1.9	Darstellung der 1-Methyl-5-alkyl(aryl)pyrazol-3-yl-methanolderivate (22-27)	44
3.1.10	(<i>R</i>)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diol (28)	46
3.1.11	4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (29)	47
3.1.12	Darstellung von (30).....	49

3.1.13	Darstellung von (31).....	52
3.1.14	Darstellung von (32).....	54
3.1.15	Darstellung von (33).....	57
3.1.16	Darstellung der 3-(2-Bromphenyl)pyrazolderivate	61
3.1.17	Darstellung von (47).....	65
3.2	Synthese der Komplexe	71
3.2.1	[Pd(30)Cl ₂] (48)	71
3.2.2	[Ru(η ⁶ - <i>para</i> -cymol)30Cl ₂] (49)	78
3.2.3	[Ru(η ⁶ - <i>para</i> -cymol)30Cl]ClO ₄ (50).....	90
3.2.4	[Pd(η ³ -Allyl)33]PF ₆ (51)	101
3.2.5	[Pd(η ³ -Allyl)35]PF ₆ (52)	121
3.2.6	[Ru(PMe ₃) ₃ 33Cl ₂] (58).....	129
3.2.7	[Ru(PMe ₃) ₃ 33Cl]PF ₆ (59)	143
3.2.8	[Ru(PPh ₃) ₂ (CO)33HCl] (60)	148
3.2.9	[Ru(33) ₂ Cl ₂] (61).....	152
3.2.10	[FeCp(CO) ₂ 33]PF ₆ (62).....	159
3.2.11	Umsetzungen von mit [Rh(μ ₂ -Cl)(η ⁴ -1,5-COD)] ₂	162
3.2.12	[Pd(47)Cl ₂] (65).....	167
3.2.13	[Pd(η ³ -Allyl)47]PF ₆ (66)	169
3.2.14	Komplexe mit 2-((1,5-Dimethyl)pyrazol-3-yl)propan-2-ol	171
3.2.15	<i>trans</i> -[Pd(21) ₂ Cl ₂] (67).....	172
3.2.16	[Cu(21) ₂ Cl]Cl (68)	174
3.2.17	[Zn(21)Cl ₂] (69).....	176
3.2.18	<i>fac</i> -[Co(21) ₃][CoCl ₄] (70) und <i>fac</i> -[Ni(21) ₃][NiCl ₄] (71)	177
3.2.19	Vergleich der Spektroskopischen Daten der (2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol) Komplexe.....	182
3.3	Katalyseexperimente	183

3.3.1	Trost-Tsuji-Allylierung	183
3.3.2	Hydrierung von Alkenen	189
3.3.3	Hydrierung von Ketonen	192
3.3.4	Suzuki-Kupplung	198
4	Zusammenfassung und Ausblick	200
4.1	Zusammenfassung	200
4.2	Ausblick	203
5	Experimenteller Teil	206
5.1	Geräte, Chemikalien und Arbeitstechniken	206
5.2	Synthese der Liganden	208
5.2.1	1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (1)	208
5.2.2	3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (2)	209
5.2.3	3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol (3)	210
5.2.4	3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol (4)	211
5.2.5	Ethyl-2,4-dioxopentanoat (5)	213
5.2.6	Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat (6)	214
5.2.7	Ethyl-2,4-dioxooctanoat (7)	215
5.2.8	Ethyl-2,4-dioxo-5,5-dimethylhexanoat (8)	217
5.2.9	5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (9)	218
5.2.10	5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (10)	219
5.2.11	5(3)-Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (11)	220
5.2.12	5(3)- <i>tert</i> -Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (12)	221
5.2.13	4-Brom-5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (13)	222
5.2.14	1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester (14)	223
5.2.15	1-Methyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (15)	224
5.2.16	5-Butyl-1-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (16)	225
5.2.17	4-Brom-1,5-dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester (17)	227

5.2.18	1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester	228
5.2.19	1- <i>tert</i> -Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (18)	229
5.2.20	1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (19)	231
5.2.21	1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (20).....	232
5.2.22	2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol (21)	233
5.2.23	1-Diphenyl-1-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methanol	235
5.2.24	3-(Hydroxymethyl)-1,5-dimethylpyrazol (22)	236
5.2.25	3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1-methylpyrazol (23)	238
5.2.26	5-Butyl-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol (24)	239
5.2.27	4-Brom-3-(hydroxymethyl)-1,5-dimethylpyrazol (27)	240
5.2.28	1-Benzyl-3-(hydroxymethyl)-5-methylpyrazol.....	241
5.2.29	3-Hydroxymethyl-5-methyl-1-phenylpyrazol (25)	242
5.2.30	1- <i>tert</i> -Butyl-3-hydroxymethyl-5-phenyl-pyrazol (26)	243
5.2.31	4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (29)	245
5.2.32	Darstellung von (30).....	246
5.2.33	Darstellung von (31).....	248
5.2.34	Darstellung von (33).....	249
5.2.35	Darstellung von (34).....	251
5.2.36	Darstellung von (35).....	252
5.2.37	Darstellung von (36).....	253
5.2.38	1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (37)	254
5.2.39	3(5)-(2-Bromphenyl)pyrazol (38)	254
5.2.40	3-(2-Bromphenyl)-1-methylpyrazol (39)	255
5.2.41	3-(2-Bromphenyl)-1-ethylpyrazol (40)	257
5.2.42	4-(2-Bromphenyl)-2-methylpyrimidin (41)	259
5.2.43	2-Brombenzoesäurechlorid (42).....	261
5.2.44	1-(2-Bromphenyl)-3-prop-2-yn-1-on (43).....	261

5.2.45	3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (45)	263
5.3	Synthese der Komplexe.....	265
5.3.1	[Pd(30)Cl ₂] (48).....	265
5.3.2	[Ru(η ⁶ - <i>para</i> -cymol) 30 Cl ₂] (49)	267
5.3.3	[Ru(η ⁶ - <i>para</i> -cymol) 30 Cl]ClO ₄ (50)	269
5.3.4	Palladium(II)-allylkomplexe (51-57)	271
5.3.5	[Ru(PMe ₃) ₃ 33 Cl ₂] (58).....	280
5.3.6	[Ru(PMe ₃) ₃ 33 Cl ₂]PF ₆ (59)	282
5.3.7	[Ru(PPh ₃) ₂ (CO) 33 HCl] (60)	284
5.3.8	[Ru(33) ₂ Cl ₂] (61).....	286
5.3.9	[FeCp(CO) ₂ 33]PF ₆ (62).....	288
5.3.10	<i>trans</i> -[Pd(21) ₂ Cl ₂] (67).....	289
5.3.11	[Cu(21) ₂ Cl]Cl (68)	291
5.3.12	[Zn(21)Cl ₂] (69)	293
5.3.13	<i>fac</i> -[Co(21) ₃][CoCl ₄] (70)	294
5.3.14	<i>fac</i> -[Ni(21) ₃][NiCl ₄] (71).....	295
5.4	Katalyseexperimente	297
5.3.1	Trost-Tsuji-Reaktion	297
5.3.2	Direkthydrierung von Acetophenon.....	298
5.3.3	Transferhydrierung von Acetophenon	298
5.3.4	Hydrierung von Itaconsäurediethylester	299
5.3.5	Suzuki-Kupplung	299
6	Literaturverzeichnis.....	300
7	Anhang	312

1 Einleitung

1.1 Chiralität

Eine chirale Verbindung besitzt die Eigenschaft mit ihrem Spiegelbild nicht deckungsgleich zu sein. Die beiden Spiegelbilder werden als Enantiomere bezeichnet. Enantiomere besitzen identische physikalische und chemische Eigenschaften. Sie unterscheiden sich jedoch in der Wechselwirkung mit polarisiertem Licht. Ihre biochemische Wirkung kann ebenfalls unterschiedlich sein. In der Natur kommen viele chirale Verbindungen lediglich in Form eines Enantiomers vor, z.B. Zucker und Aminosäuren.

Es können verschiedene Arten der Chiralität unterschieden werden^[1]: Chirale Verbindungen können über ein stereogenes Zentrum verfügen, diese Art der Chiralität ist bei organischen Verbindungen weit verbreitet (Abb. 1), darunter zahlreiche Naturstoffe. Auch Amine und Phosphane mit drei unterschiedlichen Substituenten sind chiral, jedoch ist die Inversionsbarriere dieser Verbindungen niedriger, weshalb sie gegenüber Racemisierung anfällig sind.

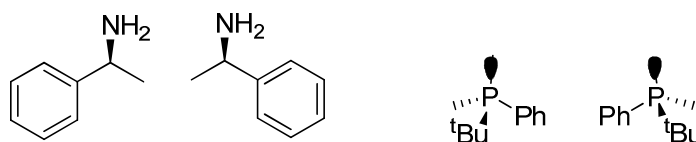


Abbildung 1. Chiralitätszentren.

Bei axial chiralen Verbindungen ist kein Chiralitätszentrum sondern eine Chiralitätsachse vorhanden. Beispiele hierfür sind Biphenyl- und Binaphthylverbindungen aber auch Allene. Die Enantiomere werden mit (R_a) und (S_a) oder mit (P) und (M) bezeichnet. Während Verbindungen mit einem Kohlenstoffatom als stereogenem Zentrum gegenüber Racemisierung sehr stabil sind, ist dies bei den Biphenylderivaten meist nicht der Fall. Bei den Atropisomeren handelt es sich um Rotamere, welche durch eine Drehung um eine Einfachbindung in einander überführt werden können. Daher können die beiden Konformere nur dann isoliert werden, wenn der sterische Anspruch der Substituenten die Rotation hinreichend einschränkt. In Abbildung 2 sind einige Beispiele aufgeführt.

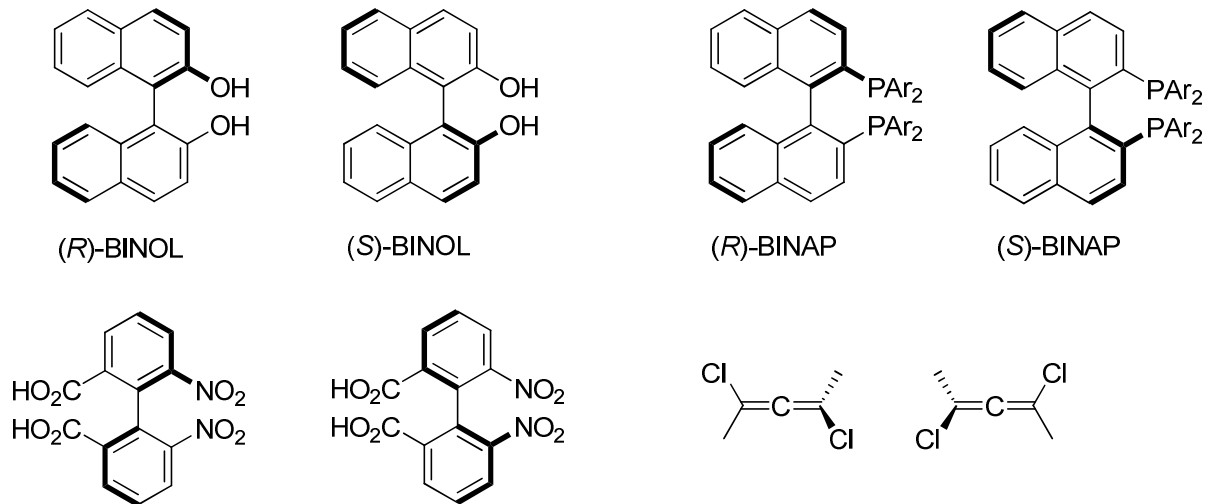


Abbildung 2. Axiale Chiralität.

Eine weitere Art ist die planare Chiralität, bei welcher eine Chiralitätsebene vorhanden ist. Beispiele hierfür sind Cycloocten, disubstituierte Ferrocenderivate und Cyclophane (Abb. 3).

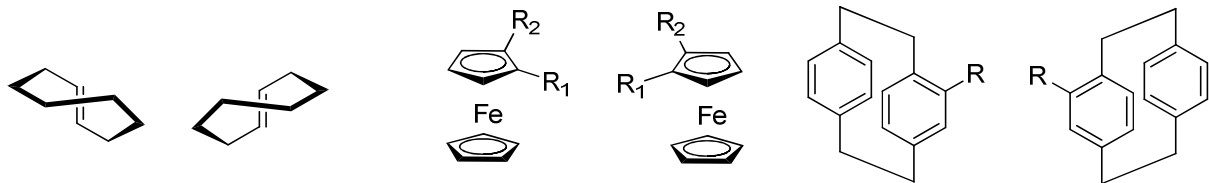


Abbildung 3. Planare Chiralität.

Daneben gibt es die helicale Chiralität, welche z.B. in der Natur bei DNA-Strängen zu beobachten ist. Die Helix kann links oder rechtsdrehend sein. Aber auch bei bestimmten polycyclischen Aromaten ist diese Art der Chiralität zu beobachten, weshalb diese Verbindungen auch als Helicene bezeichnet werden (Abb. 4).

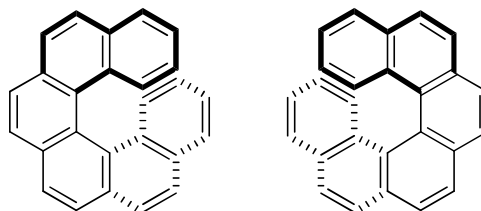


Abbildung 4. Helicale Chiralität.

1.2 Chiralität in der Biochemie

In der Biochemie kommt der Chiralität eine besondere Rolle zu. Viele biochemisch relevante Stoffe sind chiral und kommen nur in Form eines Enantiomers vor. Eine wichtige Stoffklasse chiraler Moleküle sind Zucker, welche in der Natur nur in Form des *D*-Enantiomers vorkommen. Zucker dienen in Form von Polysacchariden als strukturbildende Materialien z. B. in Cellulose, Pektin oder Chitin. Sie können aber auch als Reservestoffe wie Stärke oder Glykogen dienen. Eine weitere wichtige Klasse chiraler biochemischer Moleküle stellen die Aminosäuren dar. Sie kommen ebenfalls nur in Form eines Enantiomers vor, in diesem Fall die *L*-Aminosäuren (Abb. 5).

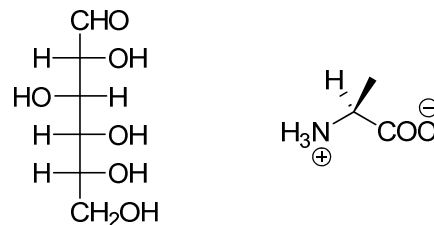


Abbildung 5. Chirale Biomoleküle.

Die aus den Aminosäuren aufgebauten Proteine und Enzyme sind somit ebenfalls chiral. Aus diesem Grund können die Enantiomere einer Verbindung unterschiedliche biochemische Wirkungen besitzen. Daher kommen viele Naturstoffe ebenfalls nur in Form eines Enantiomers vor. Die unterschiedliche Wirkung der Enantiomere spielt auch bei Duft- und Aromastoffen eine wichtige Rolle. Diese können unterschiedliche Geruchseindrücke vermitteln, so riecht (*R*)-(-)-Carvon nach Minze, während (*S*)-(+)-Carvon nach Kümmel riecht^[2]. Viele Arzneimittel sind ebenfalls chiral und die biologische Wirkung der Enantiomere kann sich zum Teil stark unterscheiden. Hier wird das im Bezug auf die gewünschte Wirkung aktivere Enantiomer als Eutomer bezeichnet. Im günstigsten Fall hat das andere Enantiomer nur eine geringere oder keine Wirksamkeit, z.B. bei Ibuprofen (nur (+)-Form wirksam), Propranolol (β -Blocker, (-)-Form 100-mal wirksamer) oder Methadon (nur (-)-Form wirksam)^[3]. Die beiden Enantiomere können jedoch auch stark unterschiedliche Wirkungen besitzen. Beispiele hierfür sind *L*-Dopa, eine nichtnatürliche Aminosäure, welche zur Behandlung von Parkinson eingesetzt wird. Das Enantiomer *D*-Dopa hingegen ist hochtoxisch^[2]. Ein weiteres Beispiel ist Penicilamin, ebenfalls eine nichtnatürliche

Aminosäure. *D*-Penicillamin wirkt antirheumatisch, während das *L*-Enantiomer stark toxisch ist, da der Körper es nicht von den anderen proteinogenen Aminosäuren unterscheiden kann. Ein weiteres Beispiel ist das Narkotikum Ketamin, bei welchem zum einen das (*S*)-Enantiomer eine deutlich höhere Wirkung zeigt, zum anderen die psychomimetischen Nebenwirkungen auf das (*R*)-Enantiomer zurückzuführen sind^[4,5]. Daher waren 2004 unter den zehn weltweit meistverkauften Medikamenten sieben enantiomerenreine Präparate. Ein weiteres enthielt einen achiralen Wirkstoff und lediglich zwei kamen als Racemat in den Handel, wobei eines der beiden auch in Form des reinen Enantiomers erhältlich war^[6]. Auch bei den Neuzulassungen ist ein starker Trend zur Verwendung von enantiomerenreinen Wirkstoffen zu erkennen, wie das folgende Diagramm verdeutlicht^[7].

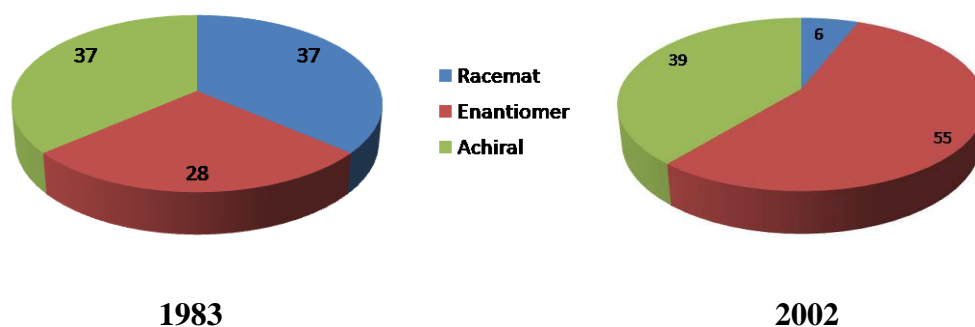


Abbildung 6. Weltweit neuzugelassene Wirkstoffe.

Während 1983 noch mehr als die Hälfte der chiralen Wirkstoffe in Form des Racemats zugelassen wurden, waren es 2002 nur noch 6 %. Dabei hat sich der Anteil der achiralen Verbindungen kaum erhöht, der Anteil an enantiomerenreinen Verbindungen hingegen hat sich verdoppelt (Abb. 6).

Auch bei Pflanzenschutzmitteln kann die Verwendung enantiomerenreiner Verbindungen notwendig sein. So wird das Pheromon des Japankäfers (*Popillia japonica*) für Insektenfallen verwendet. Hier besitzt jedoch nur das (*R*)-Enantiomer die gewünschte Wirkung. Das (*S*)-Enantiomer hingegen zeigt nicht nur keine Wirkung, sondern inhibiert sogar die Wirkung des Eutomers^[2]. Daher muss weniger als 1% des (*S*)-Enantiomers enthalten sein.

1.3 Asymmetrische Katalyse

Der vorangegangene Abschnitt verdeutlicht, dass für bestimmte Anwendungen enantiomerenreine Verbindungen benötigt werden. Dies erklärt den stetig steigenden Bedarf an solchen Verbindungen als Wirkstoffe für Pharmazeutika, Kosmetika, Agrarchemikalien sowie als Duft- und Aromastoffe. Klassische Methoden zu deren Herstellung beinhalten Racematspaltung oder Verwendung chiraler Auxiliare bzw. Ausgangsverbindungen aus dem „chiral pool“. Die beiden ersten Varianten sind aus atomökonomischer Sicht ungeeignet, da entweder 50 % des „falschen“ Enantiomers hergestellt und anschließend verworfen werden oder zum Teil stöchiometrische Mengen des Auxiliars benötigt werden. Die Verwendung von Naturstoffen hat den Nachteil, dass dadurch die zugänglichen Zielverbindungen stark eingeschränkt sind. Daher gewinnt die asymmetrische Katalyse zunehmend an Bedeutung. Hierzu werden meist übergangsmetallhaltige Katalysatoren verwendet. Die Bedeutung dieses Forschungsschwerpunktes lässt sich nicht zuletzt an der Vergabe des Nobelpreises 2001 an W. Knowles^[8], R. Noyori^[9] und B. Sharpless^[10] für die Entwicklung der katalytischen asymmetrischen Synthese erweisen.

Da sich die Enantiomere chemisch nicht unterscheiden, werden für die asymmetrische Katalyse chirale Liganden benötigt. Hierdurch erhält der Katalysator eine chirale Information und die Übergangszustände, welche zu den beiden Enantiomeren führen, können sich energetisch unterscheiden, da es sich nun um Diastereomere handelt. Aufgrund des Unterschiedes in der Aktivierungsenergie werden die beiden Enantiomere mit unterschiedlicher Geschwindigkeit gebildet. Die Energieunterschiede sind meist gering, jedoch führt schon eine Differenz von $\Delta\Delta G^\ddagger$ von 12 KJ/mol zu einem *ee*-Wert von 99%. Somit kann aus einer prochiralen oder auch racemischen Ausgangsverbindung ein enantiomerenreines Produkt synthetisiert werden. Als Liganden werden oft stickstoff- und phosphorhaltige Verbindungen eingesetzt. Bei den Phosphanen kann die chirale Information entweder direkt am Phosphor lokalisiert sein^[11-13], wie bereits zuvor beschrieben oder aber an einem der Substituenten^[14-18].

1.4 C₂-symmetrische Liganden

Bei übergangskatalysierten Reaktionen werden sehr oft zweizählige Liganden eingesetzt. Dabei fanden lange Zeit vor allem C₂-symmetrische *N,N*-^[19] oder *P,P*-Liganden^[12,13,16,20,21] Anwendung. Der offensichtlichste Vorteil dieser Liganden ist die im Vergleich zu unsymmetrischen Liganden einfachere Synthese. Weiterhin wird durch die C₂-Symmetrie die Anzahl der möglichen diastereomeren Übergangszustände reduziert. Dies ist vor allem bei mechanistischen Untersuchungen von entscheidendem Vorteil. Daher wurden lange Zeit fast ausschließlich C₂-symmetrische Liganden verwendet. Darunter sind auch zwei Beispiele für chirale Bispyrazole, wodurch die Vielseitigkeit dieser Substanzklasse unterstrichen wird. In Abbildung 7 sind einige Beispiele aufgeführt.

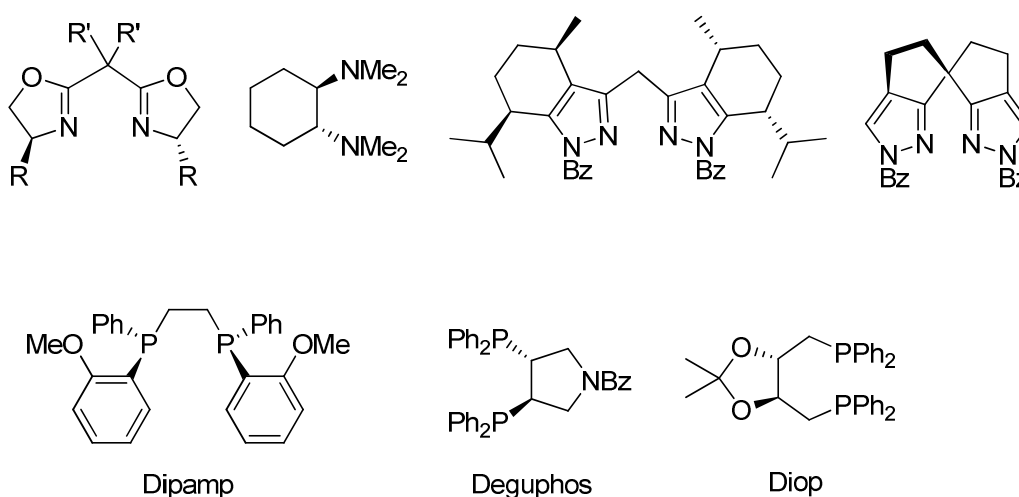


Abbildung 7. Chirale C₂-symmetrische Liganden.

Eine Untergruppe der C₂-symmetrischen Liganden bilden solche mit dem atropisomeren 1,1'-Binaphthylrückgrat. Das wohl prominenteste Beispiel ist das von Noyori synthetisierte BINAP^[22]. Aber auch diverse andere Binaphthylderivate wurden erfolgreich für die asymmetrische Katalyse eingesetzt^[23,24]. Dabei können verschiedene Donoratome, wie z.B. Sauerstoff, Stickstoff oder Phosphor vorhanden sein, wodurch ihre Anwendung bestimmt wird. Die harten O-Donoratome des BINOL's bevorzugen frühe Übergangsmetalle wie Ti und Zr, Lanthanoide oder Hauptgruppenelemente^[23]. Die weicheren Donoratome des BINAM und BINAP's hingegen bevorzugen späte Übergangsmetalle wie Ir, Pd, Rh und Ru^[9]. BINOL ist zum einen einfach und in großen Mengen enantiomerenrein darstellbar. Zum anderen kann

es als Ausgangsverbindung für andere Binaphthyl-derivate verwendet werden. So wurden im Arbeitskreis Thiel enantiomerenreine Pyrazolyl- und Triazolyl-Liganden mit Binaphthylrückgrat synthetisiert (Abb. 8)^[25].

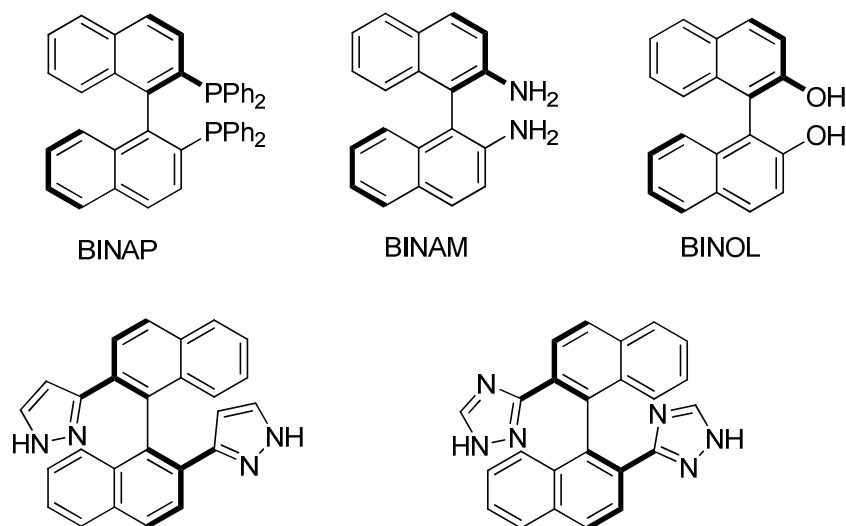


Abbildung 8. Chirale C_2 -symmetrische Liganden mit Binaphthylrückgrat.

Das hohe Potential von BINAP wird durch die Anwendung bei der Herstellung des schmerz- und entzündungshemmenden Wirkstoffes Naproxen verdeutlicht. Hierbei wird ein Ruthenium-BINAP-Komplex zur asymmetrischen Hydrierung eines Acrylsäurederivates eingesetzt. Eine weitere großtechnische Anwendung findet ein (*S*)-BINAP-Rh-Komplex bei der Herstellung von (-)-Menthol aus dem achiralen Myrcen. Hierbei katalysiert der Komplex die asymmetrische Isomerisierung von Geranyldiethylamin zum (*R*)-Citronellal-Enamin (Abb. 9)^[9].

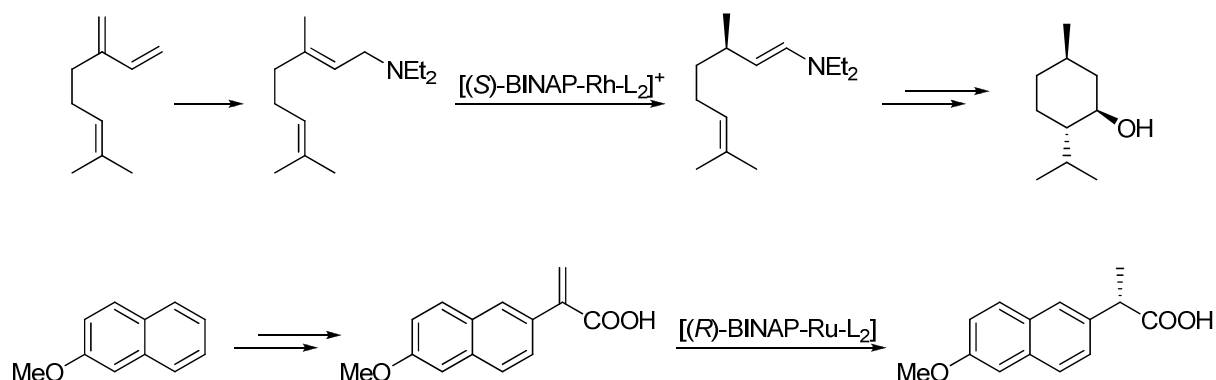


Abbildung 9. Anwendungsbeispiele von BINAP in der Wirkstoffsynthese.

1.5 *P,N*-Liganden

Bei den bisher vorgestellten Liganden sind beide Donoratome identisch. Durch Austausch eines der Phosphorzentren eines *P,P*-Liganden erhält man *P,P'*-Liganden^[26-32]. Durch die unterschiedlichen Donoreinheiten kann sowohl eine sterische als auch eine elektronische Differenzierung verwirklicht werden. In Abbildung 10 sind einige Beispiele gezeigt.

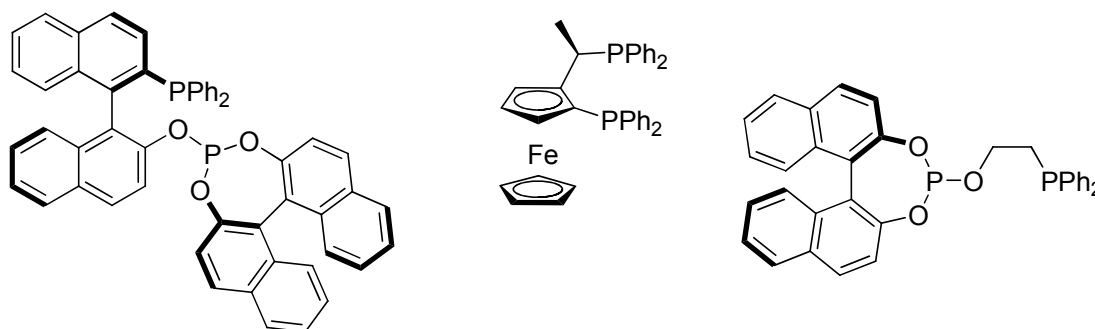
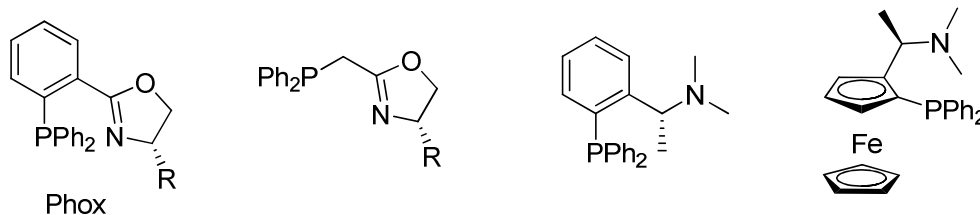
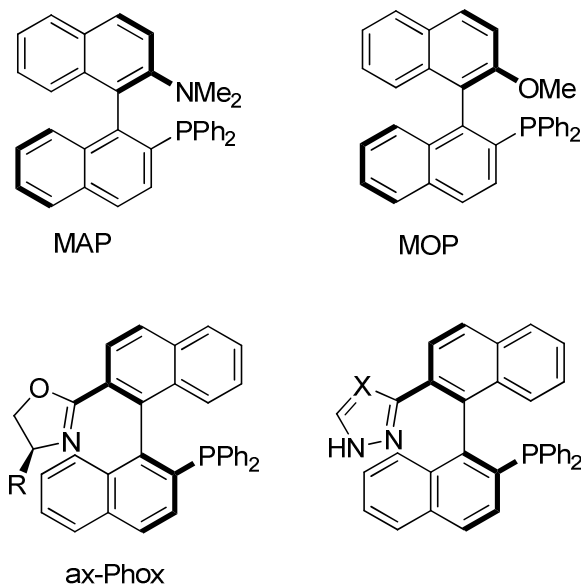


Abbildung 10. Chirale *P,P'*-Liganden.

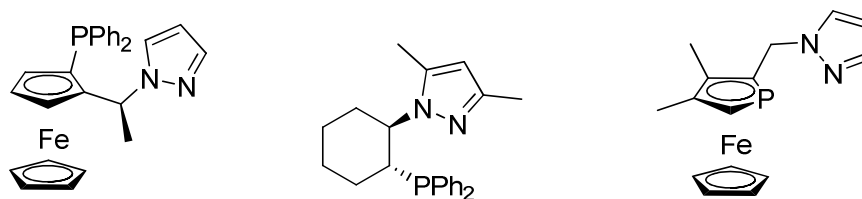
Eine weitere Differenzierung kann entsprechend dem HSAB-Konzept durch Ersatz eines Phosphordonors durch ein Element der zweiten Periode erzielt werden. Auf diese Weise kommt man zu *P,N*- und *P,O*-Liganden (Abb. 11). In den vergangenen 20 Jahren wurde eine Vielzahl solcher Liganden hinsichtlich ihrer Synthese und Anwendung in übergangsmetallkatalysierten Reaktionen beschrieben^[33-36]. Eines der vielseitigsten Systeme stellen die Phox-Liganden, welche von Pfaltz und Helmchen entwickelt wurden^[37-39]. Diese sind ein Di-, bzw. Triphenylphosphan mit einem Oxazolinrest dar, welcher als *N*-Donor fungiert. Diese Liganden liefern, z.B. bei der Trost-Tsuji-Reaktion^[17] und bei der Hydrierung von Alkenen^[40] hohe Enantioselektivitäten. Die Oxazoline sind von Vorteil, da sich das Stereozentrum in unmittelbarer Nähe zum Metallzentrum befindet. Ein weiterer Vorteil besteht in der einfachen Möglichkeit zur Modifikation der Oxazoline, da eine Vielzahl chiraler Aminoalkohole verfügbar ist, womit sich der sterische Anspruch sehr leicht an die jeweiligen Anforderungen anpassen lässt.

Abbildung 11. Chirale *P,N*-Liganden.

Auch hier finden Liganden mit einem Binaphthylgerüst Anwendung^[411], obwohl diese im Vergleich zu ihren symmetrischen Vertretern einen deutlich höheren Synthesaufwand erfordern. Die einfachsten Vertreter sind MOP^[42] und MAP^[43] (Abb. 12), wobei Kristallstrukturen zeigen, dass diese Liganden nicht über das Stickstoff-, bzw. Sauerstoffatom koordinieren, sondern über das *ipso*-Kohlenstoffatom^[44]. Bei Substitution mit Oxazolinen werden axiale-Phox-Liganden erhalten^[45-477]. Im Arbeitskreis konnte C. May mit der Synthese analoge Pyrazol- und Triazol-derivate synthetisieren^[48,49].

Abbildung 12. Chirale *P,N*-Liganden mit Binaphthylrückgrat.

Neben den beiden erwähnten Beispielen wurden bisher in der Literatur lediglich drei weitere Beispiele für chirale *P,N*-Liganden mit einer Pyrazoluntereinheit erwähnt (Abb. 13). Togni *et al.* berichteten 1995 über ein Ferrocenderivat^[50], Yudin *et al.* publizierten 2002 ein Cyclohexylderivat^[51] und Ganter *et al.* publizierten 2009 Phosphaferrocene^[52].

Abbildung 13. Chirale *P,N*-Liganden mit Pyrazoluntereinheit.

1.6 Phosphit-Liganden

Fast alle bisher gezeigten Liganden enthalten Phosphane als Phosphordonor. In den letzten 15 Jahren haben Phosphite und Phosponite zunehmend an Aufmerksamkeit als Liganden für Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen gewonnen. Bei Verwendung chiraler Alkohole können diese auch für enantioselektive Reaktionen eingesetzt werden^[53-55]. Die folgende Abbildung zeigt einige Beispiele. Phosphite mit Binaphthyl- bzw. octahydro-Binaphthyl-Untereinheit stellen ebenfalls eine häufig verwendete Ligandenklasse dar^[56-59]. Allerdings sind, trotz der einfachen Zugänglichkeit, nur wenige Beispiele für *P,N*-Liganden mit diesem Strukturmotiv bekannt (Abb. 14)^[60-63].

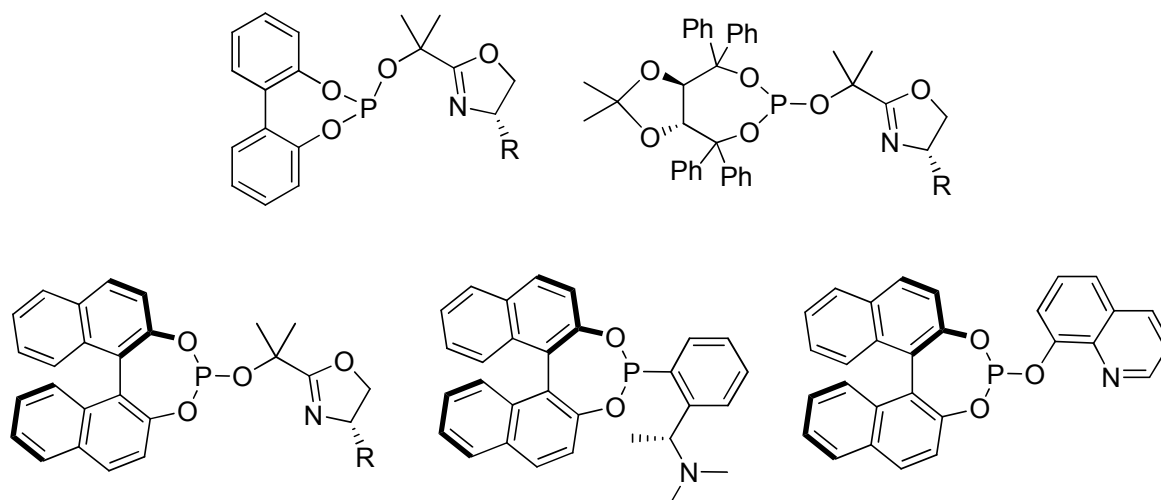


Abbildung 14. Chirale Phosphit- und Phosponitliganden.

Ihre hervorragenden Eigenschaften, wie die hohe π -Acidität und die einfache Zugänglichkeit, führten zu einem zunehmenden Einsatz von Phosphiten in Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen. Aufgrund der großen Anzahl an chiralen Alkoholen ist eine Vielzahl an chiralen Phosphiten zugänglich. Enantiomerenreines BINOL kann einfach in großem Maßstab hergestellt werden, daher wird dieses Diol häufig zur Darstellung chiraler Phosphite und Phosphonite eingesetzt.

1.7 Pyrazole

Für den Einsatz von Liganden in der Katalyse kann es nötig sein, zur Reaktionsoptimierung ein Finetuning des Liganden vorzunehmen. Hierbei spielen vor allem sterische und elektronische Eigenschaften des Liganden eine wichtige Rolle. Pyrazole zeichnen sich neben ihrer leichten Zugänglichkeit^[64] dadurch aus, dass sie einfach zu modifizieren sind^[65]. In Abbildung 15 sind einige Beispiele aufgeführt.

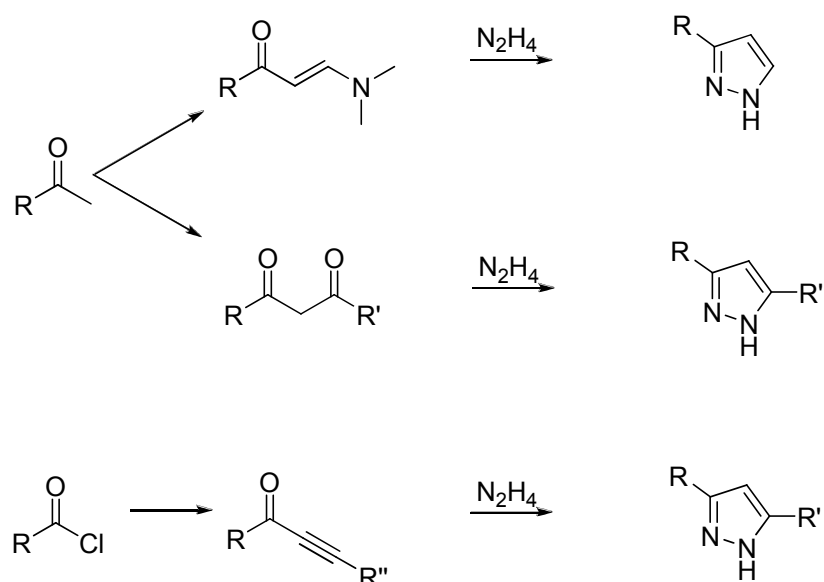


Abbildung 15. Synthesewege von Pyrazolderivaten.

Die Pyrazole können beispielsweise durch Umsetzung eines Diketons^[66], Aminopropenons^[67] oder Alkins^[68] mit Hydrazinhydrat erhalten werden, auch andere Syntheseäquivalente von Diketonen kommen hierbei zum Einsatz, diese sind aber meist schwerer zugänglich. Auf diese Weise können sowohl einfach- als auch disubstituierte Pyrazole synthetisiert werden. So lassen sich z.B. Alkylketten einführen, welche die Löslichkeit erhöhen.

Verwendet man anstelle des Hydrazins Harnstoffderivate, so lassen sich die entsprechenden Pyrimidinderivate darstellen (Abb. 16).

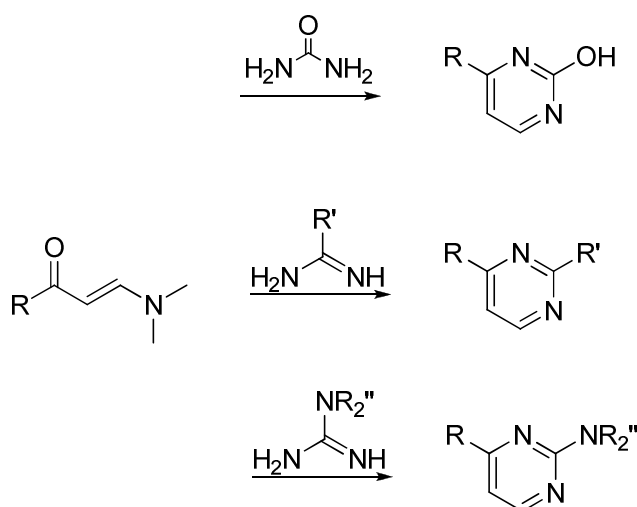


Abbildung 16. Darstellung von Pyrimidinen.

Die Pyrazole können in Position 4 weiter substituiert werden (Abb. 17). So lassen sich an dieser Stelle z.B. Halogensubstituenten einführen. Auch die Nitrierung in dieser Position ist möglich. Hierdurch kann eine einfache Variation der elektronischen Eigenschaften des Pyrazols verwirklicht werden. Die Nitrogruppe kann anschließend zum Amin reduziert werden, wodurch einen Linker gekuppelt werden kann, um den Liganden auf einem Trägermaterial, wie SiO₂ zu immobilisieren und somit einen heterogenen Katalysator zu erhalten.

Eine weitere Modifikationsmöglichkeit besteht darin, einen *N*-Alkyl- bzw. *N*-Arylrest einzuführen (Abb. 17). Die Substitution mit einem Alkylrest erfolgt mittels Deprotonierung mit NaH und anschließender Umsetzung mit Alkylhalogeniden. Hierbei können bei unsymmetrisch substituierten Pyrazolen zwei Isomere entstehen. Wie jedoch am Beispiel der Pyrazolylpyridine und Bispyrazolylpyridine gezeigt werden konnte, entsteht bei Anwesenheit eines Donoratoms in der Nachbarschaft lediglich ein Isomer^[69,70]. Es können auch

substituierte Hydrazine verwendet werden, diese liefern aber in der Regel ebenfalls ein Isomerengemisch. Arylreste können durch Verwendung von Arylhydrazinen, durch nucleophile Aromatensubstitution oder durch Buchwald-Aminierung eingeführt werden. Durch Substitution am Stickstoffatom lässt sich der sterische Anspruch des Liganden sehr gut variieren, da sich der Substituent in direkter räumlicher Nähe zum Metallzentrum befindet.

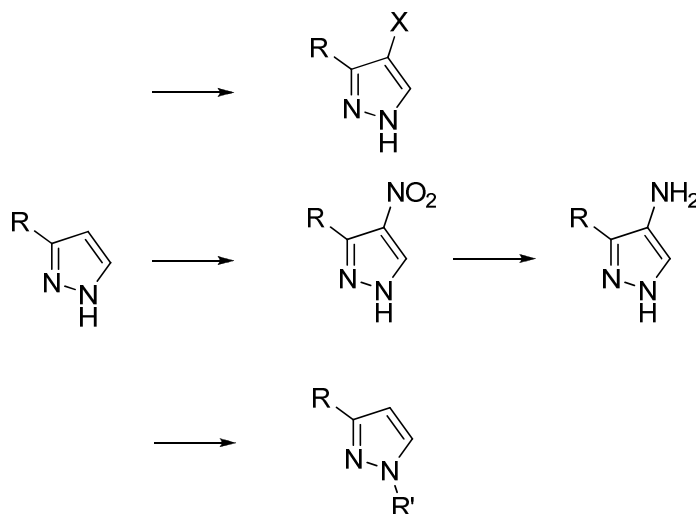


Abbildung 17. Möglichkeiten zur Substitution von Pyrazolen.

Aufgrund der guten Zugänglichkeit und der vielseitigen Möglichkeit zur Modifikation sollte es mit Pyrazolen möglich sein, auf der Basis eines „Baukastensystems“ eine Vielzahl analoger Liganden zu synthetisieren und für die entsprechende Aufgabe maßzuschneidern, ohne dabei die Geometrie und Art des Liganden zu verändern.

1.8 Enantioselektive Katalysereaktionen mit *P,N*-Liganden

P,N-Liganden werden für eine Reihe von enantioselektiven Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen eingesetzt. Daher wird an dieser Stelle nur auf die wichtigsten Beispiele eingegangen. Eine der am häufigsten durchgeführten Reaktionen ist die palladiumkatalysierte allylische Substitution, welche oft als Trost-Tsuji-Reaktion^[45,71-73] bezeichnet wird. Hierbei wird aus einem racemischen Allylderivat, meist werden Acetate oder Carbonate verwendet, durch Umsetzung mit weichen Nucleophilen ein chirales Produkt erhalten (Abb. 18).

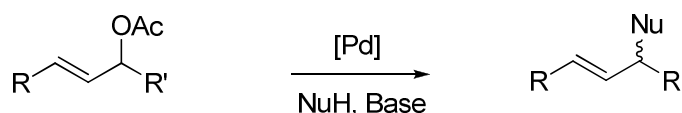


Abbildung 18. Trost-Tsuji-Reaktion.

Das häufigste Substrat ist 1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat, da dieses die höchste Reaktivität und Selektivität zeigt. Bei Verwendung von symmetrisch substituierten Derivaten kann außerdem nur ein Regioisomer gebildet werden. Bei unsymmetrischen Allylsubstraten hingegen können zwei Regioisomere gebildet werden, wobei oft nur eine geringe Selektivität zu beobachten ist. Verwendet man ein monosubstituiertes Allylderivat, so ist das Regioisomer mit terminal gebundenem Nucleophil achiral. In den meisten Fällen wird zudem bevorzugt das achirale Linearprodukt beobachtet. Als Nucleophil wird meist Dimethylmalonat eingesetzt, aber auch Acetylacetonat, Benzylamin und Natriumtosylamid finden Anwendung. Als Basen werden oft Natriumhydrid oder BSA verwendet. Bei den Palladiumverbindungen handelt es sich meist um Palladium(II)-Allylkomplexe oder Pd-dba als Precursor.

Eine weitere Palladiumkatalysierte Reaktion ist die Heck-Kupplung^[74-76]. Die breite Anwendbarkeit dieser Reaktion zeigt sich nicht zuletzt an der Vergabe des Nobelpreises 2010 an Heck, Negishi und Suzuki. Bei Verwendung entsprechender Olefine kann eine asymmetrische Variante dieser Reaktion durchgeführt werden, bei welcher ein chirales Produkt gebildet wird. Ein häufig verwendetes Substrat ist Dihydrofuran (Abb. 19).

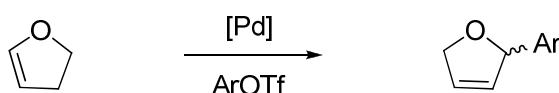


Abbildung 19. Heck-Reaktion mit Dihydrofuran.

Auch Suzuki-Kupplungen, bei denen es sich bei dem Produkt um eine atropisomere Verbindung handeln können mit diesen Liganden durchgeführt werden. In der Literatur sind jedoch nur wenige Beispiele zu finden, dabei wird meist Dimethylbinaphthalin als Produkt gewählt^[77-80]. Dieses ist bei den benötigten hohen Temperaturen ausreichend beständig gegen Racemisierung (Abb. 20). Die hohe Temperatur wird benötigt, da die Substrate aufgrund ihres hohen sterischen Anspruchs zu geringen Ausbeuten führen, ein wohl bekanntes Phänomen bei Suzuki-Kupplungen.

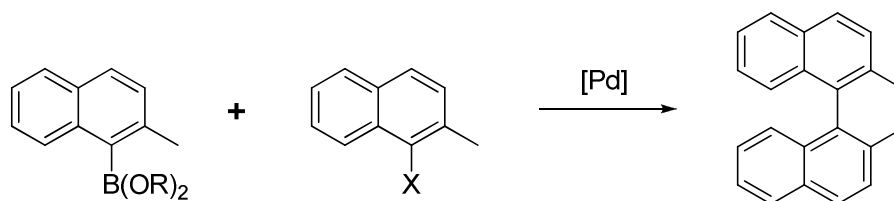


Abbildung 20. Suzuki-Kupplung von Binaphthylderivaten.

Rutheniumkomplexe können ebenfalls als Katalysatoren eingesetzt werden und finden Anwendung bei der Hydrierung von Ketonen. Diese kann entweder als Direkthydrierung^[9,81] mit molekularem Wasserstoff durchgeführt werden, oder als Transferhydrierung^[9,82-84]. Bei Verwendung unsymmetrisch substituierter Ketone werden chirale Alkohole erhalten, da diese prochirale Substrate darstellen (Abb. 21).

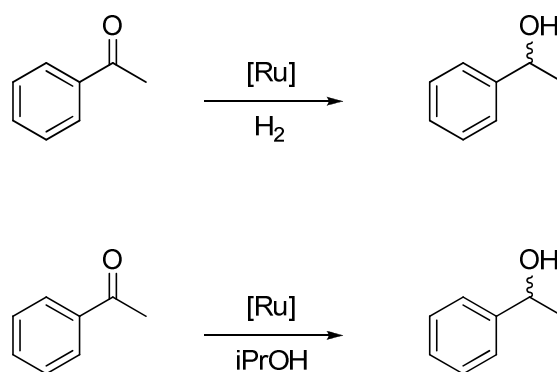


Abbildung 21. Rutheniumkatalysierte Hydrierung und Transferhydrierung von Ketonen.

Eine interessante Abwandlung dieser Reaktion stellt die Umsetzung eines racemischen Alkohols mit einem Amin zum entsprechenden sekundären Amin dar^[85-87]. Hierbei oxidiert der Ruthenium-Katalysator zunächst den Alkohol zum Keton, welches zum Imin weiterreagiert. Das Imin wird anschließend vom Katalysator in Form einer Transferhydrierung zum Amin reduziert.

Auch Rhodiumkomplexe stellen potentielle Katalysatoren für die Hydrierung von Alkenen mit molekularem Wasserstoff dar^[40,88]. Hierbei finden funktionalisierte Alkene, wie z.B. Dehydroaminosäuren oder auch Acrylsäureesterderivate Anwendung (Abb. 21). Bei der Verwendung von Iridiumkatalysatoren können auch unfunktionalisierte Alkene hydriert werden^[19,89].

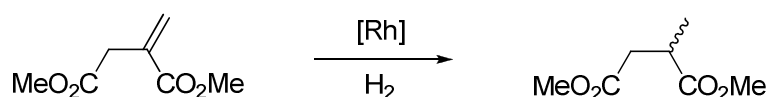


Abbildung 22. Rhodiumkatalysierte Hydrierung von funktionalisierten Alkenen.

Eine weitere Anwendung von Rhodiumkatalysatoren ist die Hydroformylierung^[90,911]. Hierbei setzt man ein Alken mit molekularem Wasserstoff und Kohlenmonoxid zum Aldehyd um (Abb. 23).



Abbildung 23. Rhodiumkatalysierte Hydroformylierung von Alkenen.

Eine weitere mögliche Reaktion ist die 1,4-Addition von Organometallverbindungen an α , β -ungesättigte Ketone^[92-94]. Hierbei wird der Katalysator aus dem *P,N*-Liganden zusammen mit Cu(II)-Triflat *in situ* erzeugt. Durch die Addition wird ein Chiralitätszentrum generiert (Abb. 24).

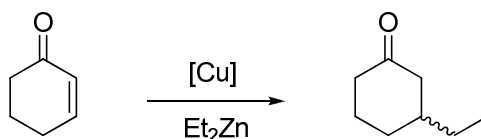


Abbildung 24. Kupferkatalysierte Addition an Alkenonen.

2 Problemstellung und Ziel der Arbeit

Ziel der Arbeit war es *P,N*-Liganden auf Basis von BINOL darzustellen, welche eine Pyrazoluntereinheit als Stickstoffdonor enthalten. Als Phosphordonor sollten die Liganden Phosphite und Phosphonite enthalten. Die Synthese derartiger Phosphorliganden wurde in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben^[56-59]. Allerdings sind nur wenige Beispiele für *P,N*-Liganden bekannt, welche auf diesen Untereinheiten basieren^[60-63]. Chirale *P,N*-Liganden, welche eine Pyrazoluntereinheit beinhalten, sind nur sehr wenige beschrieben^[50-52]. Die wenigen bekannten Systeme besitzen alle eine Phosphaneinheit als *P*-Donor. Im Arbeitskreis wurde von C. May bereits ein Syntheseweg für *P,N*-Liganden mit einem unsymmetrisch substituierten Binaphthylgerüst erarbeitet^[48]. Bei diesem Ligandtyp sind sowohl das Phosphan, als auch das Pyrazol direkt an das Binaphthylrückgrat gebunden. Derartige Liganden zeigten in der Literatur sehr gute Katalyseergebnisse, haben aber den Nachteil, eines hohen Syntheseaufwandes. Die Phosphite hingegen sind aus enantiomerenreinem BINOL und dem entsprechenden Pyrazolylalkohol in zwei Stufen leicht zugänglich (Abb. 25).

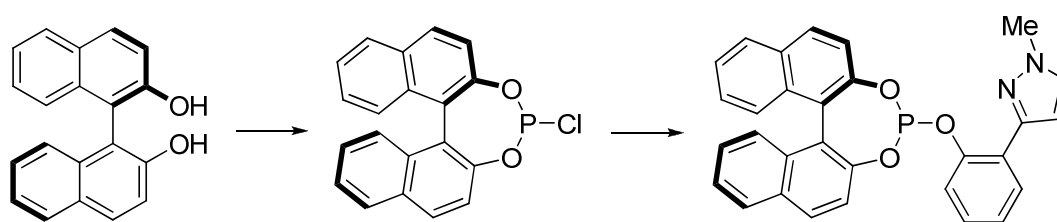


Abbildung 25. Synthesepfad für einen möglichen Phosphitliganden.

Das benötigte 2'-Hydroxyphenylpyrazol wurde bereits im Arbeitskreis synthetisiert und ist ebenfalls in zwei Stufen in sehr guten Ausbeuten zugänglich^[67]. Die *N*-Methylierung war literaturbekannt allerdings wurde die Bildung zweier Regioisomere beobachtet. Hier sollte die Methode zur selektiven Alkylierung von Pyrazolylpyridinen und Bispyrazolylpyridinen auf das vorliegende System übertragen werden, welches mit dem Phenolsauerstoffatom ebenfalls einen zusätzlichen Donor trägt^[69,70].

Ausgehend von 2'-Bromphenylpyrazol sollte ein entsprechender Phosphonitligand Synthetisiert werden. Hierdurch kann sowohl der Charakter des Phosphordonors als auch die Ringgröße des erhaltenen Metallacyclus variiert werden (Abb. 26).

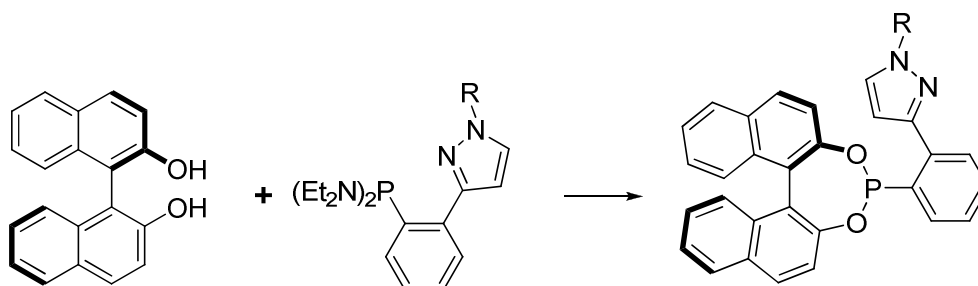


Abbildung 26. Synthesepfad für einen möglichen Phosphonitliganden.

Eine weitere Möglichkeit zur Modifikation des Liganden besteht darin, nicht das Hydroxyphenylpyrazol einzusetzen, sondern Hydroxymethylpyrazolderivate. Verbindungen dieses Typs sind ebenfalls in der Literatur beschrieben^[95,96]. Auch bei diesem Syntheseweg bestand das Problem der zuvor bereits erwähnten Bildung von Regioisomeren. Daher stellte sich die Frage, ob die bekannte Alkylierungsmethode auch mit einem schwachen Donor wie der Estergruppe durchführbar ist. Wenn dies nicht der Fall ist, würde es eine erhebliche Steigerung des Syntheseaufwands bedeuten, da in diesem Fall die Isomere chromatographisch getrennt werden müssten. Dies hätte eine drastische Reduzierung der Ausbeute zur Folge.

Alle vorgestellten Ligandensysteme haben den Vorteil, dass wie in der Einleitung beschrieben die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden leicht durch die Wahl der Substituenten am Pyrazol beeinflusst werden können. Mit dem Phosphit und dem Phosphonit stehen auch unterschiedliche Phosphordonoren zur Verfügung. Mit den so erhaltenen Liganden sollten Übergangsmetallkomplexe synthetisiert werden, wobei das Augenmerk vor allem auf den Edelmetallen wie Palladium, Ruthenium und Rhodium lag. Hierbei sollte eine detaillierte spektroskopische und strukturelle Charakterisierung erfolgen. Mit den erhaltenen Liganden und Übergangsmetallkomplexen sollten Katalyseexperimente durchgeführt werden, um ihr Potential in der asymmetrischen Katalyse zu untersuchen. Die möglichen Reaktionen, für welche derartigen Katalysatorsysteme geeignet sind, wurden bereits in der Einleitung vorgestellt. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Trost-Tsuji-Reaktion, aber auch die Hydrierung von Ketonen und Alkenen sollte untersucht werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Liganden

3.1.1 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-alkylpyrazole

Als erster Pyrazolylalkohol wurde das bereits zuvor im Arbeitskreis dargestellte 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **2** ausgewählt. Dieses ist in sehr guten Ausbeuten in zwei Schritten ausgehend von 2'-Hydroxyacetophenon zugänglich (Abbildung 27)^[67]. Das Methylketon wird zunächst mit DMFDMA in einer Mikrowellenreaktion zum 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **1** umgesetzt. Die anschließende Zyklisierungsreaktion mit Hydrazinhydrat liefert das Pyrazol in hoher Ausbeute (Abb. 27).

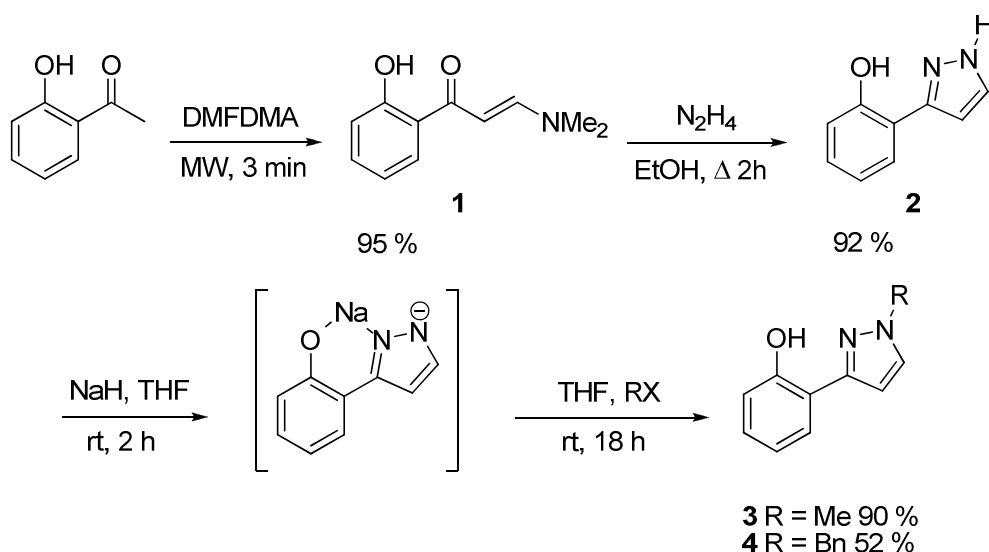


Abbildung 27. Syntheseroute für 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-alkylpyrazole.

Für die weitere Umsetzung ist es notwendig, das acide Proton des Pyrazols zu entfernen und gegen einen Alkyl- oder Arylrest zu substituieren, welcher als Schutzgruppe fungiert. Somit kann nur das Phenolsauerstoffatom als Nucleophil mit dem Chlorphosphit reagieren und Nebenproduktbildung durch Reaktion mit dem Pyrazolstickstoff wird vermieden. Entsprechende *N*-substituierte Pyrazole sind bereits literaturbekannt^[97]. Sie können durch Erhitzen von **2** mit Alkylhalogeniden dargestellt werden. Aufgrund der Tautomerie der

N-H Funktion erhält man allerdings immer ein Isomerengemisch aus dem gewünschten 1-Alkyl-3-hydroxyphenylpyrazol und seinem Regioisomer 1-Alkyl-5-hydroxyphenylpyrazol. Die beiden Isomere müssen anschließend mittels Säulenchromatographie getrennt werden. Dies erhöht den Syntheseaufwand drastisch und reduziert gleichzeitig die Ausbeute. Aufgrund der Erfahrung bei der *N*-Alkylierung von Pyrazolylpyridinen, bei welcher nur ein Regioisomer erhalten wird^[69,70], schien es aussichtsreich, dass dieses Verfahren auch in diesem Fall erfolgreich ist. Deprotonierung sowohl der OH- als auch der NH-Gruppe und anschließende Umsetzung mit Alkylhalogeniden sollte somit nur das oben gezeigte Regioisomer liefern. Durch die räumliche Nähe des Phenolsauerstoffatoms kann das Natrium-Kation durch das Sauerstoffatom und das Stickstoffatom des Pyrazolringes chelatisiert werden. Dies führt dazu, dass dieses Stickstoffatom nicht alkyliert wird. Wie erwartet wurde nur das gewünschte Regioisomer gebildet.

a) **3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol (3)**

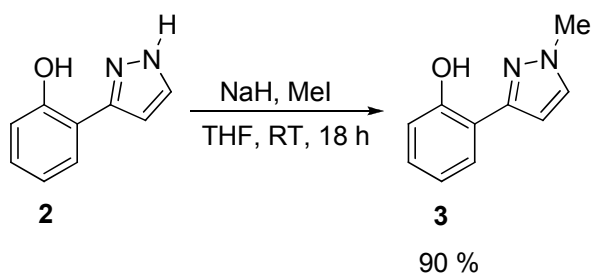


Abbildung 28. Synthese von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3**.

Wie zuvor erwähnt, führt die Umsetzung des Pyrazolids mit Methyljodid bei Raumtemperatur nur zur Bildung des gewünschten Isomers. 5-(2-Hydroxyphenyl)-1-methyl-pyrazol bildet sich höchstens in Spuren, wodurch ein eindeutiger Nachweis nicht möglich ist. Ein Vergleich der NMR-spektroskopischen Daten mit den in der Literatur beschriebenen Werten, bestätigt die Bildung des erwünschten Isomers.

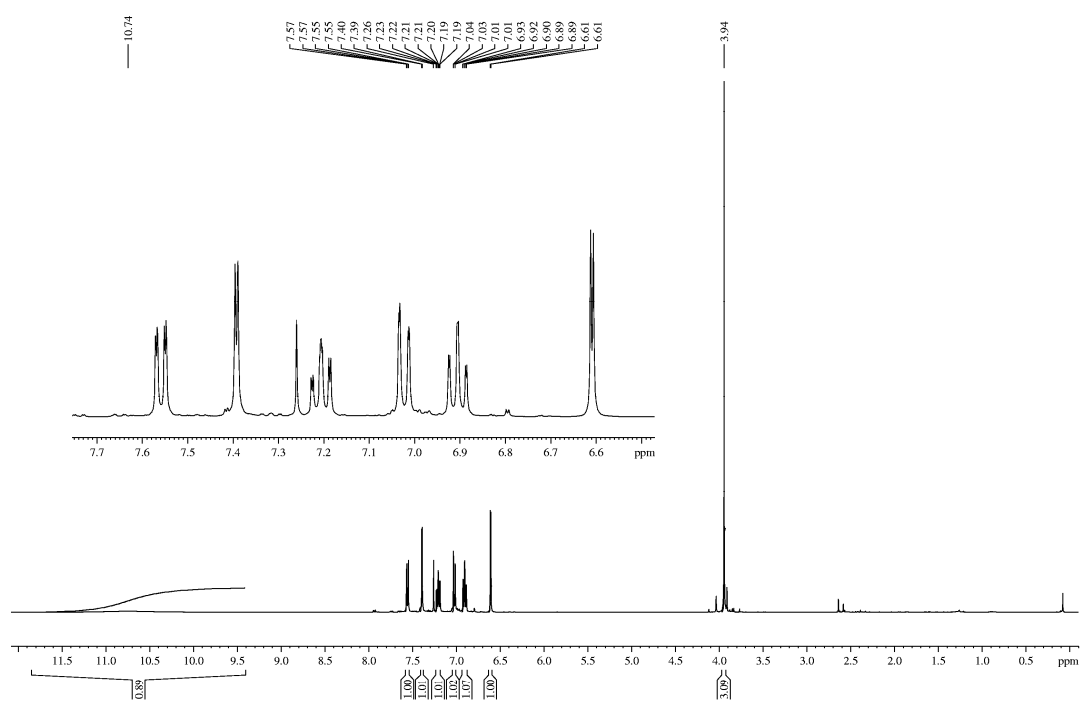


Abbildung 29. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3** in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 29) zeigt eindeutig, dass die Reaktion erfolgreich war. Zum einen an dem typischen Signal der *N*-Methylgruppe bei 3.94 ppm und am Fehlen des Signals für das Proton am Pyrazolstickstoffatom. Der Aromatenbereich zeigt zwei Dubletts mit einer charakteristisch kleinen Kopplungskonstante von 2.4 Hz, welche den beiden Pyrazolprotonen zuzuordnen sind. Weiterhin sind zwei dublettierte Dubletts bei 7.56 und 7.02 ppm und zwei dublettierte Triplets bei 7.21 und 6.90 ppm zu erkennen. Diese sind den Protonen des Phenolringes zuzuordnen. Außerdem ist ein breites Signal des Phenolprotons zu erkennen. Das Signal der *N*-Methylgruppe eignet sich sehr gut, um eine Zuordnung der beiden Isomere zu treffen. Ein Vergleich mit den Literaturwerten bestätigt, dass es sich um das erwünschte Isomer handelt. Das Signal der *N*-Methylgruppe von 5-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3a** wird bei 3.79 ppm erwartet. An dieser Stelle des Spektrums ist kein Peak zu beobachten. Bei stärkerer Vergrößerung erkennt man drei kleine Signale bei 3.77, 3.83 und 3.85 ppm. Eines dieser Signale könnte eventuell der *N*-Methylgruppe von **3a** zugeordnet werden, da Pyrazole oft eine Abhängigkeit der Signale von der Konzentration zeigen. Jedoch würde der Anteil des Nebenproduktes weniger als 1% ausmachen. Aus diesem Grund wurde das erhaltene Produkt ohne Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

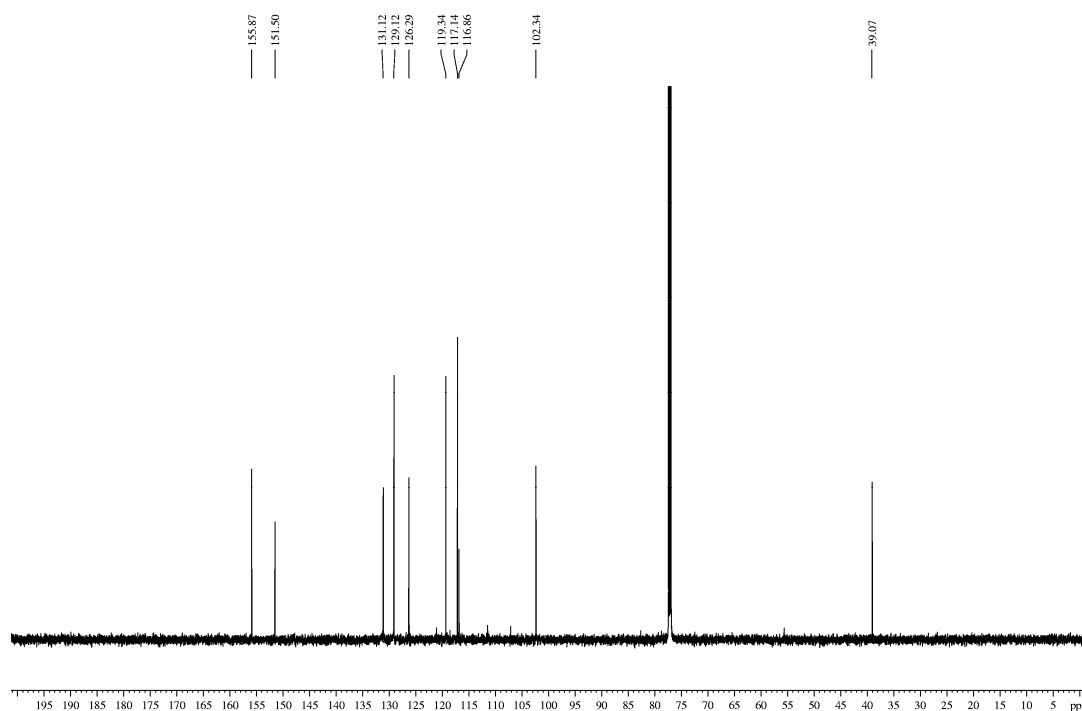


Abbildung 30. ^{13}C -NMR-Spektrum von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR Spektrum (Abb. 30) zeigt im Aliphatenbereich ein Signal für die *N*-Methylgruppe bei 39.1 ppm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem Literaturwert^[97] von 38.8 ppm überein, während bei **3a** ein Signal bei 37.0 ppm zu erwarten wäre. Auch die Signale der Pyrazolkohlenstoffatome können zur Charakterisierung herangezogen werden, da sich diese Signale bei beiden Isomeren signifikant unterscheiden. Die Werte bestätigen, dass es sich um das gewünschte Isomer handelt. Sie sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Signal	gefunden	3	3a
C3	151.5	151.3	138.7
C4	102.3	102.1	106.7
C5	131.1	131.0	138.9
<i>N</i> -Me	39.1	38.8	37.0

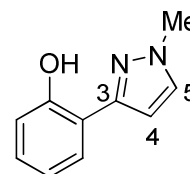
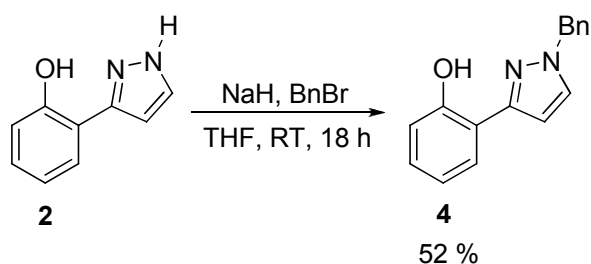
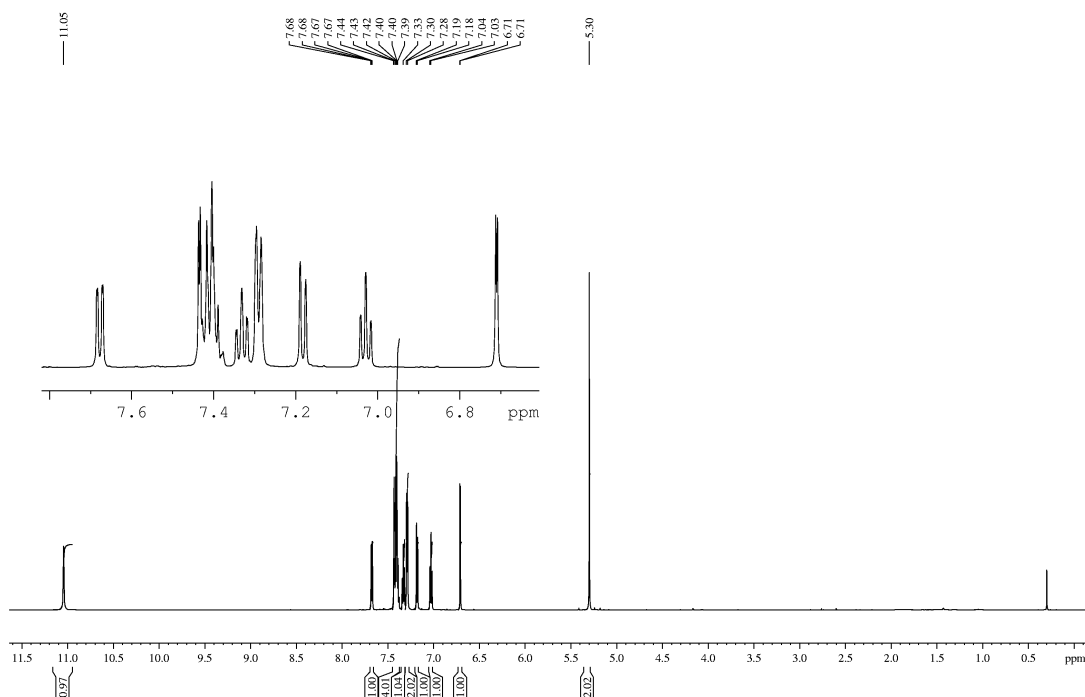


Tabelle 1 Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten der beiden Regioisomere.

b) 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol (**4**)Abbildung 31. Synthese von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol **4**.

Um den sterischen Anspruch des Liganden zu erhöhen, wurde ein Substituent mit einer größeren Raumerfüllung am Pyrazolstickstoffatom benötigt. Daher wurde eine Benzylgruppe in dieser Position eingeführt. Hierzu wurde das Pyrazolid analog zur Methylverbindung in THF bei Raumtemperatur mit Benzylbromid umgesetzt. Jedoch konnte bei dieser Reaktion nicht die gleiche Selektivität wie im zuvor beschriebenen Fall beobachtet werden. Das NMR-Spektrum zeigte noch ca. 15% des Eduktes, sowie 15% eines Nebenproduktes. Die Reinigung erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂). Die erste Fraktion enthielt das gewünschte Produkt als farblosen Feststoff in einer Ausbeute von 52%. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung bestätigt, dass es sich um das gewünschte Produkt handelt.

Abbildung 32. ¹H-NMR-Spektrum von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol **4** in CDCl₃.

Bei 5.30 ppm ist das charakteristische Singulett der Benzylprotonen zu erkennen, wodurch die erfolgreiche Reaktion bestätigt wird (Abb. 32). Eine Reaktion des Benzylbromids mit dem Phenolat ist nicht ausgeschlossen, jedoch wäre in diesem Fall das Signal der Benzylprotonen bei höherem Feld zu erwarten. Das Dublett des Pyrazolprotons in Position 4 tritt bei 6.71 ppm in Resonanz und kann durch die typisch kleine Kopplungskonstante von 2.3 Hz identifiziert werden. Im Aromatenbereich sind Signale für weitere 10 Protonen zu finden. Da sich jedoch einige Signale überlagern, ist eine Zuordnung zu den entsprechenden Protonen nicht möglich. Bei 11.05 ppm ist das Signal des Phenolprotons zu beobachten. Da das Integral nur einem Proton entspricht, ist dies ein weiterer Beweis für den Erfolg der Reaktion.

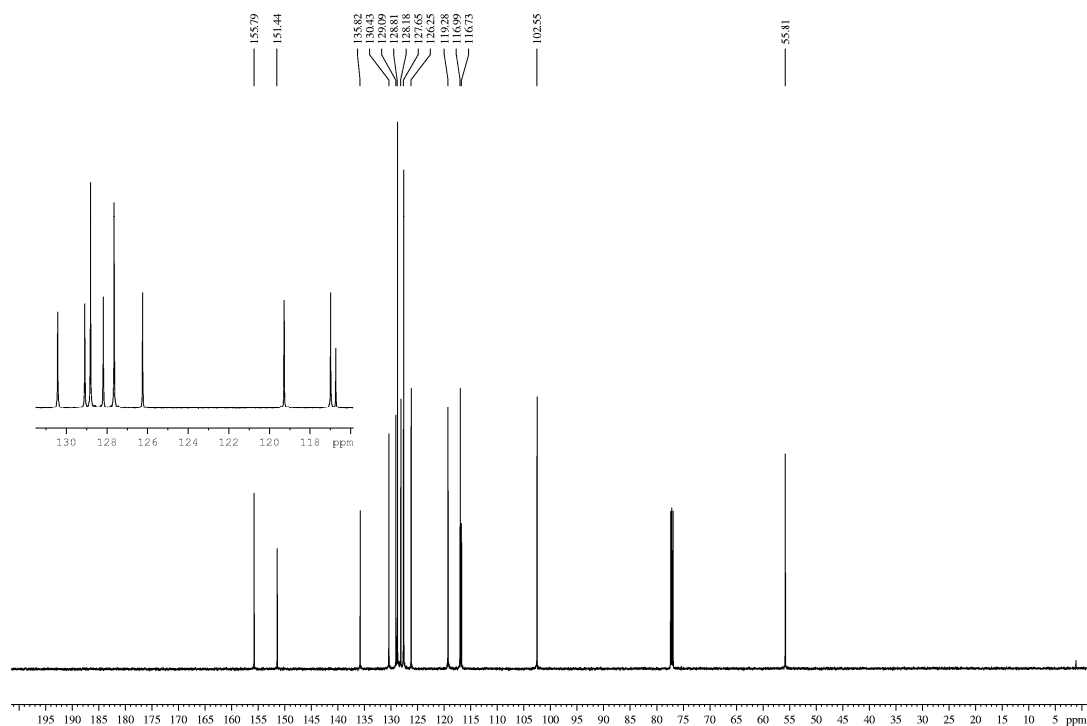


Abbildung 33. ^{13}C -NMR-Spektrum von 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol **4** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 33) zeigt alle zu erwartenden Signale. Das Benzylkohlenstoffatom tritt bei 55.8 ppm in Resonanz. Dieser Wert ist ebenfalls konsistent mit der Substitution am Stickstoffatom, da bei einer *O*-Benzylsubstitution das Signal bei tieferem Feld zu erwarten wäre. Im Aromatenbereich sind alle zu erwartenden 13 Signale vorhanden, wobei auch hier eine vollständige Zuordnung nicht möglich ist. Die Signale der Pyrazolkohlenstoffatome sind bei 102.5, 130.4 und 151.4 ppm zu beobachten, diese Werte

sind mit denen der zuvor besprochenen Verbindung nahezu identisch. Hieraus kann wiederum geschlossen werden, dass es sich um das gewünschte Isomer handelt. Wie beim Methylderivat diskutiert, wäre für das 5-Isomer das Signal von C4 bei ca. 107 ppm zu erwarten, während C3 und C5 bei ca. 139 ppm in Resonanz treten sollten.

Die zweite Fraktion beinhaltete das Nebenprodukt, welches in reiner Form in einer Ausbeute von 10% erhalten werden konnte.

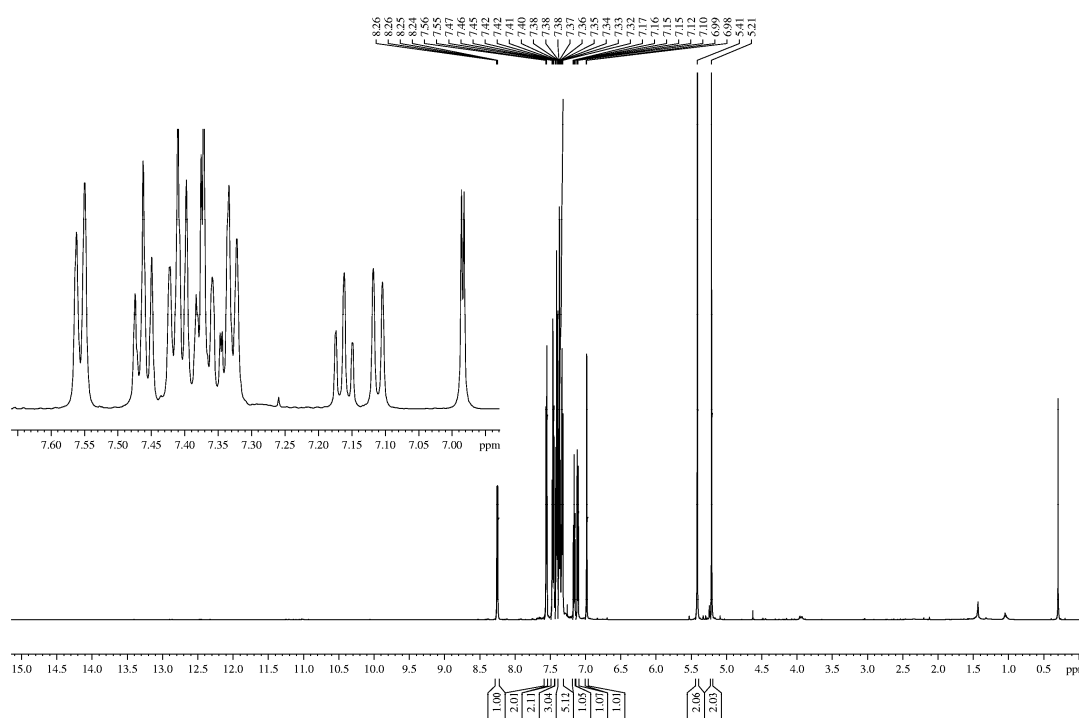


Abbildung 34. ¹H-NMR-Spektrum von 3-(2-(benzyloxy)phenyl)-1-benzylpyrazol **4a** in CDCl₃.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 34) zeigt zwei Signale bei 5.41 und 5.21 ppm, welche jeweils zwei Protonen entsprechen. Dies lässt darauf schließen, dass zwei unterschiedliche Benzylsubstituenten im Molekül vorhanden sind. Im Aromatenbereich sind Signale für 16 Protonen zu finden, wodurch diese Annahme gestützt wird. Dies würde eine Substitution sowohl am Pyrazolstickstoff als auch am Sauerstoffatom des Phenols bedeuten und steht im Einklang mit dem Fehlen von Signalen von aciden Protonen, welche im Bereich von 10-15 ppm zu erwarten wären. Die Zweifachsubstitution würde auch das in gleicher Menge zurückgebliebene Edukt im Spektrum des Rohproduktes erklären. Möglicherweise ist das

Benzylbromid zu reaktiv um selektiv die Substitution am Stickstoffatom zu gewährleisten. Somit wäre die Verwendung von Benzylchlorid vorzuziehen. Andererseits könnte die geringere Selektivität auch darauf zurückzuführen sein, dass mit dem Alkylbromid ein härteres Elektrophil verwendet wurde als mit Methyljodid, wodurch evtl. die Reaktion am härteren Sauerstoffatom begünstigt wird. Da die Ausbeute jedoch befriedigend war und genügend Produkt erhalten werden konnte, wurde keine Optimierung der Reaktion durchgeführt.

3.1.2 Hydroxymethylsubstituierte Pyrazolderivate

In Anlehnung an die Oxazolin-Ligandensysteme von Pfaltz^[60,92], welche mit einem 2-Propanolrest substituiert sind, sollte ein analoges Pyrazol dargestellt werden. Auf diese Weise gelangt man zu Pyrazolylalkoholen mit welchem Phosphite zugänglich sind, die nach der Komplexierung einen sechsgliedrigen Metallacyclus bilden. Dadurch kann die Koordinationsumgebung des Metalls gegenüber den zuvor diskutierten Liganden variiert werden. Die entsprechenden Carbonsäureester ohne Substituent am Pyrazolstickstoffatom können in guten Ausbeuten hergestellt werden. Die Synthese erfolgte, ausgehend von Diethyloxalat und dem entsprechenden Keton, in vier Stufen in guter Ausbeute (Abb. 35).

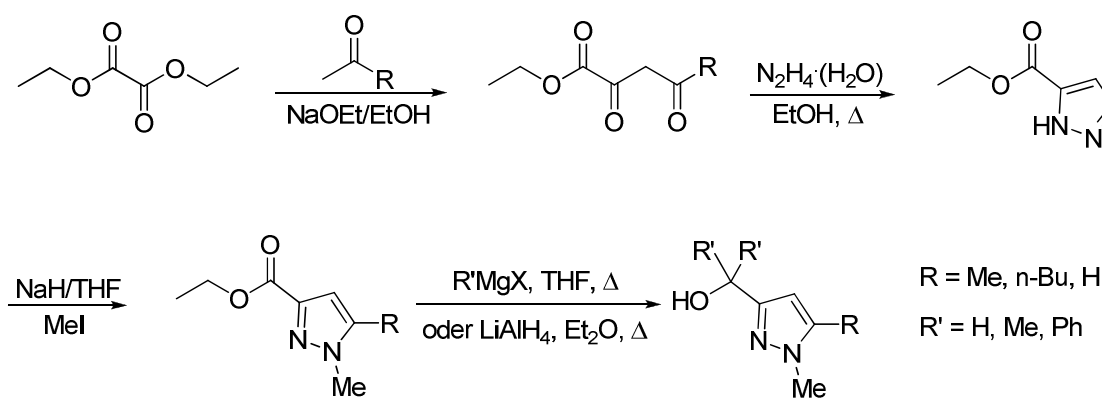


Abbildung 35. Synthesepfad der Hydroxymethylpyrazole.

3.1.3 Darstellung der 5(3)-Alkyl(Aryl)pyrazol-3(5)-carbonsäureethylester

Im ersten Schritt wurden aus Diethyloxalat und dem Methylketon durch eine Claisen-Kondensation die entsprechenden Diketone dargestellt. Die Synthese erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften^[98-101]. Die Reaktionsbedingungen unterschieden sich hierbei für die einzelnen Ketone, abhängig von deren Reaktivität. Da die Vorschriften die entsprechenden Produkte in guten Ausbeuten und Reinheit lieferten, wurden sie ohne wesentliche Veränderungen übernommen. In Tabelle 2 sind Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der verschiedenen Reaktionen zusammengestellt.

R	T	t	Ausbeute
Me 5	RT	1 h	90%
Ph 6	RT	16 h	75%
<i>n</i> -Bu 7	78° C	4 h	85%
<i>t</i> -Bu 8	RT	54 h	91%

Tabelle 2 Vergleich der Reaktivitäten und Ausbeuten der Diketone.

Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Hierbei ist bemerkenswert, dass im Gegensatz zu den im Arbeitskreis bekannten Di- bzw. Tetraketonen des Pyridins, welche als Gemisch verschiedener Tautomere vorliegen, bei dieser Verbindungsklasse nur ein Tautomer zu beobachten ist. Hierbei liegt das Gleichgewicht der Keto-Enol-Tautomerie vollständig auf der Seite des Enols. Dies wird beispielhaft am ¹H-NMR-Spektrum des methylsubstituierten Diketons veranschaulicht.

Neben den Signalen der Methyl- und Ethylgruppe beobachtet man ein Singulett bei 6.29 ppm, welches einem Proton entspricht und bei 13.86 ppm ein breites Signal (Abb. 36). Diese beiden Signale zeigen, dass es sich um ein Enol handelt: Zum einen durch das Auftreten von zwei getrennten Signalen, von denen eines breit und sehr stark entschirmt ist, zum anderen an der Lage des Singuletts, da dies auf ein Proton einer Doppelbindung hindeutet und nicht auf eine Methyleninheit. Diese Beobachtung ist konsistent mit Spektren, die in der Literatur beschrieben werden^[98]. Über die Art der Wasserstoffbrückenbindung und das Sauerstoffatom an welchem das Proton lokalisiert ist, kann jedoch keine Aussage getroffen werden.

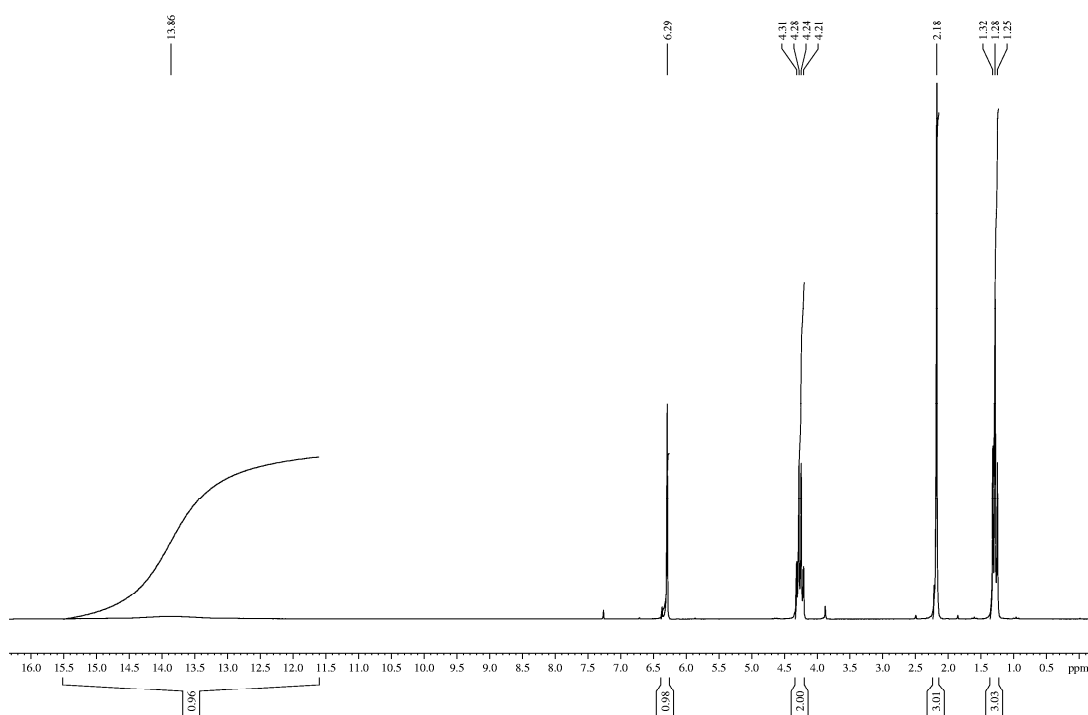


Abbildung 36. ^1H -NMR-Spektrum von **5** in CDCl_3 .

Im nächsten Schritt erfolgt der Ringschluss zum Pyrazol. Hierzu wurden die entsprechenden Diketone mit Hydrazinhydrat in siedendem Ethanol umgesetzt. Die Reaktion verlief in allen Fällen glatt und lieferte die gewünschten Pyrazole **9-12** in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten. Es muss lediglich auf einen stöchiometrischen Einsatz des Hydrazinhydrats geachtet werden. Da das kommerziell erhältliche Hydrazinhydrat einen unbestimmten Wassergehalt aufweist, wird normalerweise ein Überschuss verwendet, um eine vollständige Reaktion zu gewährleisten. In diesem Fall muss jedoch auf den Überschuss verzichtet werden, da dieser offensichtlich die Estergruppe angreift. Man erhält einen farblosen schwerlöslichen Feststoff. Das NMR-Spektrum zeigt zwar noch das Pyrazolsignal und das der Methylgruppe, die Signale des Ethylrestes fehlen jedoch. Somit ist davon auszugehen, dass sich ein Hydrazid gebildet hat. Durch einen stöchiometrischen Einsatz des Hydrazins kann diese Nebenreaktion vermieden werden. Die erhaltenen Pyrazole waren ebenfalls literaturbekannt^[102-105], daher wird auf die Diskussion der Analytik verzichtet. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

R	Ausbeute
Me 9	87%
Ph 10	93%
<i>n</i> -Bu 11	92%
<i>t</i> -Bu 12	91%

Tabelle 3 Ausbeuten der Pyrazole.

3.1.4 Weitere Möglichkeiten zur Modifikation der Pyrazolderivate

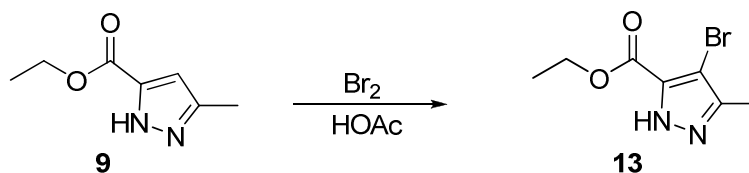


Abbildung 37. Bromierung des Pyrazolringes.

Zur Modifikation der elektronischen Eigenschaften des Pyrazols kann durch Umsetzung des unsubstituierten Pyrazols mit Brom in Eisessig eine Bromierung in Position 4 des Pyrazolringes durchgeführt werden^[106]. Anschließend kann das Pyrazolstickstoffatom ebenfalls alkyliert werden. Die Nitrierung in Position 4 war hingegen nicht erfolgreich.

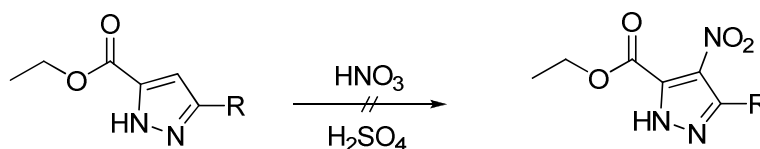


Abbildung 38. Nitrierung des Pyrazolringes.

3.1.5 Darstellung der 1-Methyl-5-alkyl(aryl)pyrazol-3-carbonsäureester

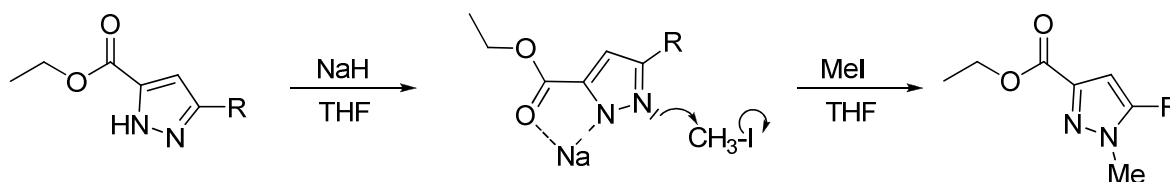


Abbildung 39. Synthese der *N*-Methylpyrazolderivate.

Im nächsten Schritt wurde die Schutzgruppe am Pyrazolstickstoffatom eingeführt. Hierzu wurde wieder ein Methylrest gewählt. Die Pyrazole mit dem Butylrest **16** und dem Bromsubstituenten **17** waren noch nicht beschrieben, während die Verbindungen **14** (R = Me) und **15** (R = Ph) bereits literaturbekannt waren^[107]. Allerdings wurde entweder ein Isomerengemisch erhalten oder es wurden aufwändig zu synthetisierende Edukte eingesetzt. Daher wurde untersucht, ob die bei den hydroxyphenylsubstituierten Pyrazolen verwendete Methode zur Alkylierung auch auf diese Verbindungsklasse übertragen werden kann. Wie zuvor beschrieben bildet sich nur ein Isomer, wenn das Pyrazol in der 3(5)-Position ein Donoratom trägt, welches das Natriumion chelatisieren kann. In diesem Fall befindet sich das Sauerstoffatom der Carboxylgruppe in dieser Position. Daher wurde getestet, ob dieser schwache Donor bereits ausreicht, um das Natriumion zu chelatisieren und somit das Stickstoffatom für die Alkylierung zu schützen. Hierzu wurde das Pyrazol ebenfalls in THF mit Natriumhydrid deprotoniert und anschließend bei Raumtemperatur mit Methyljodid umgesetzt. Um einen möglichen Angriff des Pyrazolids an der Esterfunktion zu vermeiden, wurde nach dem Deprotonieren nur ca. 15 Minuten gerührt, bevor das Alkylierungsreagenz zugesetzt wurde. Die befürchtete Nebenreaktion wurde nur in geringem Maße beobachtet. Die Produkte konnten in sehr guten Ausbeuten und Reinheiten isoliert werden.

Da die *n*-butylsubstituierte Verbindung noch nicht in der Literatur beschrieben war, wird die spektroskopische Charakterisierung exemplarisch an diesem Beispiel diskutiert.

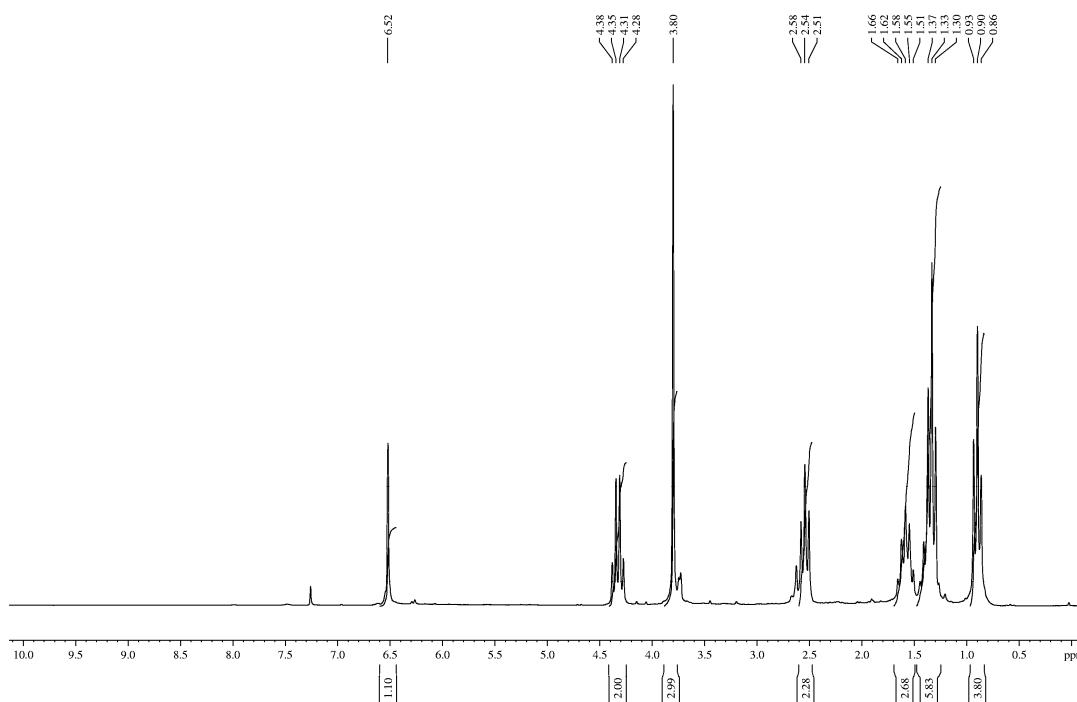


Abbildung 40. ¹H-NMR-Spektrum von **16** in CDCl₃.

Man beobachtet das Signal des Protons in Position 4 des Pyrazolringes bei 6.52 ppm (Abb. 40). Das Signal des Methylsubstituenten tritt bei 3.80 ppm in Resonanz. Die kleine Schulter dieses Signals gehört vermutlich zu einem strukturanalogen Nebenprodukt, bei welchem die Ethylgruppe des Esters abgespalten wurde. Somit kann es sich nicht um das zweite Isomer handeln. Da unter basischen Bedingungen aufgearbeitet wurde, ist es unwahrscheinlich, dass es sich um das Carboxylat handelt. Möglicherweise handelt es sich um den entsprechenden Methylester oder um das zuvor angesprochene Nebenprodukt, welches am Hydrazinrest ebenfalls methyliert wurde. Das Quartett bei 4.33 ppm und das Triplet bei 1.33 ppm sind der Ethylgruppe zuzuordnen. Die beiden Triplets bei 2.54 und 0.90 ppm sowie die beiden Multipletts bei 1.58 und 1.33 ppm werden von der Butylgruppe verursacht.

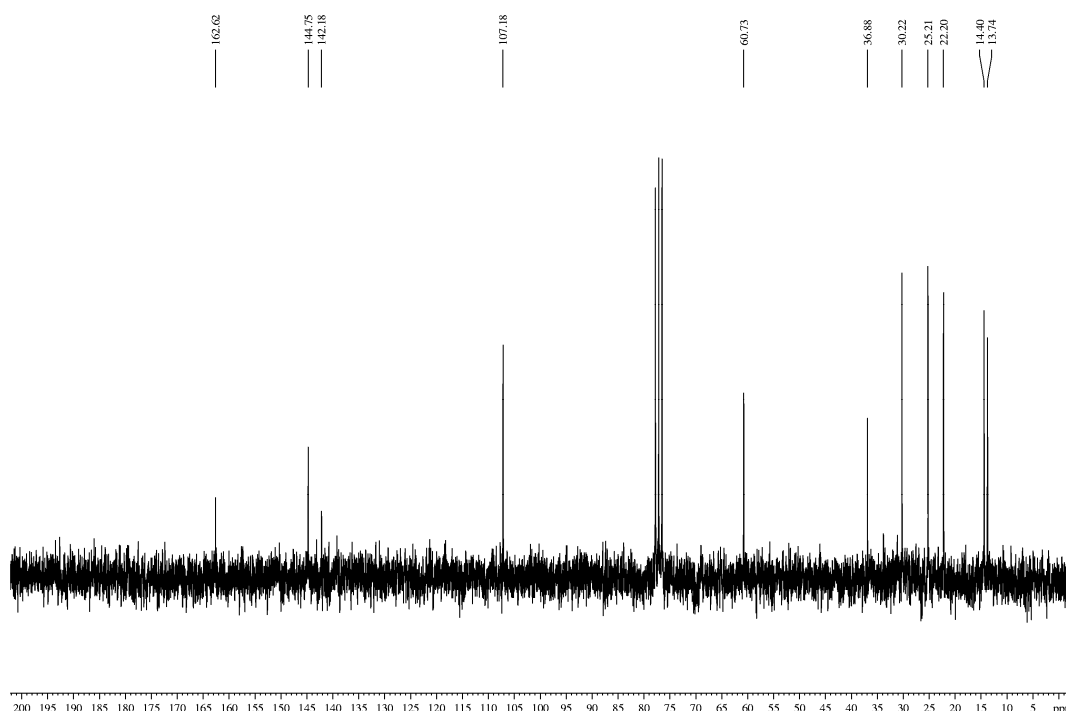


Abbildung 41. ^{13}C -NMR-Spektrum von **16** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 41) bestätigt, dass es sich um das gewünschte Isomer handelt. Die Signale sollten nahezu identisch mit denen des Methylderivates sein. Da für dieses die Literaturdaten der beiden Isomere bekannt und strukturell belegt sind, ist eine eindeutige Zuordnung möglich. Zum einem ist die chemische Verschiebung der Methylgruppe von 36.9 ppm charakteristisch, ebenso die der Pyrazolkohlenstoffatome. C4 tritt bei 107.2 ppm in Resonanz und stimmt damit ebenfalls nahezu mit dem Methylderivat überein. Für das andere Isomer würde man ein Signal bei ca. 110 ppm erwarten. Auch die Signale von C3 und C5 bei 144.8 und 142.2 ppm stehen im Einklang mit dem erwarteten Isomer. Für das unerwünschte Isomer würden die Signale in einem größeren Abstand zueinander bei ca. 147 und 133 ppm auftreten. Das Signal des Carboxylkohlenstoffatoms tritt bei 162.6 ppm in Resonanz. Weiterhin beobachtet man sechs Signale im Alkylbereich welche der Ethyl- und Butylgruppe zuzuordnen sind. Analoge Umsetzungen mit anderen Alkylierungsreagenzien sind ebenfalls möglich. Somit bietet auch diese Synthesestrategie die Möglichkeit zum Finetuning des Liganden.

3.1.6 Darstellung von 1-*tert*-Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (17)

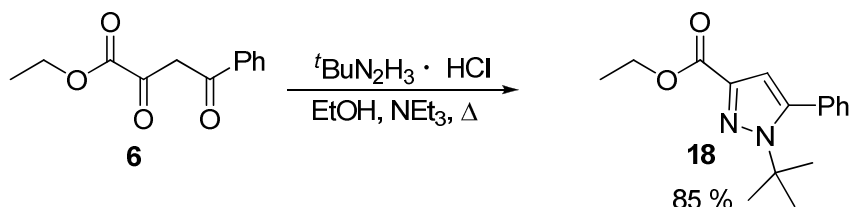
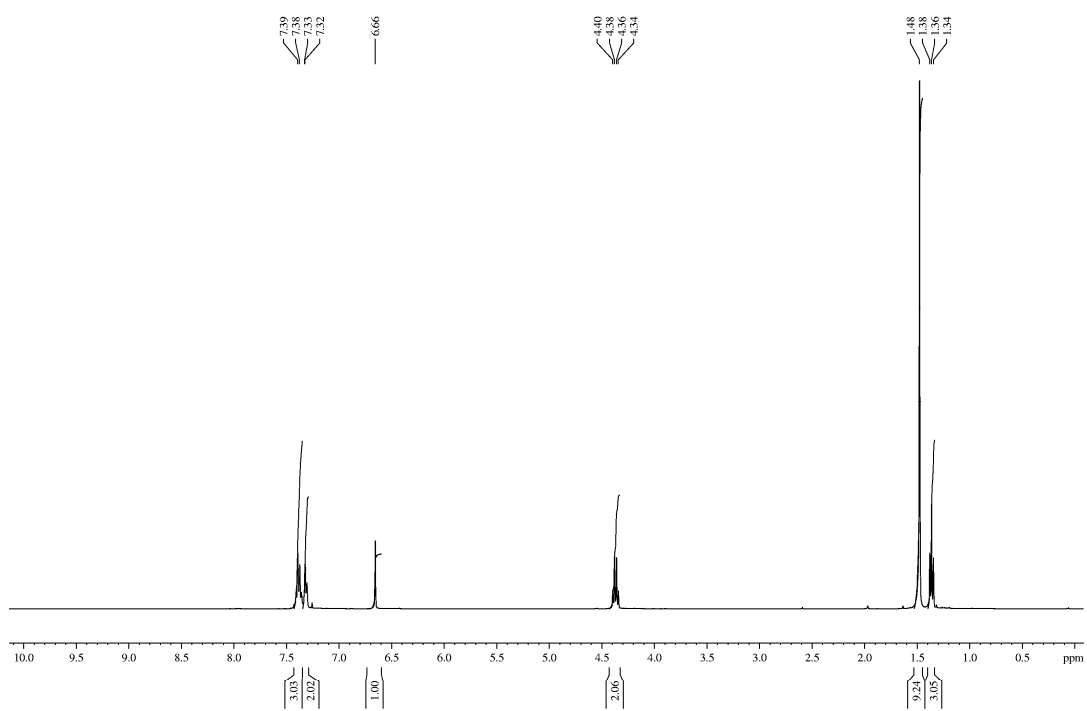
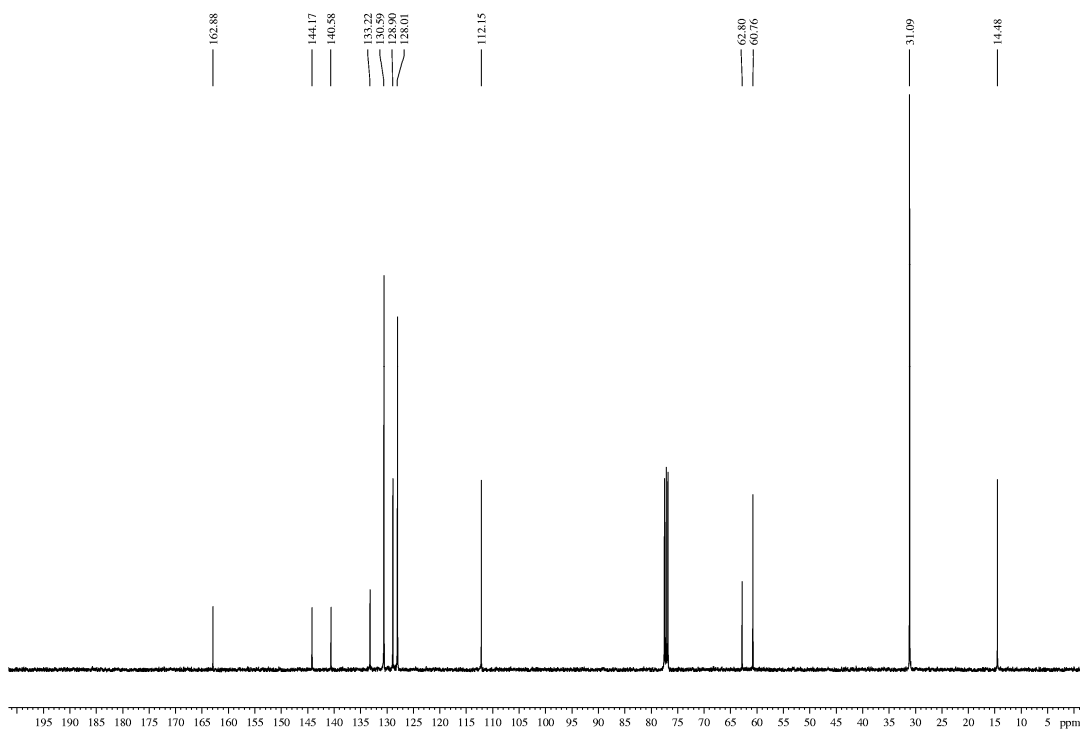


Abbildung 42. Darstellung von **18**.

Die Substitution des Stickstoffatoms mit einer *tert*-Butylgruppe war auf diesem Weg nicht möglich, da es unter den verwendeten Reaktionsbedingungen vermutlich zur Eliminierung am *tert*-Butylbromid kam. Aus diesem Grund musste diese Verbindung durch Umsetzung des Diketons mit *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid in Ethanol unter Zusatz von Triethylamin dargestellt werden. Es entstand, wie zu erwarten, ein Isomerengemisch, wobei das 1,5-Isomer stark bevorzugt gebildet wurde. Das Verhältnis der beiden Isomere betrug ca. 98:2, das 1,3-Isomer konnte aus diesem Grund erst nach säulenchromatographischer Trennung nachgewiesen werden, da die Signale im NMR-Spektrum des Rohproduktes von Verunreinigungen überlagert wurden. Für die hohe Selektivität dürfte auf der einen Seite elektronische Faktoren verantwortlich sein, da das Carbonylkohlenstoffatom neben der Estergruppe für den nucleophilen Angriff aktiviert ist. Auf der anderen Seite kommt es auch zur sterische Wechselwirkung des Phenylringes und der *tert*-Butylgruppe, wodurch eine weitere Erhöhung der Selektivität zu erwarten ist^[108]. Beide Isomere wurden mittels ^1H - sowie ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht.

Das Hauptprodukt, welches mit einer Ausbeute von 78% isoliert werden konnte, zeigte im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 43) ein Singulett bei 6.66 ppm, welches dem Pyrazolproton zuzuordnen ist. Die Protonen der Ethylgruppe treten als Quartett bei 4.37 ppm und Triplet bei 1.36 ppm in Resonanz. Die neun Protonen der *tert*-Butylgruppe sind als Singulett bei 1.48 ppm zu beobachten. Die Phenylgruppe tritt in Form von zwei Multipletts bei 7.30-7.35 und 7.35-7.43 ppm in Resonanz.

Abbildung 43. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **18** in CDCl_3 .Abbildung 44. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **18** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 44) zeigt im aliphatischen Bereich vier Signale, welche der Ethyl-, bzw. *tert*-Butylgruppe zuzuordnen sind. Die vier Signale bei 133.2, 130.6, 128.9 und 128.0 ppm werden durch den Phenylsubstituenten hervorgerufen. Die Signale des Pyrazolringes sind bei 112.2, 140.6 und 144.2 ppm zu beobachten. Die Lage der beiden Signale von C3 und C5 bestätigt, dass es sich um das gewünschte Isomer handelt, da die beiden Signale bei ca. 140 ppm zu beobachten sind und sich lediglich um weniger als 5 ppm unterscheiden. Für das Nebenisomer würde eine größere Aufspaltung und eine Lage der Signale bei ca. 135 und 150 ppm erwartet. Bei 162.9 ppm beobachtet man das Signal des Carboxylkohlenstoffatoms. Durch Kristallisation aus Hexan konnten Kristalle erhalten werden, welche eine Röntgenstrukturanalyse zuließen (Abb. 45).

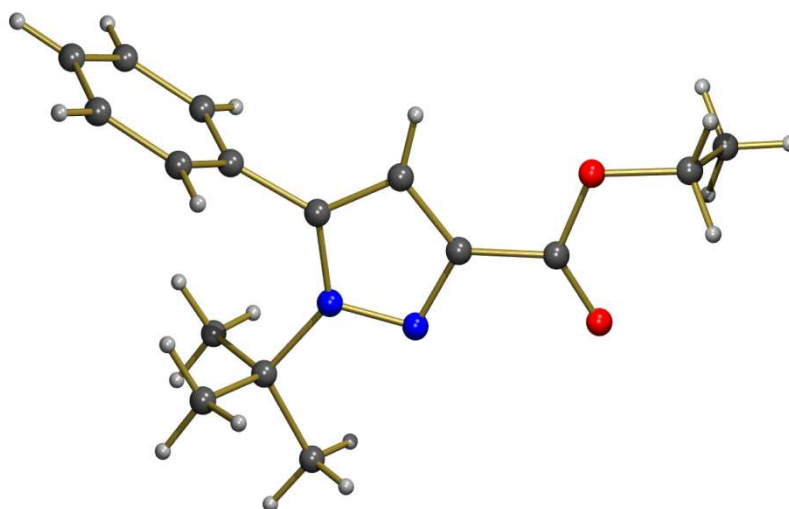


Abbildung 45. Festkörperstruktur von **18**.

Die erhaltene Struktur bestätigt die korrekte Zuordnung der spektroskopischen Daten zum entsprechenden Isomer. Auch der sterische Anspruch der *tert*-Butylgruppe ist gut zu erkennen. Während die Carboxylgruppe mit dem Pyrazolring nahezu in einer Ebene liegt und somit mit dessen π -System in Konjugation tritt, steht der Phenylring nahezu senkrecht zum Heterozyklus, wodurch keine Konjugation möglich ist. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes kann das gewünschte Pyrazol ohne Säulenchromatographie in reiner Form erhalten werden. Hierdurch wird die Herstellung in präparativem Maßstab erheblich erleichtert.

Das Nebenprodukt **18a** konnte in einer Ausbeute von 1% isoliert und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.

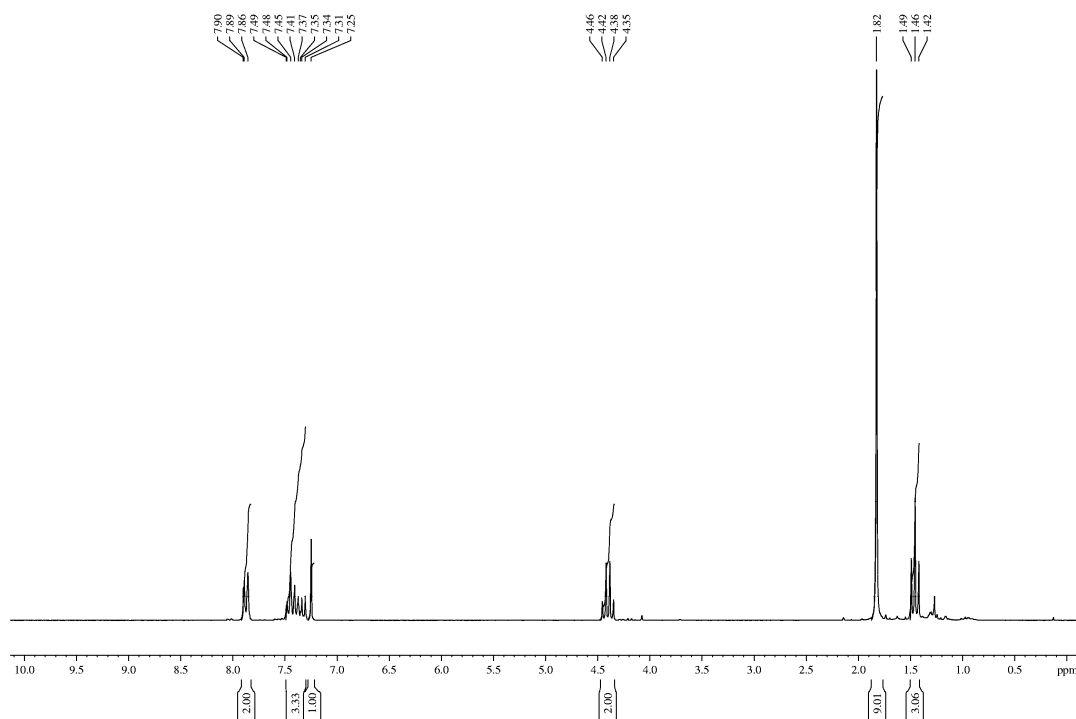


Abbildung 46. ^1H -NMR-Spektrum von **18a** in CDCl_3 .

Die *tert*-Butylgruppe tritt als Singulett bei 1.82 ppm in Resonanz (Abb. 46). Die Signale der Ethylgruppe sind bei 1.46 und 4.40 ppm zu beobachten. Das Pyrazolproton ist als Singulett bei 7.25 ppm zu erkennen. Somit ist dieses Signal im Vergleich zum anderen Isomer um 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Eine mögliche Erklärung ist, dass nun der Phenylring koplanar mit dem Heterozyklus ist und sich dieses Proton im Ringstrom des Phenylringes befindet. Die Phenylprotonen verursachen zwei Multipletts bei 7.93-7.83 und 7.52-7.29 ppm.

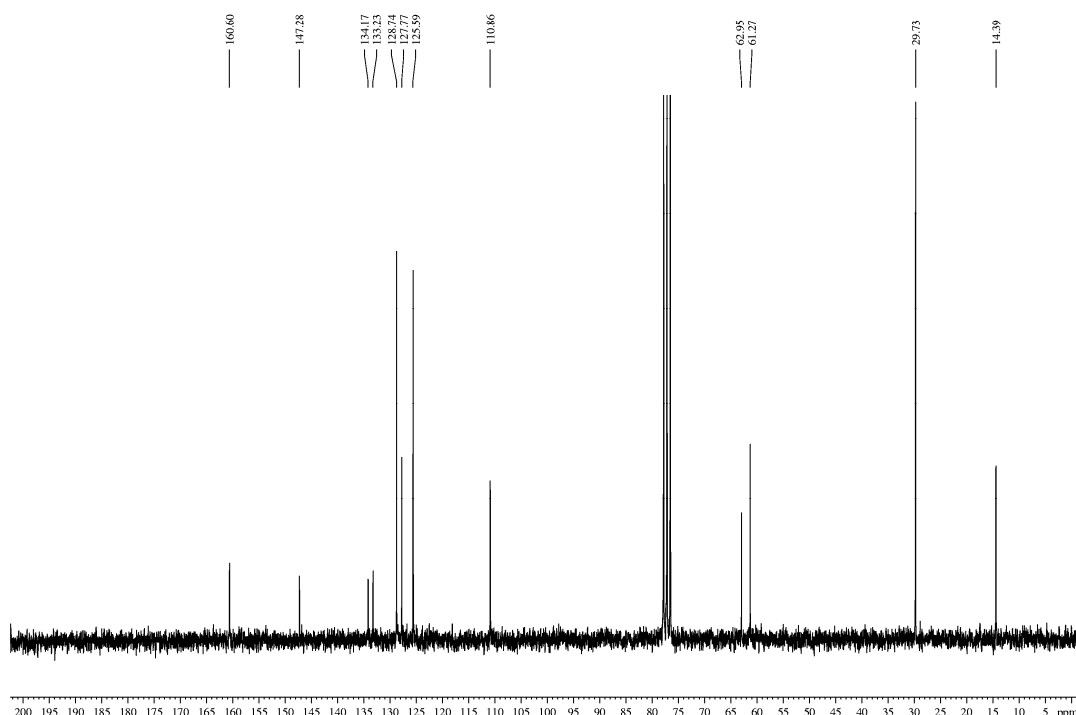


Abbildung 47. ^{13}C -NMR-Spektrum von **18a** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 47) zeigt wieder vier Signale im Aliphatenbereich. Die Signale sind hier im Vergleich zum zuvor besprochenen Isomer nur um maximal 0.5 ppm verschoben. Die Signale des Phenylringes sind bei 125.6, 127.8, 128.7 und 133.2 ppm zu finden und sind ebenfalls nur geringfügig gegenüber **18** verschoben. Die Signale der Pyrazolkohlenstoffatome sind bei 110.9, 134.2 und 147.3 zu erkennen. Das Signal von C4 ist nur geringfügig verschoben, während C3 und C5 eine deutliche Signalverschiebung im Vergleich zu **18** aufweisen. Wie zuvor angesprochen, wird eine größere Separierung dieser beiden Signale beobachtet. Das Carboxylkohlenstoffatom tritt bei 160.6 ppm in Resonanz.

3.1.7 Darstellung von 1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (20)

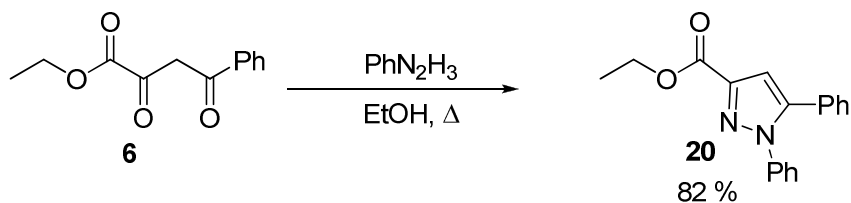
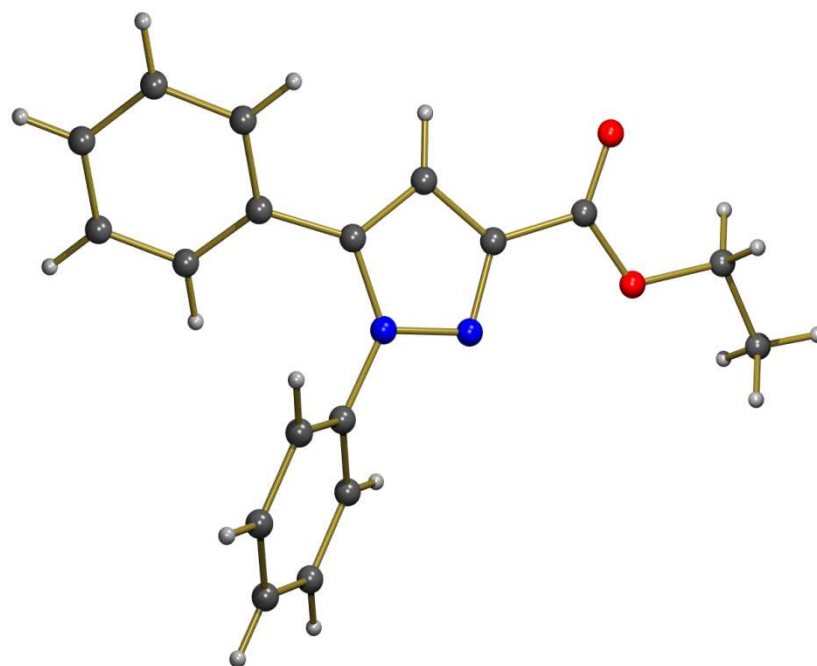


Abbildung 48. Darstellung von von **20**.

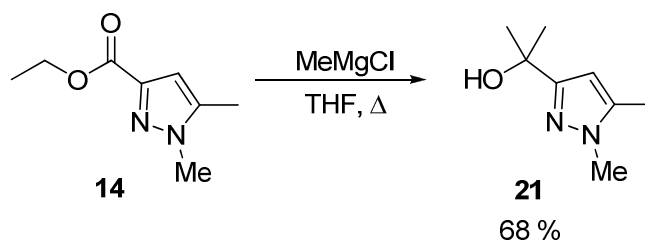
Ein Pyrazol mit einer *N*-Phenylgruppe sollte sich durch Umsetzung des entsprechenden Diketons mit Phenylhydrazin darstellen lassen. Allerdings ist bei dieser Reaktion ebenfalls ein Gemisch beider Isomere zu erwarten. Im Fall des Methylderivates müssen die beiden Isomere **19** und **19a** säulenchromatographisch getrennt werden^[107]. Das Verhältnis der Isomere betrug ca. 70:30. Das 1,5-Isomer konnte in einer Ausbeute von 62 % erhalten werden. Die NMR-Daten waren konsistent mit den Literaturdaten. Aufgrund des guten Isomerenverhältnisses bei der Umsetzung von **6** mit *tert*-Butylhydrazin wurde getestet, ob sich ein ähnlich gutes Ergebnis auch mit Phenylhydrazin erzielen lässt. Das Diketon wurde wie zuvor mit Phenylhydrazin in siedendem Ethanol umgesetzt. Das NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte ein Verhältnis der beiden Isomere von ca. 92:8. Auch hier sind vermutlich sowohl elektronische als auch sterische Faktoren für die hohe Selektivität verantwortlich. In Anlehnung an die Synthese von **18**, wurde das Rohprodukt aus Hexan umkristallisiert. Auf diese Weise konnte das gewünschte Isomer in einer Ausbeute von 85% in reiner Form erhalten werden. Die erhaltenen Kristalle ließen auch eine Röntgenstrukturanalyse zu.

Die erhaltene Struktur bestätigt, dass es sich um das erwartete Isomer handelt. Im Gegensatz zum *tert*-Butylderivat ist hier der C-gebundene Phenylring nahezu koplanar mit dem Pyrazolring, während der *N*-gebundenen Phenylring einen großen Diederwinkel mit dem Heterozyklus bildet (Abb. 49).

Abbildung 49. Festkörperstruktur von **20**.

3.1.8 Darstellung von 2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol (**21**)

Zur Herstellung des Phosphits muss der Ester zunächst in einen Alkohol überführt werden. Hierzu sind zwei mögliche Reaktionen denkbar: Zum einen die Umsetzung mit Organometallverbindungen, wodurch ein tertiärer Alkohol erhalten wird, zum anderen die Reduktion mit Lithiumalanat zum primären Alkohol.

Abbildung 50. Synthese von **21**.

In Anlehnung an das Oxazolinsystem von Pfaltz wurde der Ester mit Methylmagnesiumchlorid umgesetzt^[60,92]. Die Reaktion wurde in siedendem THF durchgeführt, die Reaktionszeit betrug zwei Stunden.

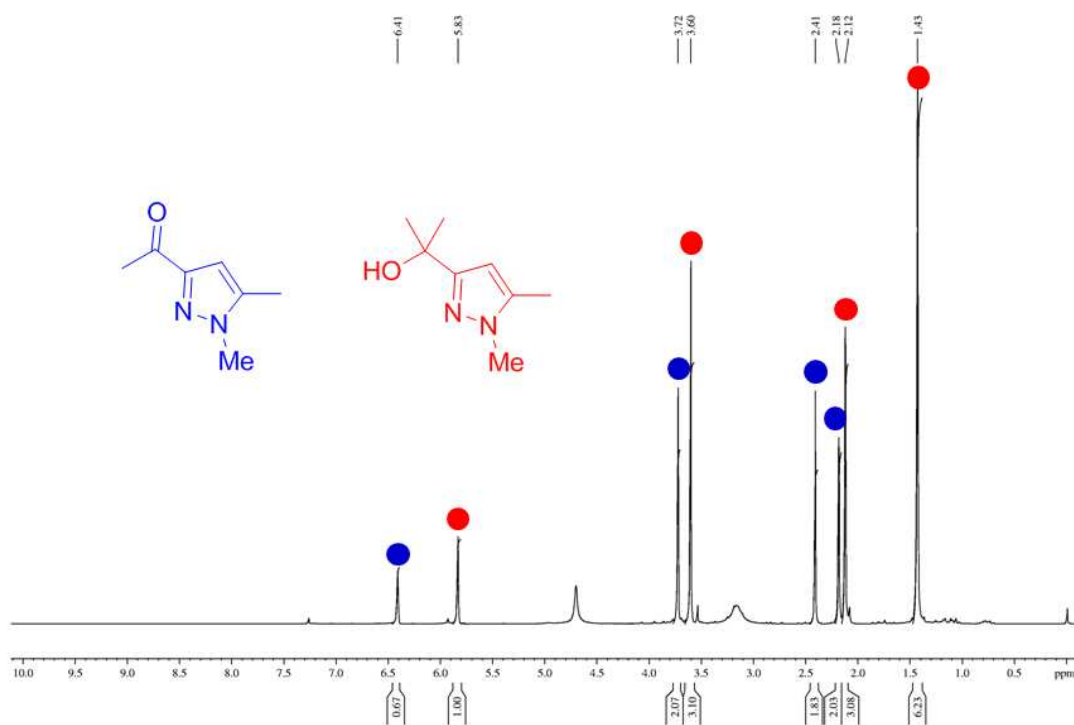


Abbildung 51. ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes in CDCl₃.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 51) des Rohproduktes zeigt, dass das Edukt zwar vollständig reagiert hat, allerdings sind, neben den Signalen des erwarteten Alkohols, Signale eines Nebenproduktes zu erkennen. Das Nebenprodukt enthält neben dem Pyrazolring noch drei unterschiedliche Methylgruppen. Aus der Lage der Signale wurde geschlossen, dass es sich bei dem Nebenprodukt um das entsprechende Methylketon handelt, welches zu ca. 40% vorlag.

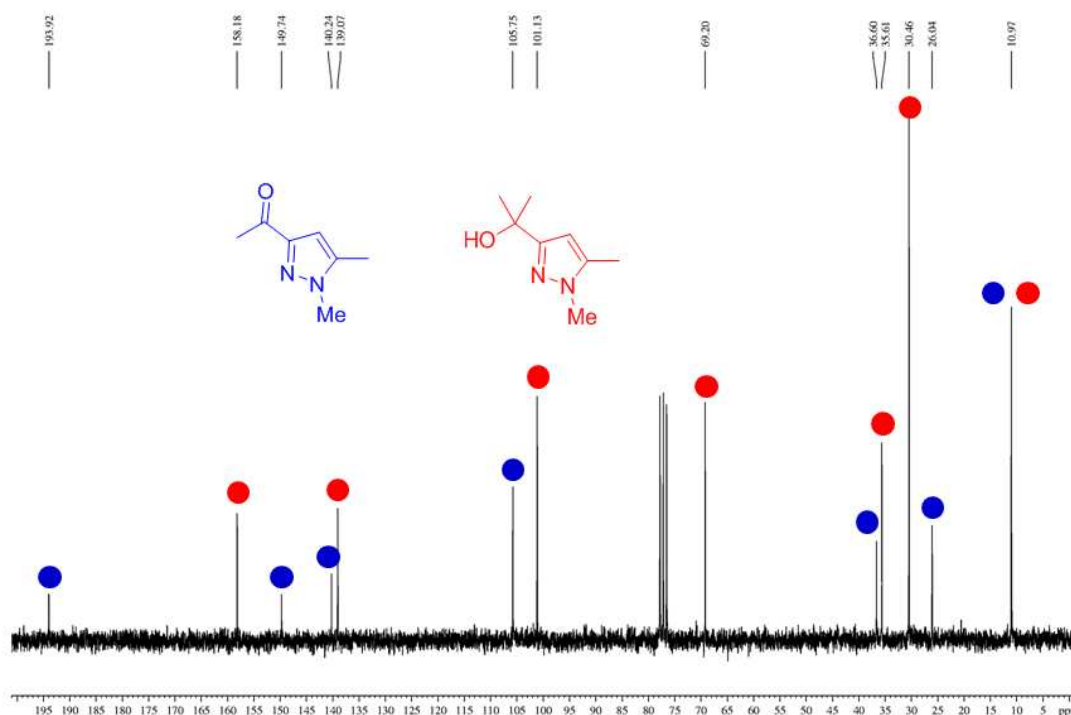


Abbildung 52. ^{13}C -NMR-Spektrum Rohproduktes in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 52) bestätigt diese Annahme, alle für das Keton zu erwartenden Signale, sind vorhanden. Besonders aussagekräftig ist das Signal des Carbonylkohlenstoffatoms bei 193.9 ppm. Durch Verlängerung der Reaktionszeit auf 18 Stunden konnte der Anteil des Ketons auf 25% reduziert werden. Da alle Versuche die beiden Verbindungen zu trennen fehlschlugen, wurde eine alternative Umsetzung mit MeLi in siedendem Ether durchgeführt. Allerdings konnte auch hier keine signifikante Verbesserung beobachtet werden. Ein vollständiger Umsatz konnte erzielt werden, indem das Rohprodukt, welches das Gemisch aus Alkohol und Keton enthielt, erneut mit dem Grignardreagenz umgesetzt wurde. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Sublimation. Der Alkohol konnte auf diese Weise in einer Ausbeute von 68% in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

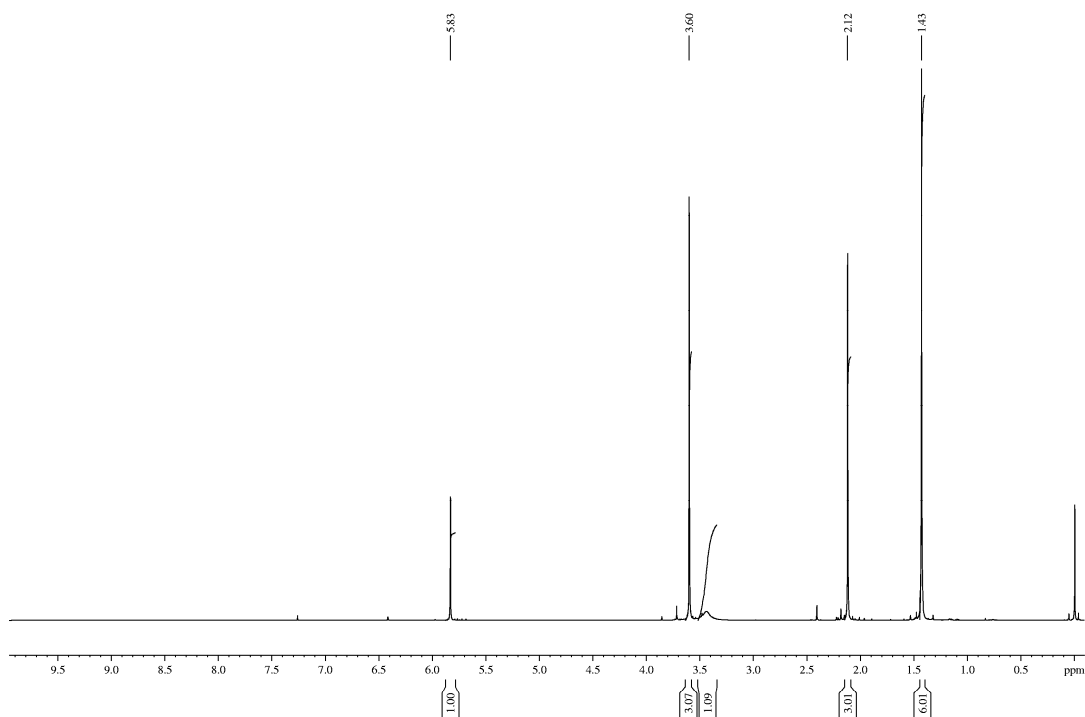


Abbildung 53. ^1H -NMR-Spektrum von **21** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 53) zeigt die zu erwartenden vier Singulets in einem Verhältnis von 1:3:3:6 für das Pyrazolproton sowie die vier Methylgruppen bei 5.83, 3.60, 2.12 und 1.43 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt insgesamt sieben Signale. Die Kristallqualität lies auch eine Röntgenstrukturanalyse zu.

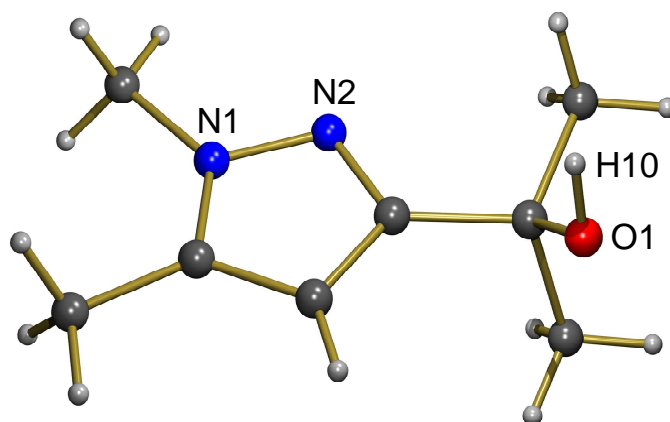


Abbildung 54. Festkörperstruktur von **21**.

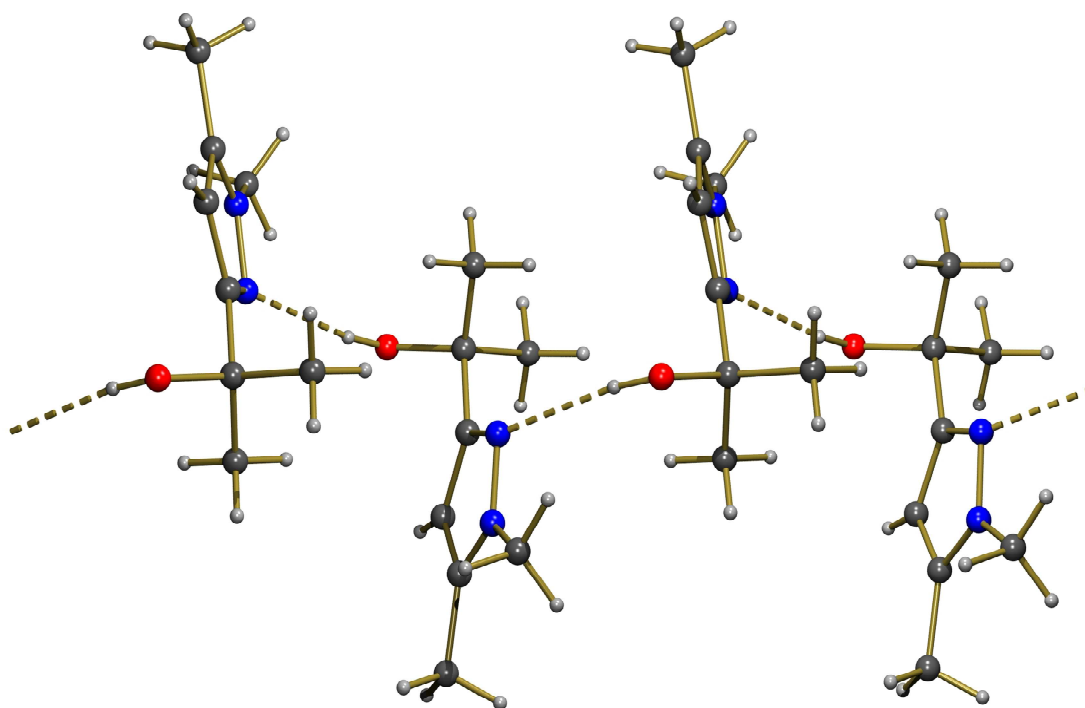


Abbildung 55. Intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt, dass es sich um das gewünschte Regioisomer handelt (Abb. 54). Desweiteren zeigt sie, dass sich im Festkörper aufgrund intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der OH-Gruppe und N2 des Pyrazolringes Ketten ausbilden (Abb. 55). Die Bindungslänge H1O-N2 beträgt 2.10 Å, der Abstand O1...N2 beträgt 2.930 Å. Dies entspricht einer Wasserstoffbindung mittlerer Stärke^[109]. Konsistent damit ist der Winkel O1-H1O-N2 mit 169.0°. Das Proton des Alkohols befindet sich nicht in der Ringebene des Pyrazols. Dadurch beobachtet man gewinkelte Wasserstoffbrückenbindungen von mittlerer Stärke. Dies dürfte auch die niedrigen Schmelz- und Sublimationstemperatur erklären. Im IR-Spektrum ist eine starke breite Bande bei 3353 cm⁻¹ zu beobachten, typisch für Alkohole welche Wasserstoffbrücken ausbilden.

3.1.9 Darstellung der (1-Methyl-5-alkyl(aryl)pyrazol-3-yl)methanolderivate (22-27)

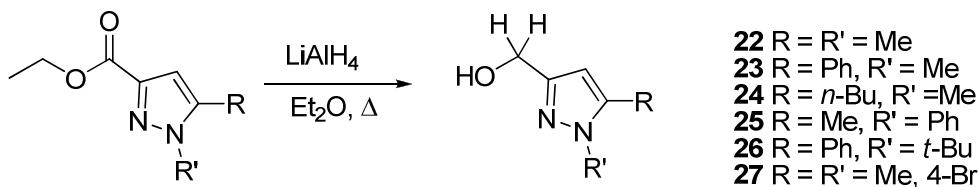


Abbildung 56. Reduktion mit Lithiumalanat.

Die einfachste Möglichkeit die Protonen in der α -Position zu entfernen ist, die Methylgruppen durch Wasserstoffatome zu ersetzen. Hierzu wird der Ester nicht mit einem Grignardreagenz umgesetzt sondern mit Lithiumalanat zum primären Alkohol reduziert. Diese Reaktion war für diesen Verbindungstyp bereits literaturbekannt^[95]. Daher wird diese Reaktion am Beispiel des Butylderivates diskutiert, da dieses Produkt bisher nicht beschrieben wurde. Die Umsetzung zum gewünschten Alkohol verlief glatt. Das Produkt konnte in sehr guter Ausbeute und Reinheit isoliert werden. Eine Reinigung des Rohproduktes war nicht nötig.

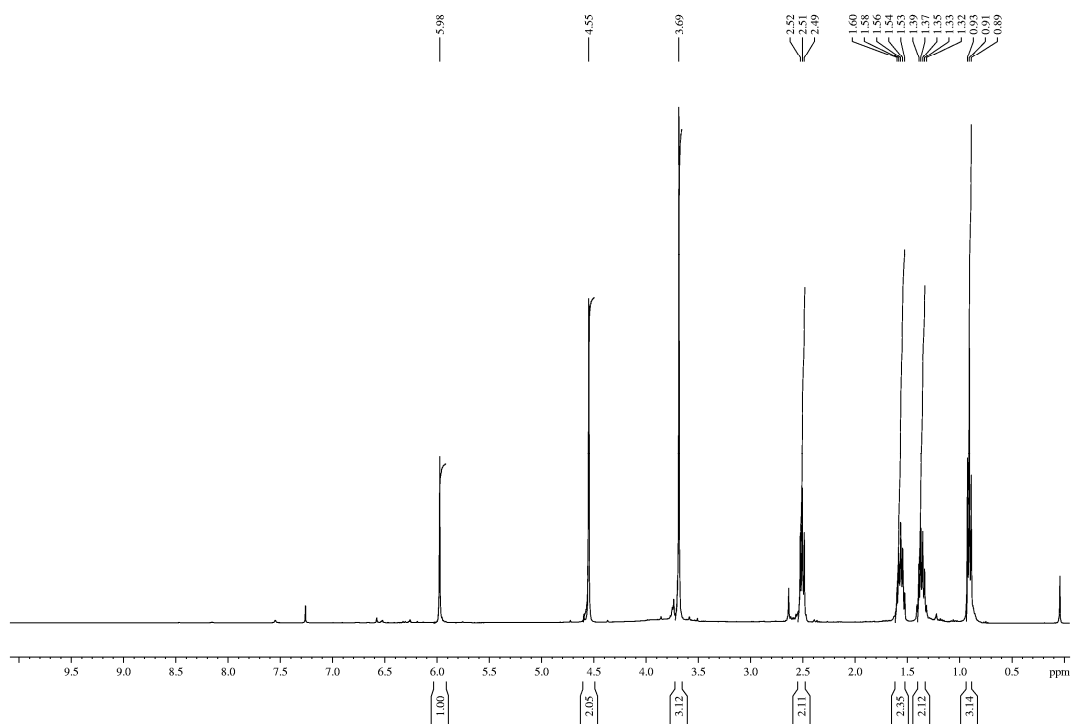


Abbildung 57. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes von **24** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 57) bestätigt die erfolgreiche Reaktion. Die Signale der Ethylgruppe des Esters sind verschwunden und bei 4.55 ppm ist nun ein Singulett zu beobachten, welches zwei Protonen entspricht und der Methylengruppe zuzuordnen ist. Außerdem sind auch die Signale des Pyrazolprotons sowie der Methyl- und der Butylgruppe zu beobachten. Alle Signale sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung zu höherem Feld verschoben. Dies dürfte auf das Fehlen der elektronenziehenden Estergruppe zurückzuführen sein. Dieser Effekt ist beim Pyrazolproton mit 0.55 ppm besonders groß. Das Signal des OH-Protons ist nicht zu erkennen. Bei stärkerer Vergrößerung ist ein breites Signal bei ca. 3.8 ppm zu erkennen, welches von der *N*-Methylgruppe überlagert wird. Eine eindeutige Zuordnung ist allerdings nicht möglich.

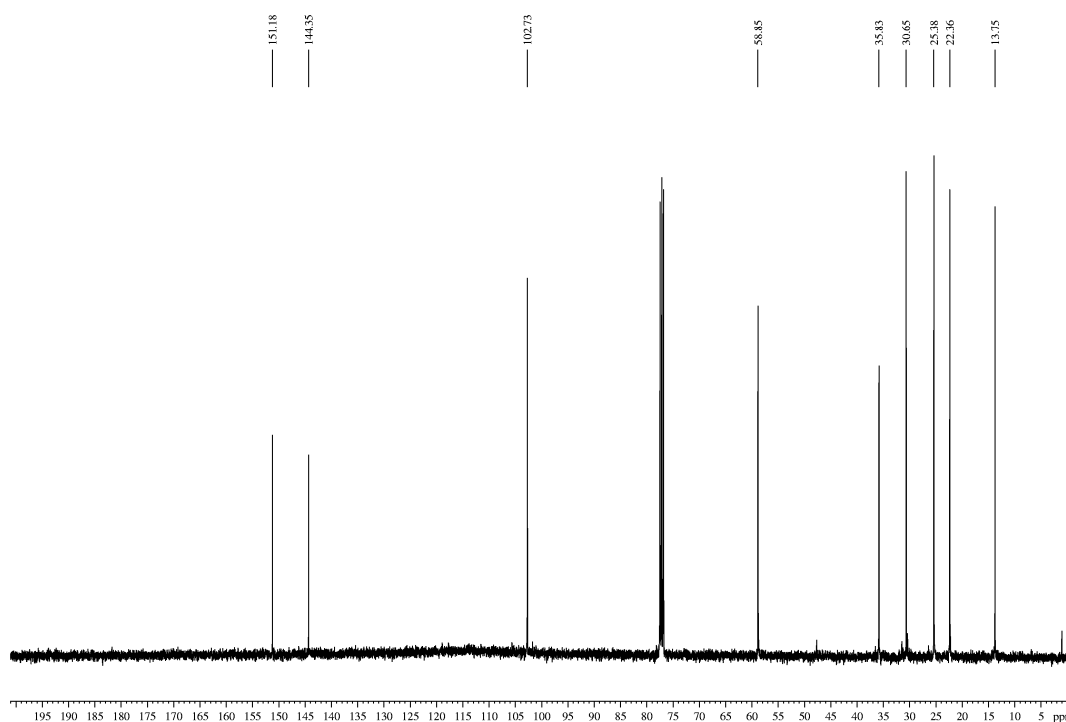


Abbildung 58. ^{13}C -NMR-Spektrum des Rohproduktes von **21** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 58) zeigt die zu erwartenden neun Signale. Die Signale des Pyrazolringes sind bei 151.2, 144.4 und 102.7 ppm zu erkennen. Im Aliphatenbereich sind fünf Signale zu sehen, welche der Methyl- bzw. Butylgruppe zugeordnet werden können. Das Kohlenstoffatom der Methylbrücke tritt bei 58.8 ppm in Resonanz. Die anderen Pyrazolylalkohole wurden analog hergestellt.

3.1.10 (*R*)-1,1'-Binaphthalin-2,2'-diol (**28**)

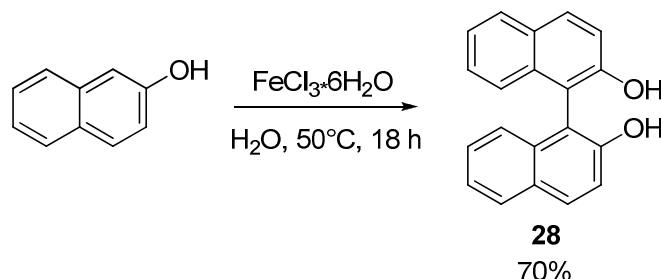
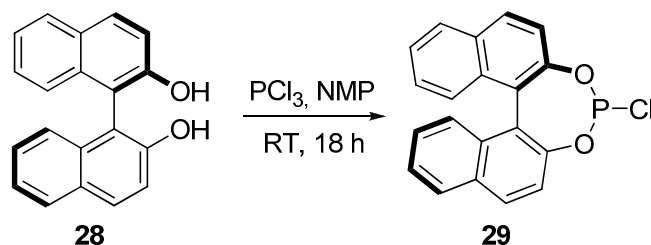


Abbildung 59. Synthese von (*R*)-BINOL.

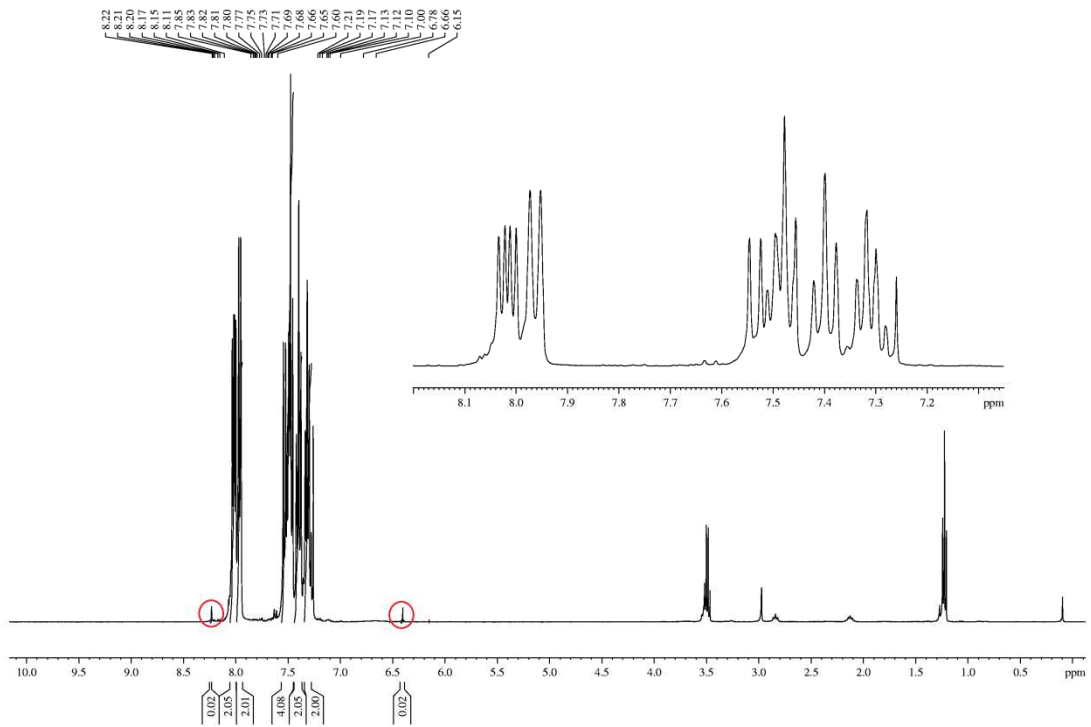
Die Synthese von (*R*)-BINOL (**R**)-**28** erfolgte nach literaturbekannten Vorschriften. Die zweistufige Synthese liefert das enantiomerenreine Diol in guten Ausbeuten. Im ersten Schritt wurde racemisches Binaphthol **28** ausgehend von 2-Naphthol dargestellt^[110]. Hierbei handelt es sich um eine radikalische Kupplungsreaktion mit Eisen(III)-chlorid in Wasser. Das Produkt kann bei einer Ansatzgröße von 40 g in einer Ausbeute von ca. 70% erhalten werden.

Für die Trennung der Enantiomere wurden in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben^[111-115]. Im Arbeitskreis wurde von C. May die Trennung nach Cai etabliert^[116], da hier beide Enantiomere in hoher chemischer Ausbeute und optischer Reinheit erhalten werden können. Als chirales Auxiliar wird hierbei NBCC verwendet. Lediglich der hohe Preis des NBCC's stellt einen Nachteil dar. Allerdings kann dieses einfach in einer Stufe in großen Mengen und guter Ausbeute aus dem preisgünstigeren Cinchonidin hergestellt werden. Zudem werden nur 0.55 Äquivalente des Hilfsreagenzes benötigt und dieses kann zu ca. 80 % zurückgewonnen werden. Mit dieser Methode können bis zu 30 g racemisches BINOL eingesetzt werden, wodurch man jeweils ca. 12.5 g (**R**)-**28** bzw. (**S**)-**28** mit einem *ee*-Wert $\geq 99\%$ erhält.

3.1.114-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (29)Abbildung 60. Synthese des Chlorphosphits **29**.

Zur Darstellung des Phosphit-Liganden wird zunächst (**R**)-**28** mit Phosphortrichlorid zum entsprechenden Chlorphosphit umgesetzt. Auch für diese Reaktion wurden in der Literatur zahlreiche Verfahren beschrieben. Das einfachste stellt die von Cramer beschriebene Methode dar^[117]. Das Diol wird in einem Überschuss an PCl₃ unter Zusatz katalytischer Mengen NMP refluxiert. Allerdings wurde bei der Verwendung dieses Verfahrens im Rahmen dieser Arbeit nicht unerhebliche Mengen des durch Hydrolyse entstandenen 3,5-Dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin 4-oxid **29a** als Nebenprodukt erhalten. Dies ist vermutlich auf Wasserrückstände im Binaphthol zurückzuführen, welche nicht beseitigt werden konnten. Das Problem kann umgangen werden, indem die Reaktion bei RT durchgeführt wird, wodurch sich aber die Reaktionsdauer verlängert. Um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten wurde daher über Nacht gerührt. Das Produkt kann in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Das ³¹P-NMR-Spektrum (Abb. 61) bestätigt die erfolgreiche Reaktion. Es ist ein Singulett bei 178.6 ppm in Übereinstimmung mit der Literatur zu erkennen^[118]. Ein weiteres Signal bei 13.7 ppm ist dem Hydrolyseprodukt **29a** zuzuordnen, dessen Auftreten nicht vollständig vermieden werden konnte. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass die NMR-Spektren nicht in getrockneten Lösungsmitteln vermessen wurden und das Produkt sehr hydrolyseempfindlich ist.

Abbildung 61. ^{31}P -NMR-Spektrum des Chlorphosphits **29** in CDCl_3 .Abbildung 62. ^1H -NMR-Spektrum des Chlorphosphits **29** in CDCl_3 .

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 62) sind im Aromatenbereich Signale der zwölf Protonen des Binaphthylrückgrats zu erkennen. Die beiden markierten kleinen Signale sind dem P-H Proton des Hydrolyseproduktes zuzuordnen. Dieses Signal ist zu einem Dublett mit einer sehr großen P,H -Kopplungskonstante (731.2 Hz) aufgespalten. Die Integration dieses Signals ergibt einen Anteil des Hydrolyseproduktes von 3-4%, welcher die weitere Reaktion nicht beeinträchtigen sollte.

Aufgrund der Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Zwischenstufe wurde diese im Folgenden nach der Darstellung sofort ohne Charakterisierung weiter umgesetzt, wobei ein vollständiger Umsatz angenommen wurde.

3.1.12 (4-(2-(1-Methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (30)

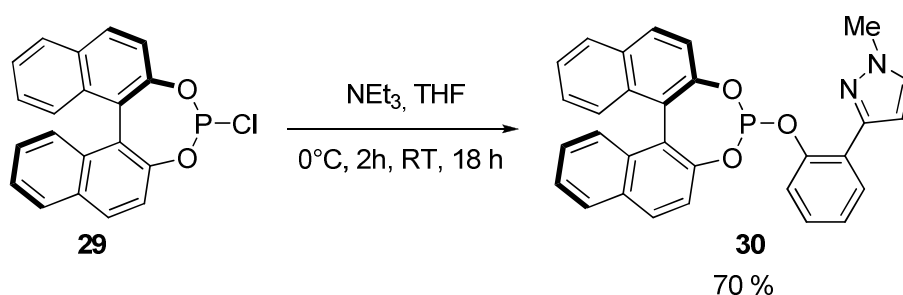


Abbildung 63. Synthese von Verbindung **30**.

Für die Darstellung von Phosphiten aus dem entsprechenden Chlorphosphit sind ebenfalls verschiedene Reaktionsbedingungen in der Literatur beschrieben^[26,29,55,118]. Als einfachste Möglichkeit wurde die Umsetzung des Chlorphosphits **29** mit dem Hydroxyphenylpyrazol in THF bei Raumtemperatur getestet. Als Base zur Neutralisation des entstehenden Chlorwasserstoffs wurde Triethylamin eingesetzt. Das Phosphit **30** konnte auf diesem Weg in guter Ausbeute und Reinheit erhalten werden. Als Verunreinigungen waren zum einen das Hydrolyseprodukt **29a** sowie Triethylammoniumchlorid enthalten. Durch Waschen mit Diethylether konnte das Hydrolyseprodukt nahezu vollständig entfernt werden. Allerdings ist das Produkt ebenfalls begrenzt in Ether löslich, wodurch sich die Ausbeute verringert. Außerdem kann das Triethylammoniumchlorid auf diesem Weg nicht entfernt werden. Dies

konnte aber durch Waschen mit Acetonitril erreicht werden, da der Ligand in diesem Lösungsmittel nahezu unlöslich ist. Auf diese Weise erhält man den Liganden in guter Reinheit, in einer Ausbeute von 70% als beigefarbenen Feststoff.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 64) zeigt ein Singulett bei 144.8 ppm, woraus geschlossen werden kann, dass die Reaktion erfolgreich war. Das Signal liegt in einem typischen Bereich für Phosphite von BINOL^[26,29,118]. Weiterhin sind noch Spuren des Hydrolyseproduktes zu erkennen.

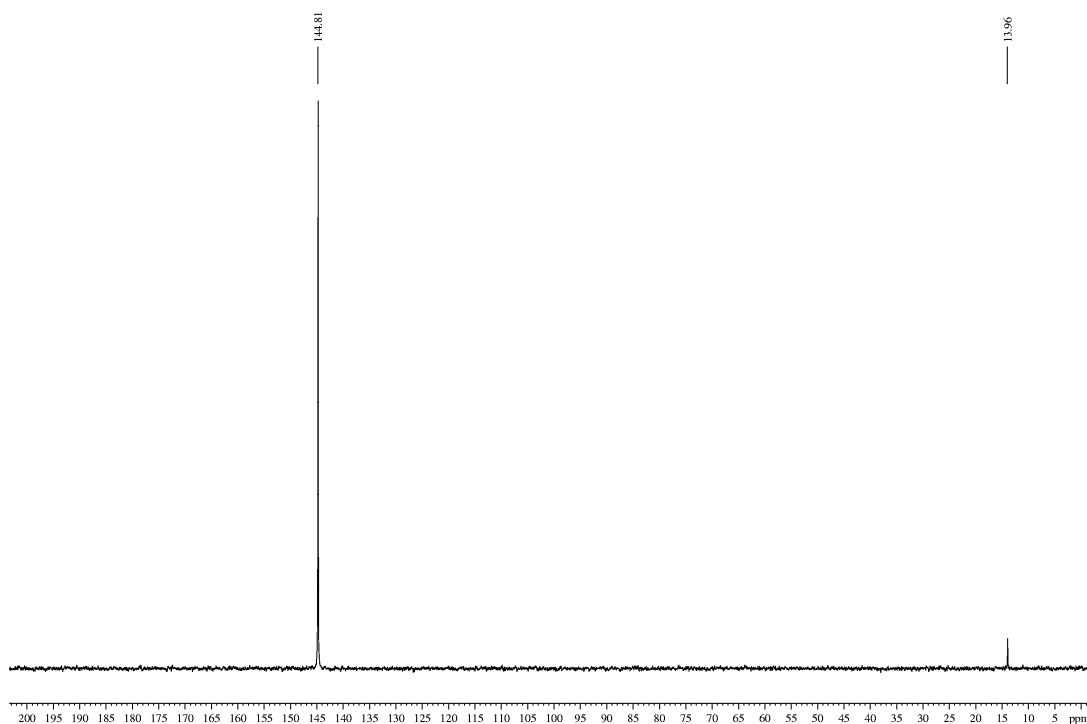
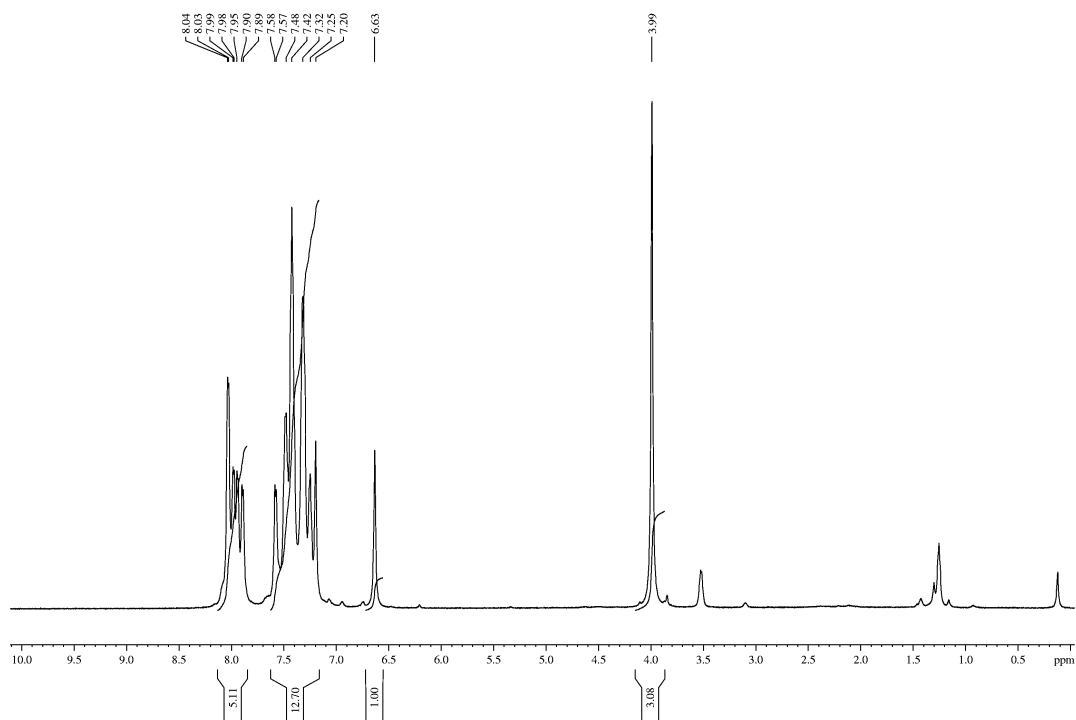
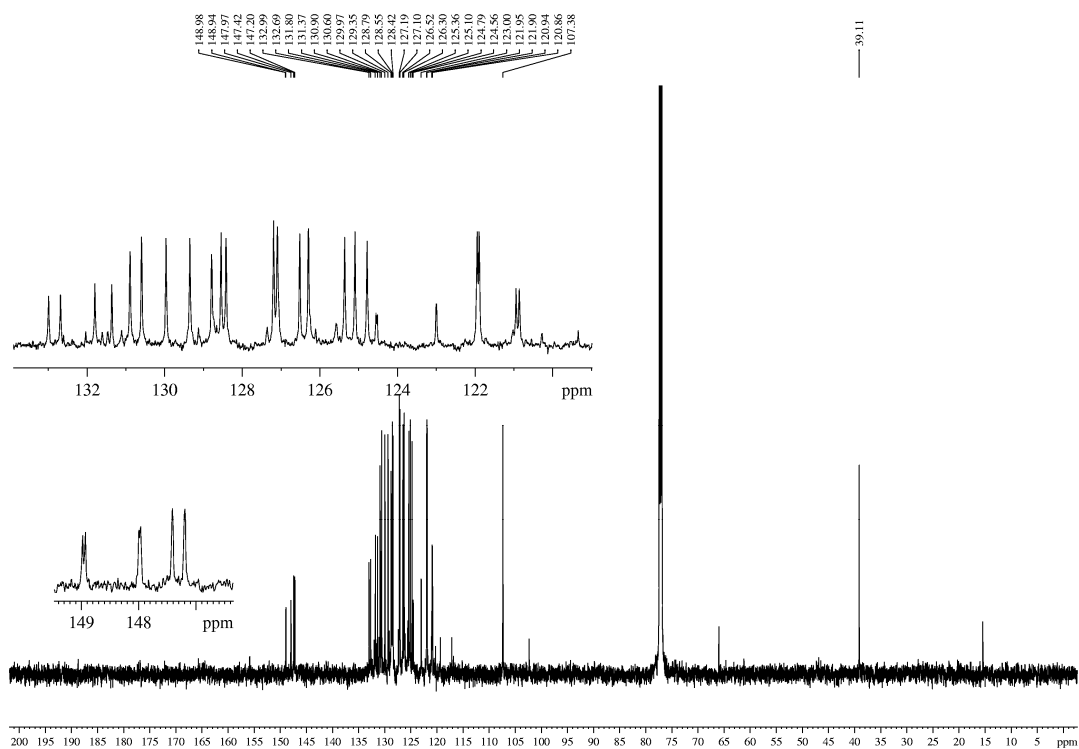


Abbildung 64. ^{31}P -NMR-Spektrum von **30** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 65) zeigt ein Singulett bei 3.99 ppm, welches den Protonen der *N*-Methylgruppe zuzuordnen ist. Das Pyrazolproton in Position 4 tritt bei 6.63 ppm in Resonanz. Für beide Signale ist nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung gegenüber **3** zu beobachten. Im Aromatenbereich ist keine Zuordnung der Signale möglich, da diese sich wegen der hohen Anzahl an Protonen stark überlagern. Es ist lediglich eine Separierung in zwei Multipletts möglich. Eines im Bereich 7.16-7.62 ppm mit zwölf Protonen und eines bei 7.85-8.08 ppm mit fünf Protonen. Dies entspricht insgesamt 18 aromatischen Protonen, zwölf des Binaphthylrückgrats, vier der Phenoleinheit sowie die beiden Pyrazolprotonen.

Abbildung 65. ^1H -NMR-Spektrum von **30** in CDCl_3 .Abbildung 66. ^{13}C -NMR-Spektrum von **30** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 66) zeigt alle zu erwartenden Signale. Das Signal der *N*-Methylgruppe ist bei 39.0 ppm zu beobachten. Das Kohlenstoffatom in Position 4 des Pyrazolringes tritt bei 107.3 ppm in Resonanz und ist somit gegenüber der Ausgangsverbindung um 5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Bei 148.9 und 148.0 ppm sind zwei Signale zu beobachten, welche durch die $^2J_{\text{P,C}}$ Kopplung zu Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 6.9 bzw. 4.2 Hz aufgespalten sind. Aus diesem Grund sind diese Signale C1 des Phenolringes bzw. C2 (C2') des Binaphthylsystem zuzuordnen. Die beiden Singulets bei 147.4 und 147.2 ppm sind dem verbleibenden ipso-Kohlenstoffatom und C3 des Pyrazolringes zuzuordnen. Es sind 24 weitere Signale im aromatischen Bereich zu erkennen, wobei hier keine Zuordnung möglich ist. Die hohe Anzahl an Signalen ist darauf zurückzuführen, dass die Kohlenstoffatome der beiden Naphthylringe nicht mehr äquivalent sind, sondern für jedes ein separates Signal zu beobachten ist. Dies ist damit zu begründen, dass durch das Phosphoratom die C_2 -Symmetrie des BINOLs verloren geht. Das Phosphorzentrum weist mit zwei Naphtholsauerstoffatomen, einem Phenolsauerstoffatom und dem freien Elektronenpaar eine sp^3 -Hybridisierung auf. Dadurch kommt es zur Symmetrierniedrigung, da nun keine C_2 -Achse mehr vorhanden ist. Dieses Phänomen wurde bereits bei ähnlichen Verbindungen beobachtet^[26,29,118].

3.1.13 (4-(2-(1-Benzylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (31)

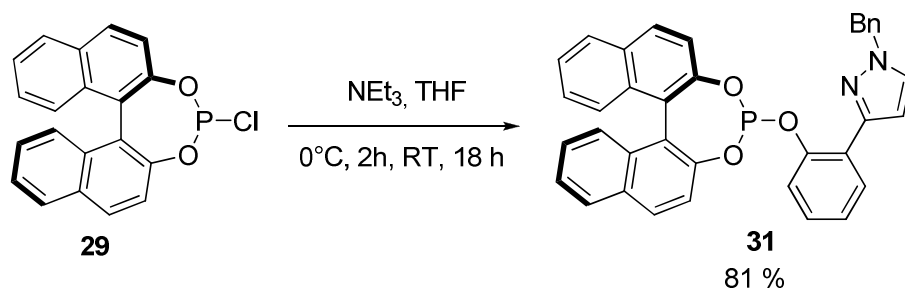
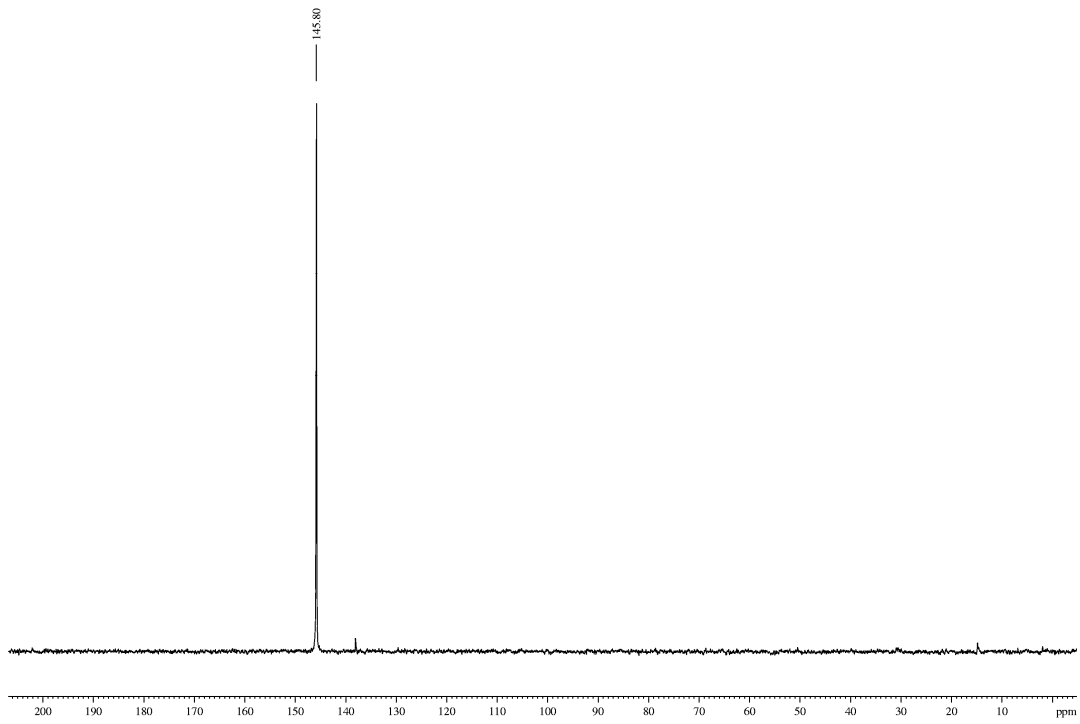
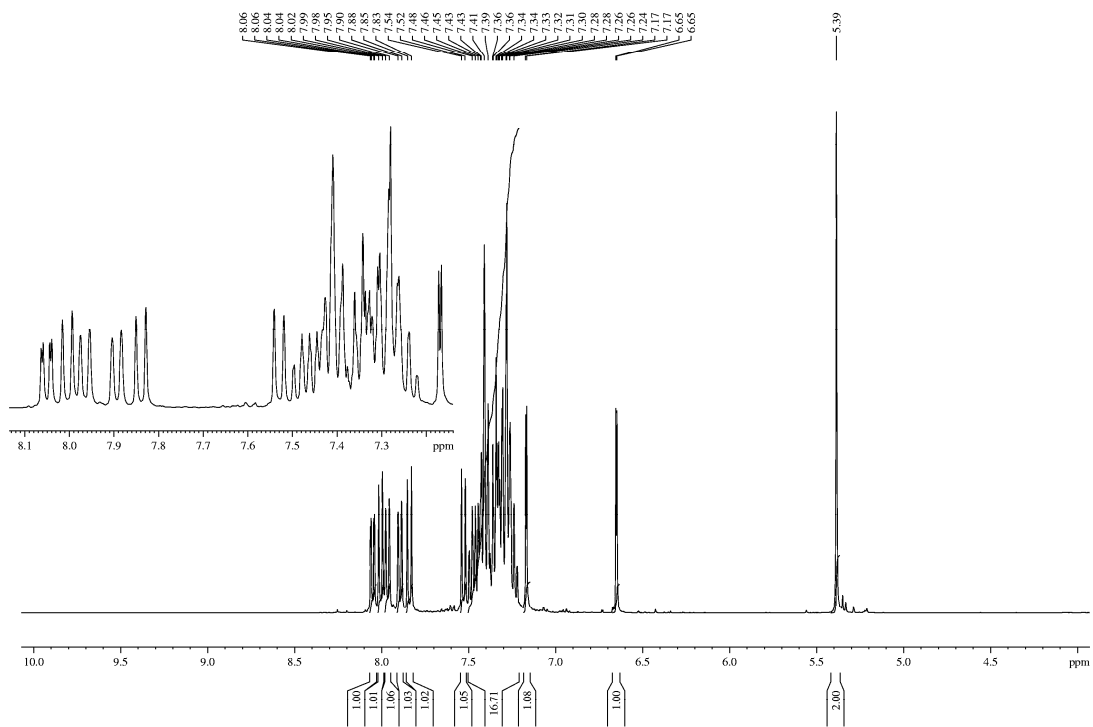


Abbildung 67. Synthese von Verbindung 8.

Eine analoge Umsetzung mit dem Benzylderivat **4** ergab das entsprechende Phosphit **31** als farblosen Feststoff in 78 % Ausbeute.

Abbildung 68. ^{31}P -NMR-Spektrum von **31** in CDCl_3 .Abbildung 69. ^1H -NMR-Spektrum von **8** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 68) bestätigt die erfolgreiche Reaktion. Es ist ein Singulett bei 145.8 ppm zu beobachten. Der Substituent am Pyrazolstickstoffatom hat somit kaum einen Einfluss auf die Lage des Phosphorsignals. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 69) zeigt ein Singulett bei 5.39 ppm, welches den Methylenprotonen der Benzylgruppe zuzuordnen ist. Hier ist eine leichte Tieffeldverschiebung gegenüber der Ausgangsverbindung zu erkennen. Die beiden Protonen des Pyrazolringes treten als Dubletts bei 6.65 und 7.17 ppm mit einer Kopplungskonstante von 2.3 Hz in Resonanz. Für beide Signale ist eine Verschiebung zu höherem Feld zu beobachten. Wobei diese beim Proton in Position 5 mit 0.26 ppm deutlich größer ist als beim Proton in der 4 Position mit 0.06 ppm. Im Bereich zwischen 7.8-8.3 ppm sind vier Dubletts und ein dublettiertes Dublett zu finden. Weiterhin beobachtet man ein Dublett bei 7.53 ppm. Die restlichen 15 aromatischen Protonen fallen alle zu einem Multiplett im Bereich von 7.20-7.55 zusammen, wodurch eine Zuordnung der Signale nicht möglich ist.

3.1.14 Synthese von (4(2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl))propyloxy)-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (**19**)

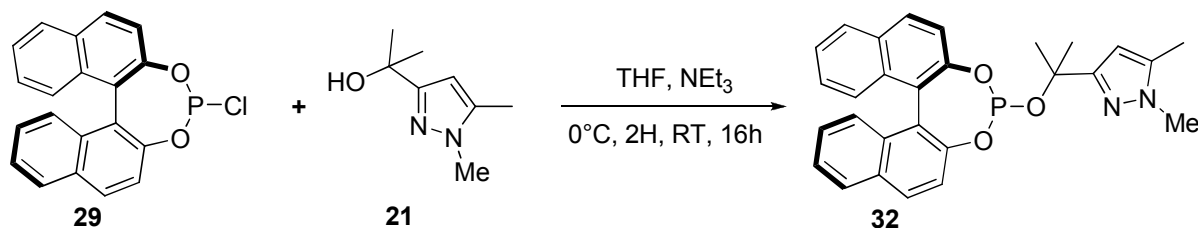


Abbildung 70. Darstellung von **32**.

Bei der analogen Umsetzung von **21** mit **29** nach der zuvor beschriebenen Methode in THF bei Raumtemperatur konnte ein farbloser Feststoff in guter Ausbeute isoliert werden.

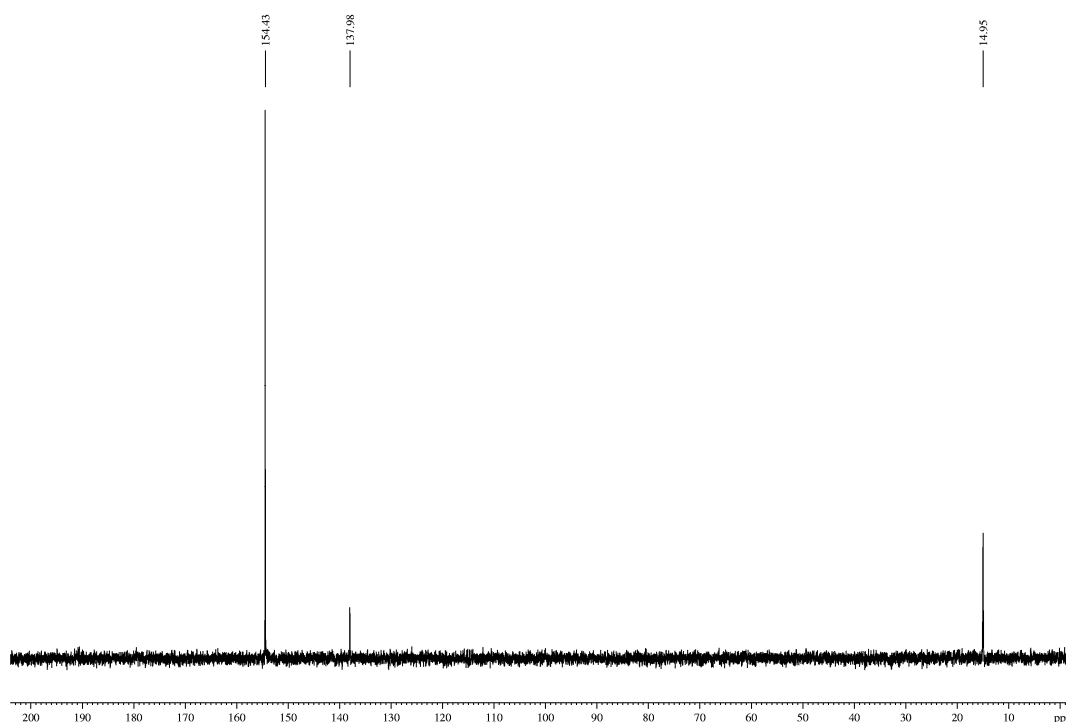


Abbildung 71. ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes von **32** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR (Abb. 71) zeigt ein Singulet bei 154.4 ppm, welches dem Produkt zugeordnet werden kann. Außerdem beobachtet man bei 138.0 ppm ein Signal eines unbekanntes Nebenproduktes und bei 15.0 ppm das Signal des Hydrolyseproduktes. Das ^1H -NMR Spektrum (Abb. 72) zeigt Signale die dem gewünschten Produkt zugeordnet werden können. Man erkennt das Singulet des Pyrazolprotons bei 6.18 ppm, sowie die Singulets der beiden Methylgruppen am Pyrazolring bei 3.82 und 2.31 ppm. Außerdem werden bei 1.93 und 1.86 ppm Singulets beobachtet, welche den beiden Methylgruppen der Isopropylideneinheit zuzuordnen sind. Die Tatsache, dass man nun für diese Protonen zwei getrennte Signale beobachtet, bestätigt auch die erfolgreiche Reaktion. Denn im Edukt ergeben die beiden Methylgruppen nur ein Signal, während sie im Phosphit durch das chirale Binaphthylrückgrat diastereotop sind und zwei Signale ergeben. Neben diesen Signalen werden jedoch noch weitere Peaks gefunden, welche dem in Abbildung 73 gezeigten Alken zugeordnet werden konnten.

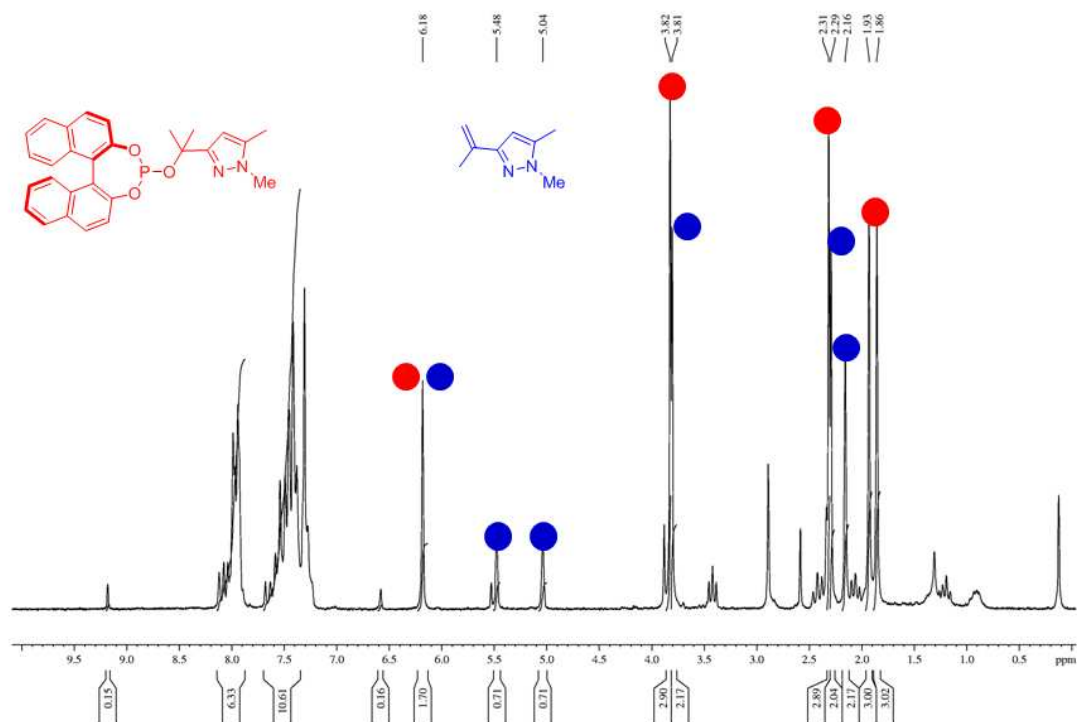


Abbildung 72. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes von **19** in CDCl_3 .

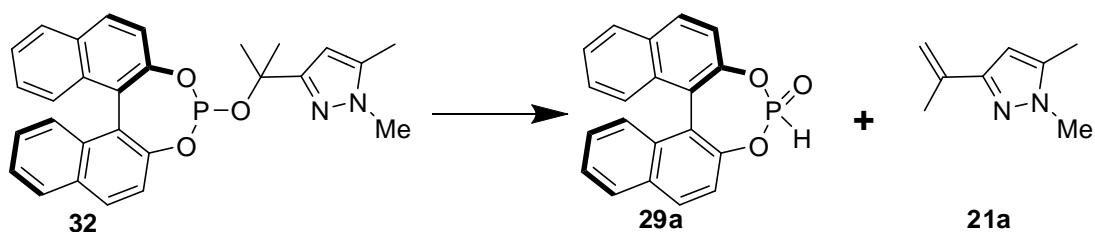


Abbildung 73. Bildung des Nebenproduktes.

Dieses entsteht durch Eliminierung, da mit dem Phosphorsubstituent eine gute Abgangsgruppe vorhanden ist. Das Produkt ist durch die Konjugation der Doppelbindung mit dem aromatischen Ring begünstigt, da bei den Oxazolinderivaten von Pfaltz eine solche Reaktion nicht beschrieben wurde^[60,92]. Als zweite Komponente erhält man **29a**, das durch die Bildung der P=O -Doppelbindung ebenfalls energetisch begünstigt ist. Aus diesem Ergebnis muss geschlossen werden, dass die Methylgruppen in **21** durch einen Substituenten ohne $\alpha\text{-H}$ ersetzt werden müssen, da dann keine Eliminierung mehr möglich ist.

3.1.15 Synthese von (4-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)methoxy)-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (33)

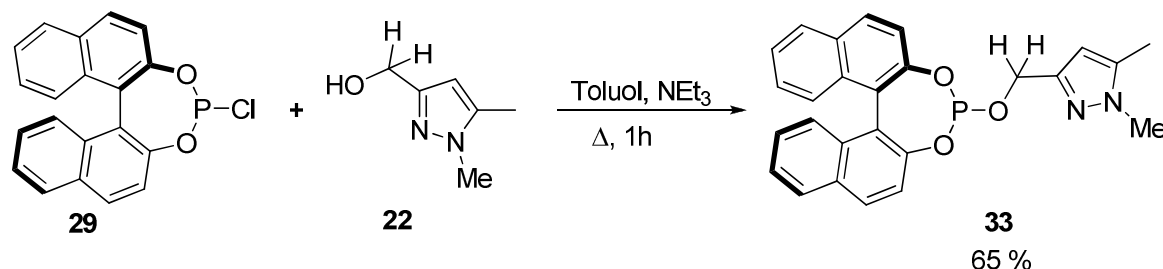


Abbildung 74. Darstellung von 33.

Die Umsetzung des Alkohols analog zu den Phenolderivaten lieferte zwar das gewünschte Phosphit, jedoch war die Bildung mehrerer unbekannter Nebenprodukte zu beobachten. Daher wurde der Zielligand in Anlehnung an eine alternative Literaturvorschrift synthetisiert^[62,63]. Hierzu wurde das Chlorphosphit mit Triethylamin in Toluol vorgelegt, unter Eisbadkühlung der Alkohol in Toluol zugegeben und anschließend für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Hierbei ist auf das Einhalten der Reaktionszeit, sowie auf kräftiges Rühren zu achten, da ansonsten ein unbekanntes Nebenprodukt gebildet wird. Dieses ist im ³¹P-NMR-Spektrum bei 136.8 ppm zu beobachten. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich ebenfalls um ein Phosphit handelt, jedoch konnte dem Signal kein Strukturvorschlag zugeordnet werden. Durch Extraktion mit Diethylether konnte der Ligand in einer für die Komplexbildung ausreichenden Reinheit erhalten werden. Die weitere Reinigung erfolgte mittels Flash-Chromatographie über Kieselgel mit Diethylether als Eluent. Auf diese Weise kann der Ligand rein, lediglich mit einem halben Äquivalent Ether, erhalten werden. Allerdings verringert sich hierdurch die Haltbarkeit des Liganden, da er durch die Feuchtigkeit aus dem Kieselgel langsam hydrolysiert. Daher muss der Ligand innerhalb einer Woche aufgebraucht werden. Jedoch überwiegen die Vorteile der höheren Reinheit diesen Nachteil. Der Ligand konnte auf diese Weise als farbloser Feststoff in einer Ausbeute von 65% erhalten werden.

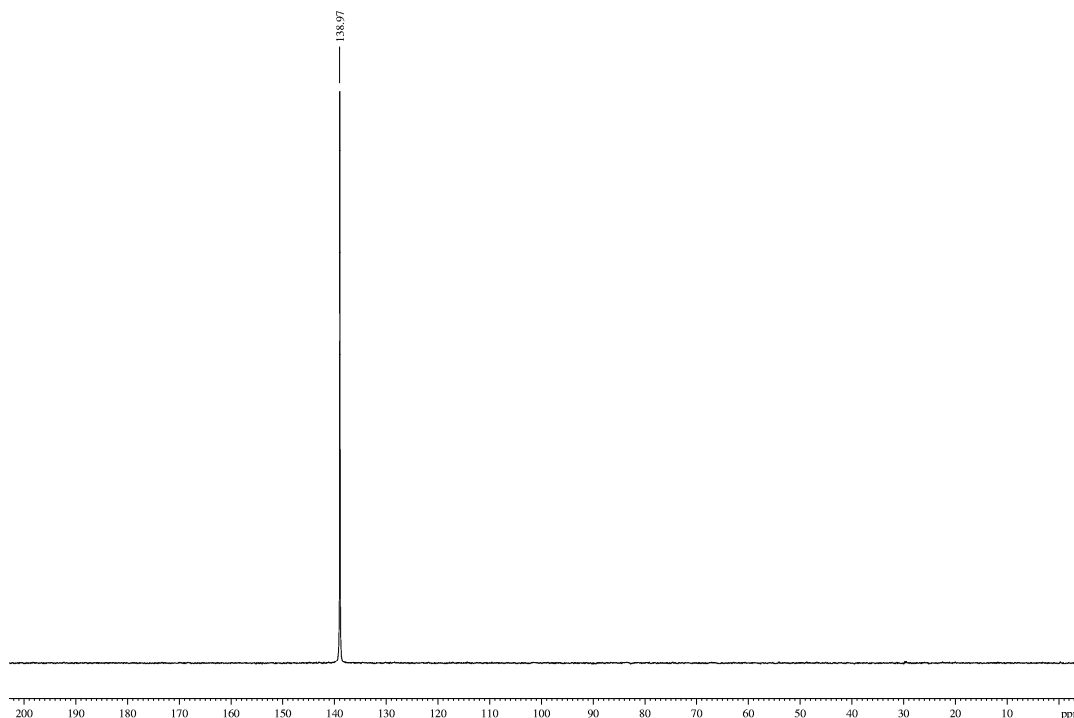


Abbildung 75. ^{31}P -NMR-Spektrum von **33** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 75) zeigt ein Signal bei 139.0 ppm welches ein typischer Wert für Verbindungen dieser Art ist^[63,118]. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 76) zeigt ebenfalls eine leichte Verschiebung der Signale des Pyrazolsystems. Das Pyrazolproton ist bei 6.04 ppm zu erkennen, die beiden Methylgruppen bei 3.72 und 2.23 ppm. Alle drei Signale sind im Vergleich zur Ausgangsverbindung leicht zu tieferem Feld verschoben. Die Protonen der Methylengruppe sind aufgrund des chiralen Ligandenrückgrats nun diastereotop und werden daher als zwei getrennte Signale beobachtet. Sie treten bei 4.94 und 4.68 ppm als dublettierte Dubletts in Resonanz. Die größere Kopplungskonstante von 12.2 Hz ist der $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplung der beiden Methylenprotonen zuzuordnen, die kleinere mit Werten von 8.0 bzw. 7.3 Hz den $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplungen. Die unterschiedliche Größe dieser Kopplungskonstanten ist vermutlich auf den unterschiedlichen Winkel P-O-C-H der beiden Protonen zurückzuführen. Im Aromatenbereich sind Signale für zwölf Protonen des Binaphthylfragments zu finden.

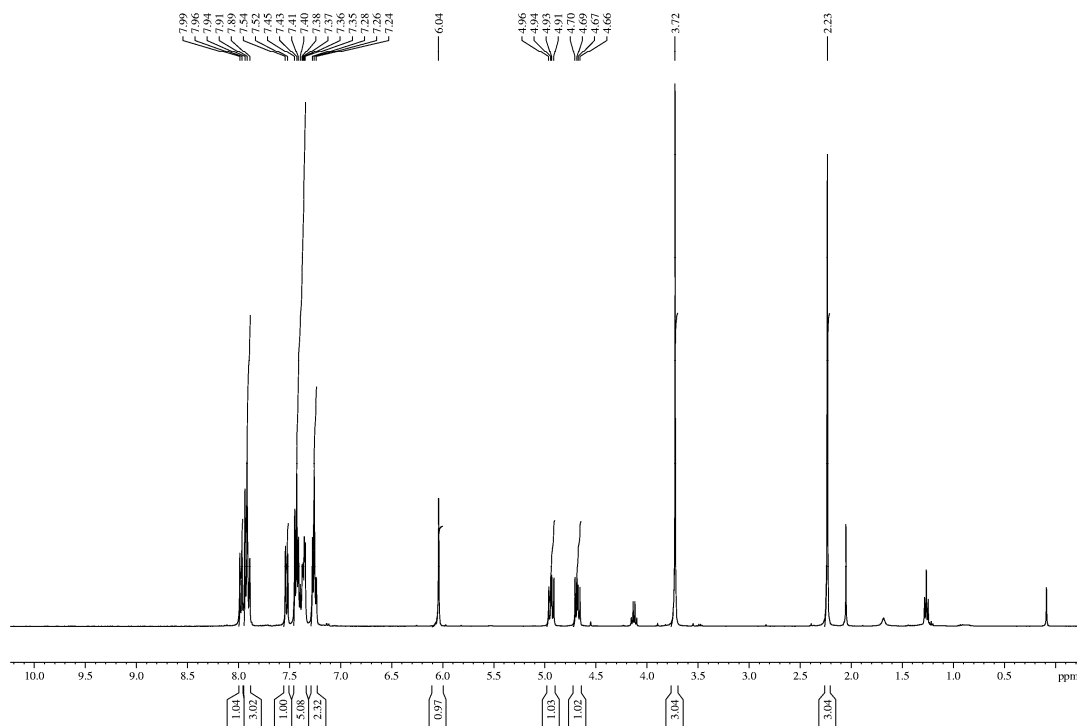


Abbildung 76. ^1H -NMR-Spektrum von **33** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 77) zeigt im aliphatischen Bereich drei Signale bei 11.3, 36.1 und 60.9 ppm, welche den Methylgruppen des Pyrazols sowie dem Methylenkohlenstoffatom zuzuordnen sind. Letzteres spaltet aufgrund der $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung zu einem Dublett mit einer Kopplungskonstanten von 4.8 Hz auf. Bei allen drei Signalen ist lediglich eine insignifikante Tieffeldverschiebung gegenüber dem Pyrazolylalkohol zu erkennen. Das Kohlenstoffatom in Position vier des Pyrazolringes tritt bei 105.0 ppm in Resonanz. Hier ist eine Verschiebung zu höherem Feld von 2.7 ppm zu beobachten. Die Kohlenstoffatome in Position 3 und 5 des Pyrazols treten bei 147.7 und 139.6 ppm in Resonanz, wobei sich für C3 aufgrund der $^3J_{\text{P,H}}$ -Kopplung ein verbreitertes Signal beobachten lässt. Die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome der Naphtholeinheiten treten als Dubletts bei 149.0 und 147.4 ppm mit Kopplungskonstanten von 5.1 und 4.0 Hz in Resonanz. Im aromatischen Bereich sind weitere 18 Signale für das Binaphthylgerüst zu erkennen. Hier ist keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

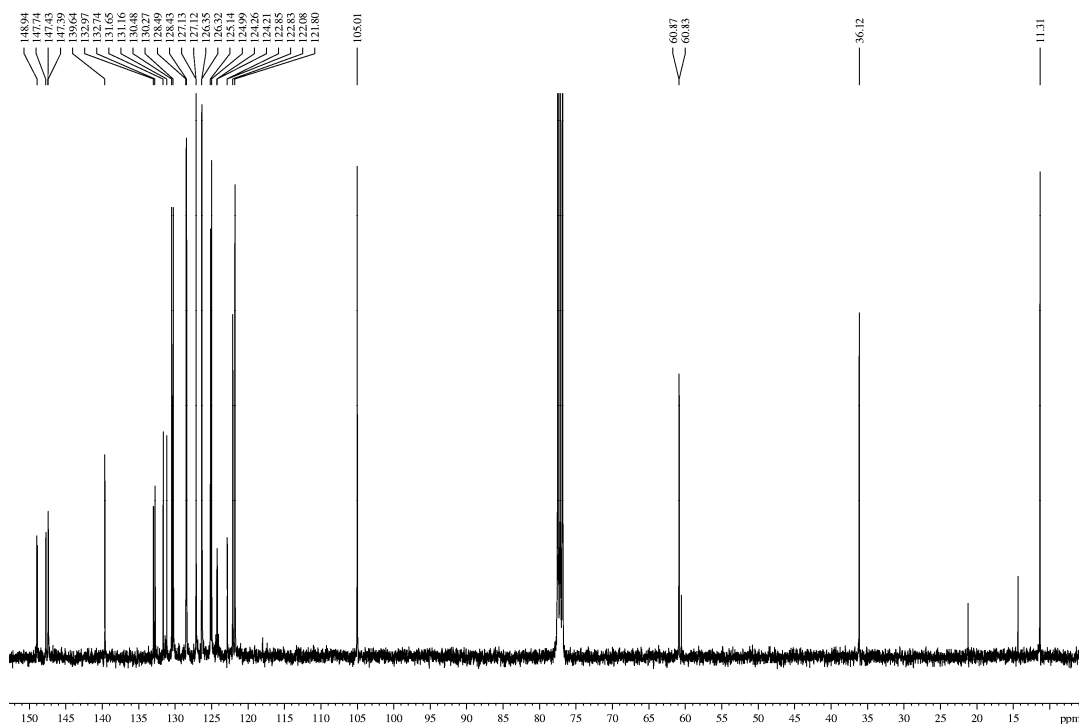


Abbildung 77. ^{13}C -NMR-Spektrum von **33** in CDCl_3 .

Mit der gleichen Vorgehensweise konnten mit den anderen zuvor diskutierten Pyrazolylalkohole die entsprechenden Phosphite dargestellt werden. Die erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Pyrazol	Phosphit	Ausbeute
22	33	65%
24	34	87%
25	35	84%
26	36	73%

Tabelle 4 Ausbeuten der Phosphitliganden.

3.1.16 Darstellung der 3-(2-Bromphenyl)pyrazolderivate

Eine weitere Möglichkeit den Donorcharakter und die Ringgröße des Metallacyclus zu verändern, ist der Einsatz eines Phosphonits anstelle des Phosphits. Zur Herstellung eines pyrazolhaltigen Phosphonits wurden 1-Alkyl-3(2-bromphenyl)pyrazole bzw. 1-Aryl-3(2-bromphenyl)pyrazole benötigt. Die alkyl substituierten Verbindungen wurden analog zu den 1-Alkyl-3(2-hydroxyphenyl)pyrazolen synthetisiert.

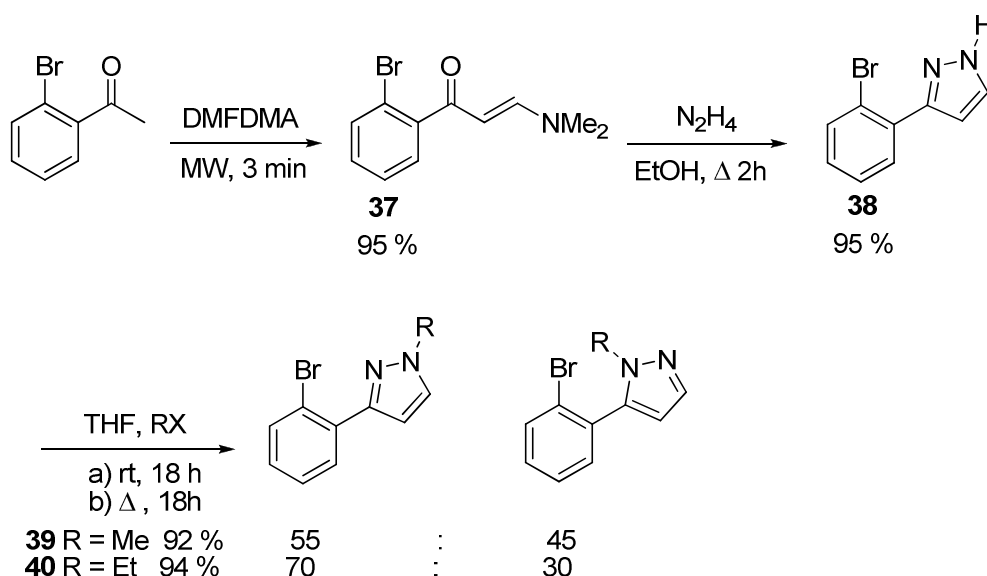


Abbildung 78. Synthesepfad der 1-Alkyl-3(2-bromphenyl)pyrazole.

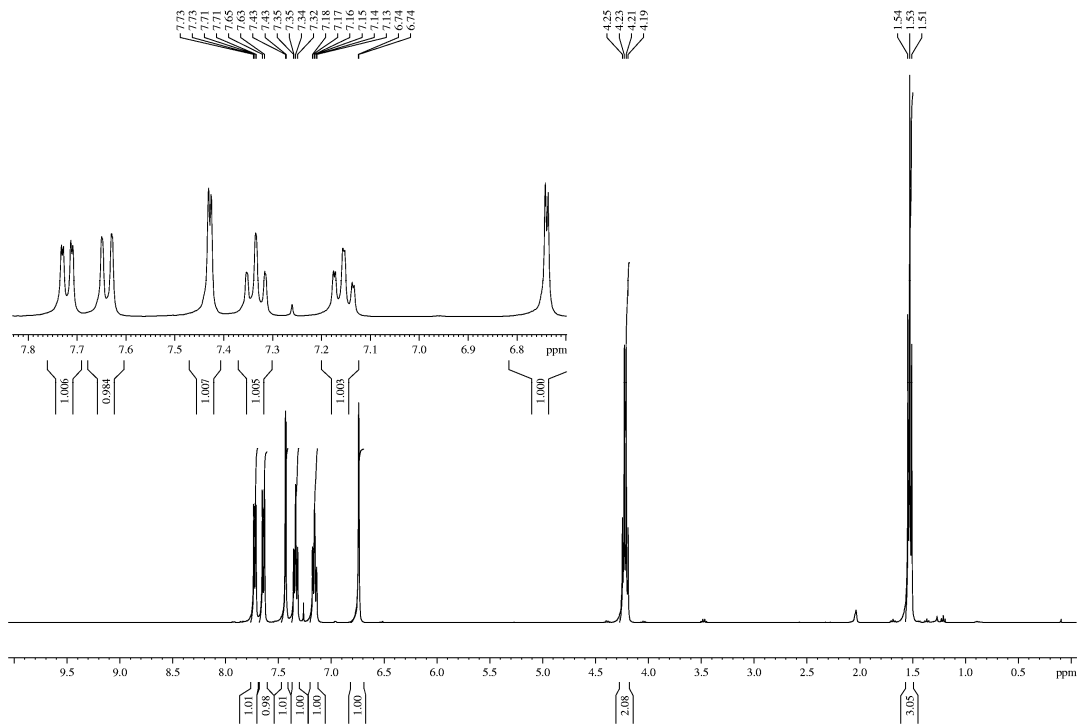
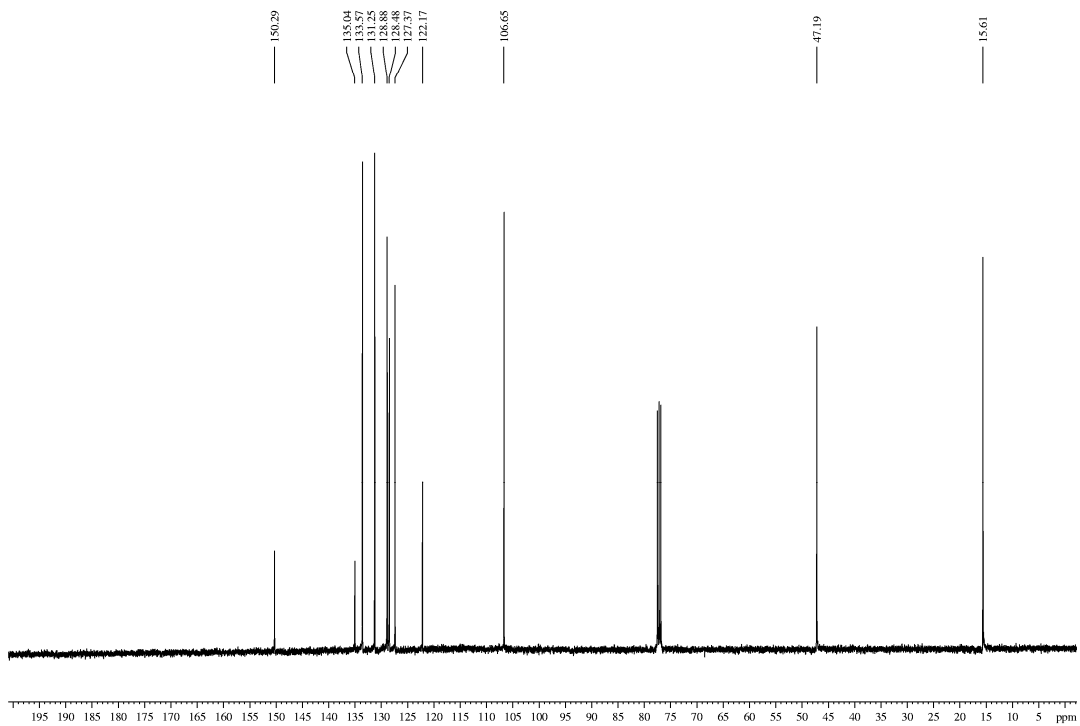
Die Synthese erfolgte analog zu den Hydroxyphenylpyrazolen. 2'-Bromacetophenon wurde mit DMFDMA unter Mikrowellenbestrahlung zur Reaktion gebracht. Das erhaltene Dimethylaminopropenon **37** wurde anschließend mit Hydrazinhydrat zum Pyrazol **38** umgesetzt, beide Reaktionen verliefen mit 95% Ausbeute.

Die *N*-Alkylierung erfolgte durch Deprotonierung mit NaH in THF und anschließender Zugabe des Alkylhalogenids. Die Reaktion mit Methyljodid konnte bei Raumtemperatur durchgeführt werden, während bei der Verwendung von Bromethan unter Rückfluss erhitzt werden musste. Im Gegensatz zum zuvor besprochenen Phenolderivat wurde in diesem Fall die Bildung beider möglichen Isomere beobachtet. In diesem Fall scheint das Natriumkation nicht chelatisiert zu werden. Somit sind beide Stickstoffatome für die Alkylierung zugänglich. Möglicher Grund hierfür könnte der größere sterische Anspruch des Bromsubstituenten im Vergleich zum Sauerstoffatom sein, wodurch die Chelatisierung verhindert wird. Es ist auch

denkbar, dass mit dem Bromsubstituent ein zu schwacher Donor vorhanden ist. Da es sich beim Na^+ um ein hartes Kation handelt, bevorzugt dieses auch den harten Donor des Phenolats, während das Brom einen deutlich weichen Charakter aufweist.

Im Fall der Methylierung **39** ist nur eine geringe Bevorzugung des erwünschten Isomers zu beobachten, während das Verhältnis beim Ethylderivat **40** auf 70:30 ansteigt. Dies dürfte in erster Linie auf sterische Faktoren zurückzuführen sein. Da nur das 3-(2-Bromphenyl)1-alkylpyrazol zu einem potentiell bidentaten Liganden führt, war es nötig, die beiden Isomere mittels Säulenchromatographie zu trennen. Im Fall des Methylderivats war eine Trennung mittels einer LiChroprep® Si60 Fertigsäule mit Dichlormethan als Eluent möglich. Diese Verbindung war bereits literaturbekannt und die Autoren berichteten in der Versuchsbeschreibung, dass ebenfalls nur eine partielle Trennung der beiden Verbindungen erreichen werden konnten^[119]. Durch den geringen Querschnitt der Säule und das ungünstige Isomerenverhältnis konnte diese Verbindung nur in geringen Mengen erhalten werden. Daher wurde das Ethylderivat hergestellt. Bei diesem erhält man ein besseres Isomerenverhältnis und beide Isomere können säulenchromatographisch unter Verwendung von herkömmlichem Kieselgel und Dichlormethan getrennt werden. Die beiden Isomere lassen sich anhand ihrer NMR-Spektren unterscheiden. Im Fall des methylsubstituierten Pyrazols konnte die Zuordnung durch Vergleich mit den literaturbekannten Daten erfolgen.

Das Ethylderivat **40** war nicht literaturbekannt, deshalb wurden die beiden Isomere anhand ihrer ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zugeordnet. Hierbei ist im ^1H -NMR vor allem die Verschiebung des Signals des Pyrazolprotons charakteristisch (Abb. 79). Während für das 1,5-Isomer eine Verschiebung von 6.29 ppm beobachtet wird, ist für das 1,3-Isomer ein Signal bei 6.74 ppm gefunden. Diese Werte sind nahezu identisch mit den Werten des Methylderivates.

Abbildung 79. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **40** in CDCl_3 .Abbildung 80. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **40** in CDCl_3 .

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 80) sind die Signale der Kohlenstoffatome von C3 und C5 des Pyrazolrings charakteristisch, während für die Signale von C4 beide Isomere nahezu identische chemische Verschiebungen zeigen. Beim 1,3-Isomer sind diese bei 150.3 und 128.5 ppm zu erkennen, während sie beim 1,5-Isomer bei 141.1 und 138.4 ppm zu finden sind. Diese Werte sind ebenfalls nahezu identisch mit denen des Methylderivates.

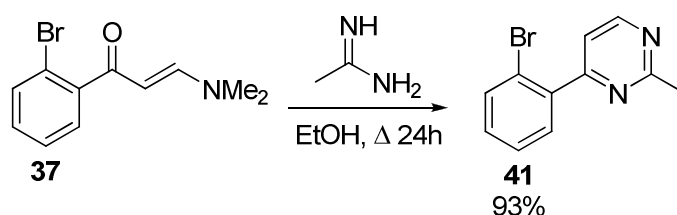


Abbildung 81. Synthese von **41**.

Das Dimethylaminopropenon kann mit Acetamidin zum entsprechenden Pyrimidinderivat umgesetzt werden (Abb. 81). Die Verbindung konnten in guter Ausbeute erhalten werden. Die spektroskopischen Daten sind im experimentellen Teil zu finden. Bei der anschließenden Lithierung und Umsetzung mit PCl_3 wurden mehrere unbekannte Nebenprodukte erhalten. Aufgrund des Produktgemisches konnte die Zielverbindung nicht erfolgreich isoliert werden. Vermutlich kam es zu einer Umlagerung, wodurch zum Teil auch die Methylgruppen deprotoniert wurden. Eine andere Synthesestrategie von *N*-substituierten Pyrazolen ist die Umsetzung von Alkinonen mit Hydrazinen. Dabei sollte getestet werden, ob bei Verwendung von Phenylhydrazin lediglich das gewünschte Isomer gebildet wird. Die Synthese ist in Abbildung 82 gezeigt.

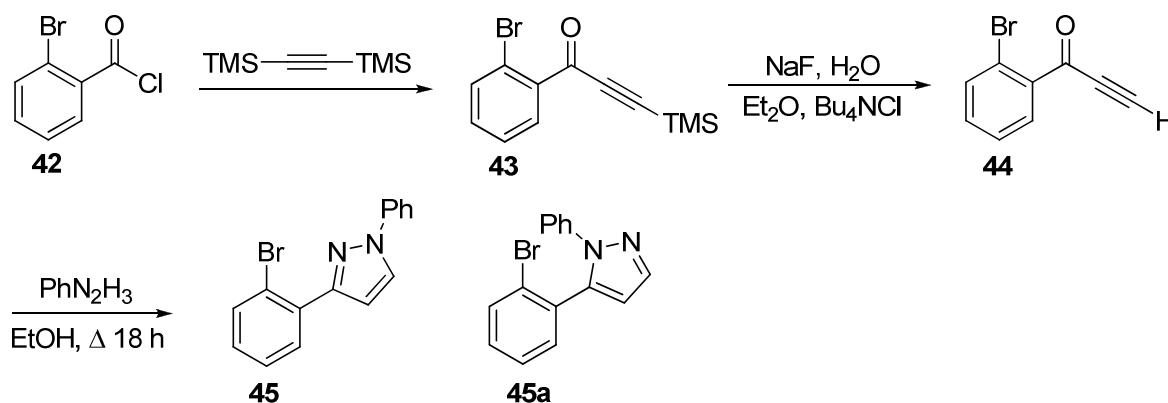


Abbildung 82. Synthesepfad für **45**.

Zunächst wird das Säurechlorid mit Bis-TMS-acetylen umgesetzt und die verbleibende TMS-Gruppe mit Fluorid in einer phasentransferkatalysierten Reaktion abgespalten. Das erhaltene Alkinon wurde anschließend mit Phenylhydrazin zum Pyrazol umgesetzt. Entgegen der Annahme wurden jedoch ebenfalls beide Isomere, in einem Verhältnis von 40:60, gebildet. Die beiden Isomere konnten erfolgreich säulenchromatographisch getrennt werden. Bei der anschließenden Lithiierung entstand ebenfalls ein Produktgemisch unbekannter Zusammensetzung. Vermutlich kam es auch in diesem Fall zu Umlagerungen durch Deprotonierung des *N*-Phenylringes, wodurch die Zielverbindung nicht isoliert werden konnte.

3.1.17 Darstellung von (4-(2-(1-Ethylpyrazol-3-yl))phenyl)-3,5-dioxa-4-phospha-cyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (47)

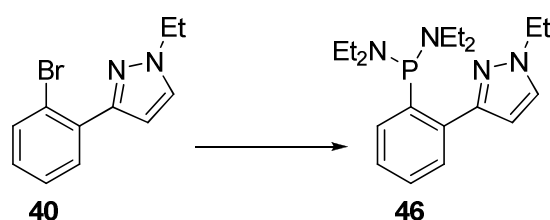


Abbildung 83. Darstellung von 46.

Es wurden mehrere Wege zur Knüpfung der P-C-Bindung getestet. In jedem Fall muss zunächst ein Halogen-Metall-Austausch vorgenommen werden. Der Weg über die entsprechende Grignardverbindung erwies sich als ungeeignet für die verwendete kleine Ansatzgröße. Die Verwendung von *n*-BuLi lieferte die entsprechend Organo-Lithium-Verbindung, allerdings verbleibt hierbei *n*-Butylbromid in der Reaktionslösung. Daher kann es auch zur Alkylierung als Nebenreaktion kommen. Aus diesem Grund ist die Verwendung von *tert*-BuLi vorzuziehen. Hierbei entsteht nur LiBr und Buten, welches als Gas entweicht, somit verbleiben keine organischen Nebenprodukte in der Lösung und es kann nicht zur Alkylierung kommen. Da die erhaltenen Phosphonite hydrolyseempfindlich sind, gestaltete sich die Aufreinigung schwierig.

Die Umsetzung der lithiierten Zwischenstufe mit dem Chlorphosphit **29** lieferte zahlreiche Nebenprodukte, so dass sich dieser Weg als ungeeignet erwies. In der Literatur wurden ähnliche Reaktionen durch Umsetzung der Organometallverbindung mit Bis(dimethylamino)chlorphosphan durchgeführt^[57]. Aufgrund des hohen Preises und der schlechten Zugänglichkeit dieser Verbindung wurde eine alternative Durchführung gewählt. Hierzu wurde das lithiierte Pyrazol zunächst mit einem Überschuss an PCl_3 und anschließend mit Diethylamin umgesetzt. In einem ersten Testansatz war dies auch erfolgreich, jedoch war dieses Ergebnis nicht mehr reproduzierbar und es entstanden ebenfalls Nebenprodukte. Daher wurde die Organometallverbindung mit Bis(diethylamino)chlorphosphan umgesetzt. Dieses ist aus PCl_3 und Diethylamin darstellbar^[120]. Das erhaltene Zwischenprodukt scheint durch die sterische Abschirmung weniger reaktiv zu sein als das entsprechende Methylderivat. Ein Nachteil ist, dass Diethylamin frei wird und durch den höheren Siedepunkt in der Reaktionslösung verbleibt, während das gasförmige Dimethylamin entweicht. In der Literatur wurde beschrieben, dass das Zwischenprodukt wässrig aufgearbeitet werden kann. Dies führte im vorliegenden Fall jedoch zur vollständigen Hydrolyse. Daher wurde das reaktive Zwischenprodukt ohne Aufarbeitung direkt weiter umgesetzt. Es wurde lediglich ein ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vermessen (Abb. 84).

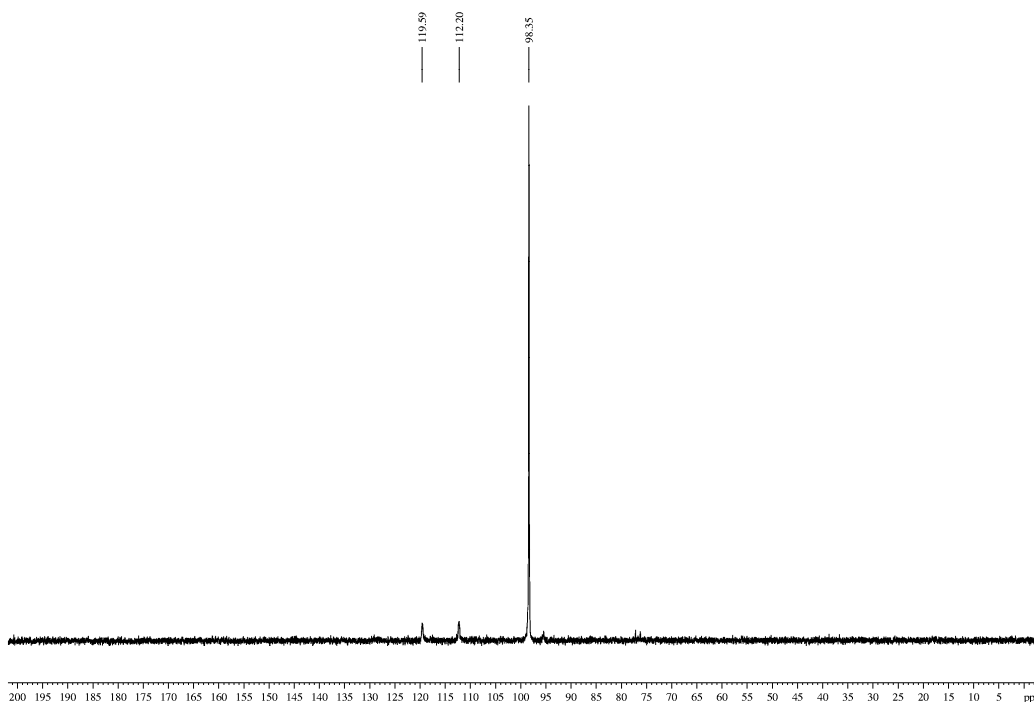


Abbildung 84. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **46** in Toluol.

Man beobachtet ein Signal bei 98.4 ppm, welches in einem Bereich ähnlicher Verbindungen liegt^[57,120]. Somit kann von einer erfolgreichen Reaktion ausgegangen werden. Daneben sind noch geringe Verunreinigungen zu erkennen. Das Signal des Eduktes ist verschwunden und es sind auch keine Signale potentieller Hydrolyseprodukte zu erkennen.

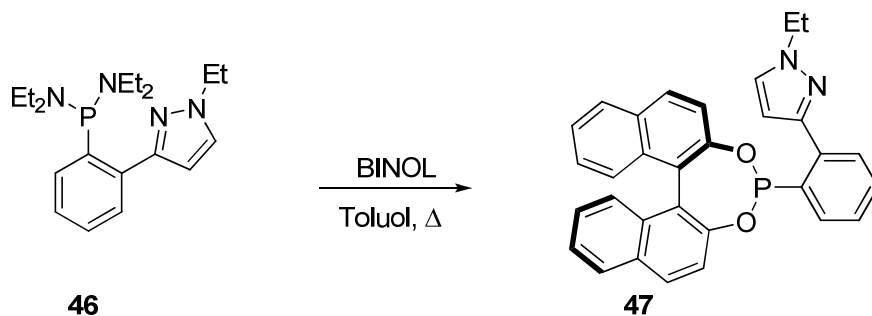


Abbildung 85. Synthese von **47**.

Die Umsetzung mit (*R*)-BINOL erfolgte in Toluol. Hierzu wurde die Reaktionslösung wie in der Literatur beschrieben zunächst für zwei Stunden auf 80°C erhitzt^[120]. Bei der dort durchgeführten Reaktion war unter diese Bedingungen ein vollständiger Umsatz zu beobachten. Zur Reaktionskontrolle wurde jeweils ein ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktionslösung vermessen. Das Signal des Eduktes ist nicht mehr zu erkennen, jedoch ist im Bereich zwischen 170-180 ppm, in welchem das Produkt zu erwarten ist nur ein kleiner Peak zu finden. Allerdings werden im Bereich zwischen 120-125 ppm fünf Signale beobachtet. Diese Beobachtung steht im Einklang mit der von Roßenbach^[120]. Er beschrieb bei einer ähnlichen Umsetzung ebenfalls das Auftreten mehrerer Phosphorresonanzen in diesem Bereich, welche zum einen auf das intermediäre Auftreten eines Chiralitätszentrums am Phosphoratom und des Weiteren auf zweifach *P*-substituiertes Binaphthol zurückzuführen sind. Diese Intermediate konnten jedoch durch Erhitzen quantitativ in das gewünschte Phosphonit überführt werden. Um einen vollständigen Umsatz zu erhalten wurde daher die Reaktionsdauer auf 16 h bei 80°C verlängert. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt nun ein deutliches Produktsignal bei ca. 174 ppm, allerdings sind noch immer Intermediate vorhanden (Abb. 86). Aus diesem Grund wurde weitere 16 h unter Rückfluss erhitzt. Da das Binaphthol zumindest an einem der beiden Sauerstoffatome mit einem Phosphorrest substituiert sein sollte, ist eine Racemisierung unter diesen Bedingungen nicht zu erwarten. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt, dass die Intermediate nahezu vollständig verschwunden sind.

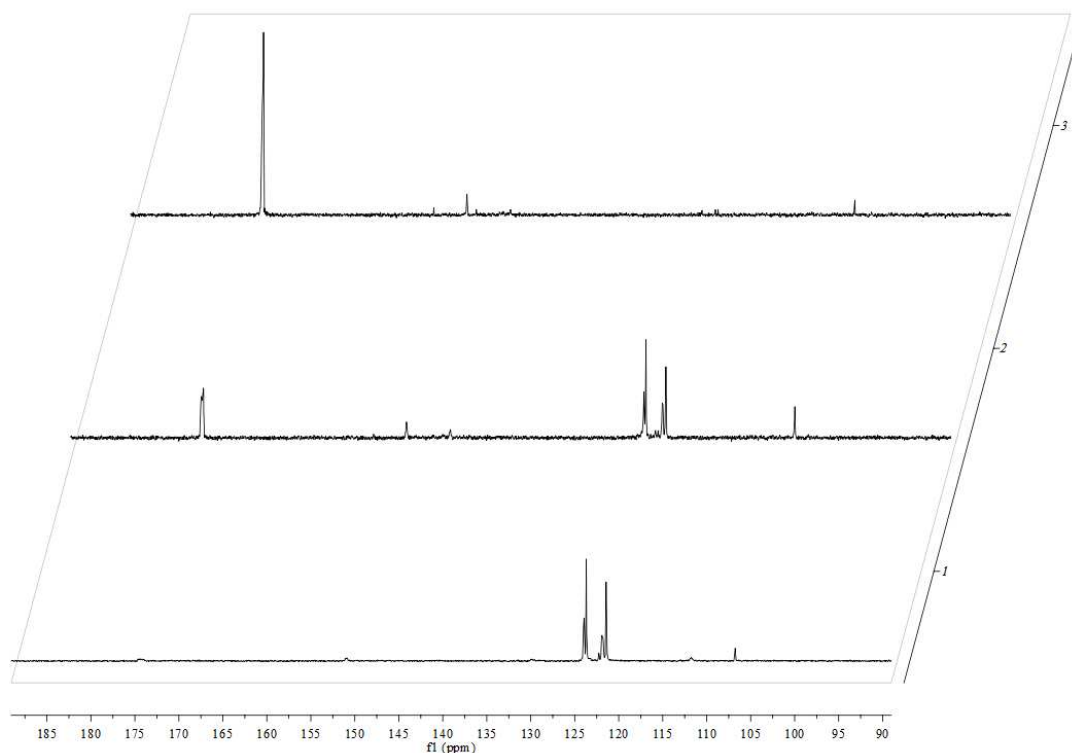
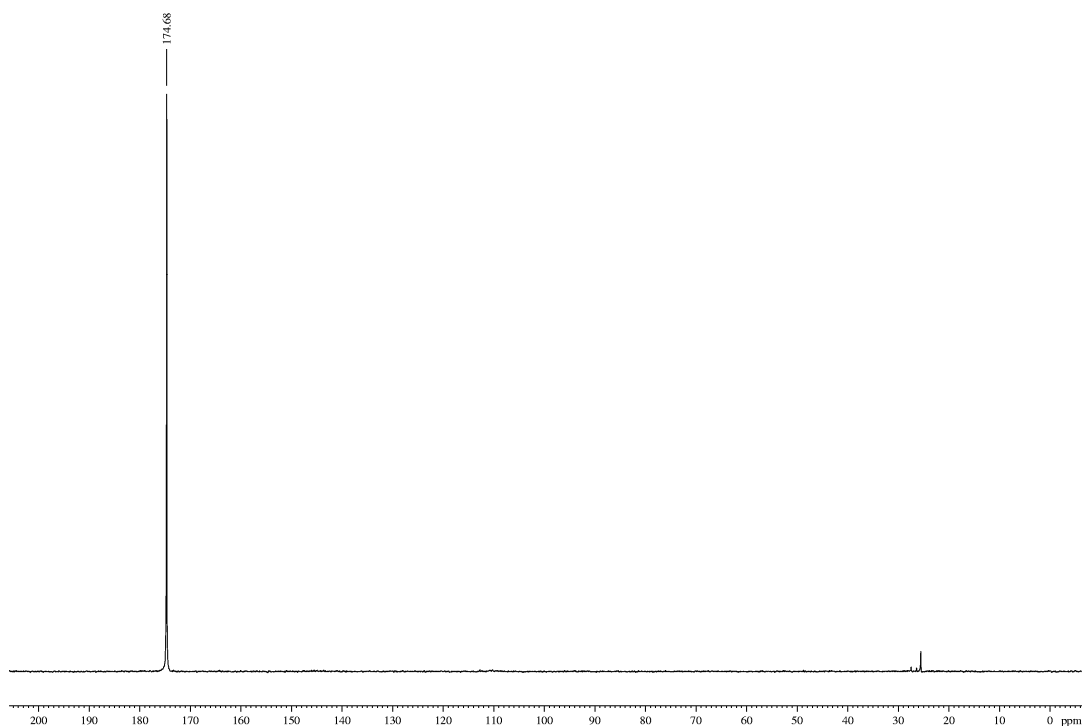
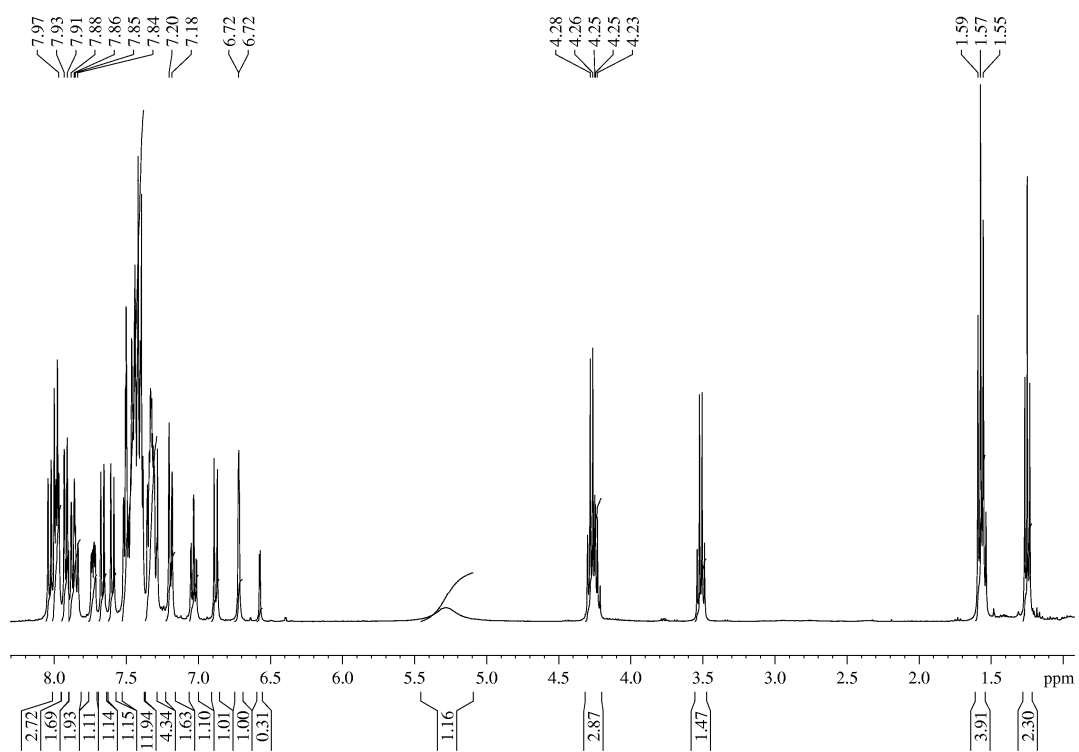


Abbildung 86. ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **47** in Toluol 1) nach 2 h bei 80°C, 2) 16 h bei 80°C, 3) 16 h 120°C.

Nach Aufarbeitung wurde ein gelber Feststoff erhalten. Zur NMR-spektroskopischen Untersuchung wurde ein kleiner Teil des Rohproduktes mittels Flashchromatographie mit Diethylether als Eluent über neutrales Aluminiumoxid gereinigt.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 87) zeigt ein Signal bei 174.7 ppm sowie eine kleine Verunreinigung mit einem unbekanntem Hydrolyseproduktes. Die zuvor beobachteten phosphorhaltigen Nebenprodukte konnten auf diese Weise beseitigt werden.

Abbildung 87. ³¹P-NMR-Spektrum von **47** in CDCl₃.Abbildung 88. ¹H-NMR-Spektrum von **47** in CDCl₃.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 88) zeigt jedoch neben den Produktsignalen noch Signale von 1-Ethyl-3-phenylpyrazol, welches durch Hydrolyse der lithiierten Verbindung entstanden sein muss, sowie von Binaphthol. Durch Hydrolyse des Phosphonits während der Chromatographie wurde dieses noch weiter angereichert. Die Ethylgruppe ist als Triplet bei 1.57 ppm und Quartett bei 4.27 ppm zu erkennen. Das Proton in Position 4 des Pyrazolringes tritt bei 6.72 ppm als Multiplett in Resonanz. Vermutlich ist hier zusätzlich zur geminalen Kopplung noch eine Kopplung mit dem Phosphoratom zu beobachten. Im Aromatenbereich sind insgesamt Signale für 17 Protonen zu erkennen, auf eine Diskussion wird hier jedoch verzichtet, da diese zusätzlich durch die Überlagerung mit den Nebenprodukten erschwert wird. Eine weitere Aufreinigung des Produktes war aufgrund der geringen Menge nicht möglich. Die chromatographische Reinigung war außerdem nicht reproduzierbar. Bei allen folgenden Versuchen konnte nur Binaphthol isoliert werden. Dieses Ergebnis kann auf vollständige Hydrolyse des Produktes auf dem Säulenmaterial zurückgeführt werden. Auch Kristallisationsversuche waren nicht erfolgreich. Daher wurden die folgenden Komplexierungsreaktionen mit dem Rohprodukt durchgeführt.

3.2 Synthese der Komplexe

3.2.1 Dichlorido[(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta [2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]palladium(II) (**48**)

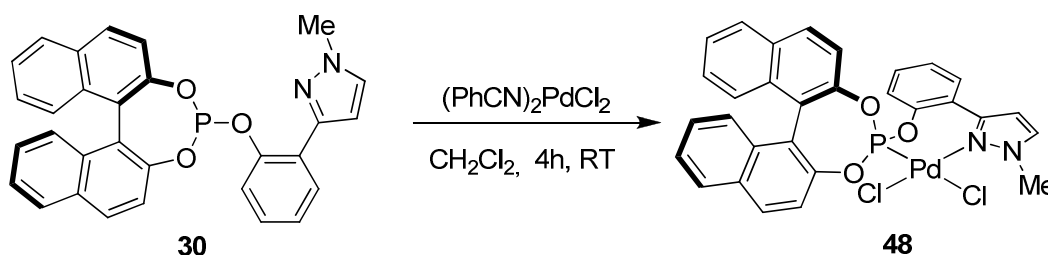
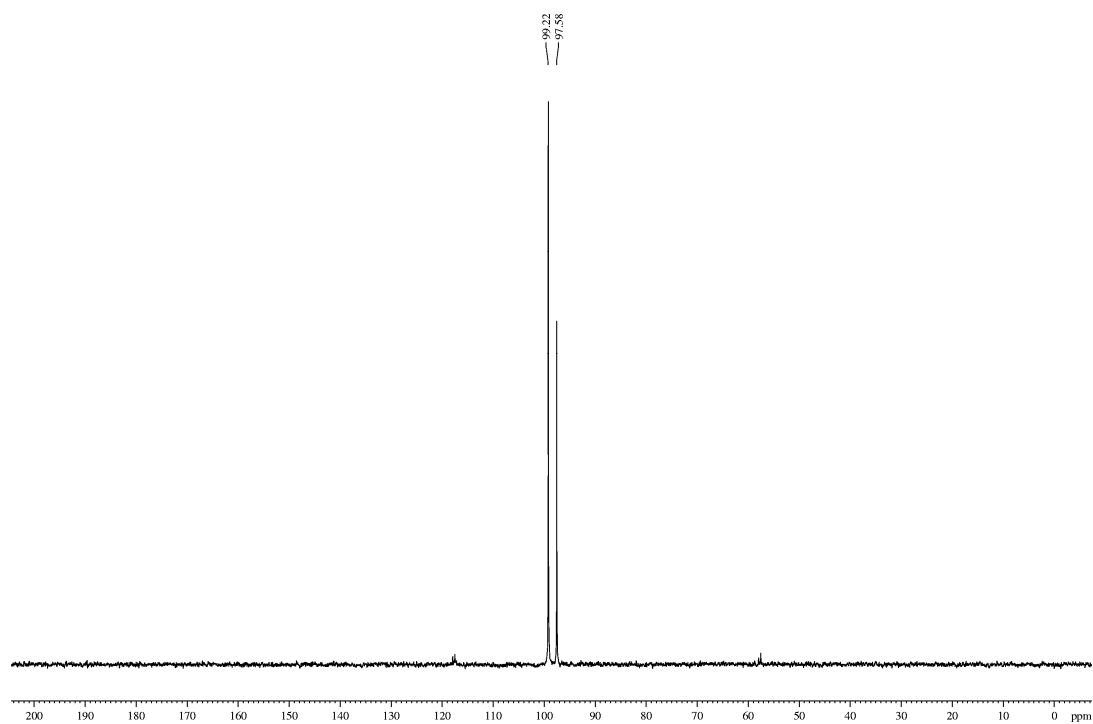
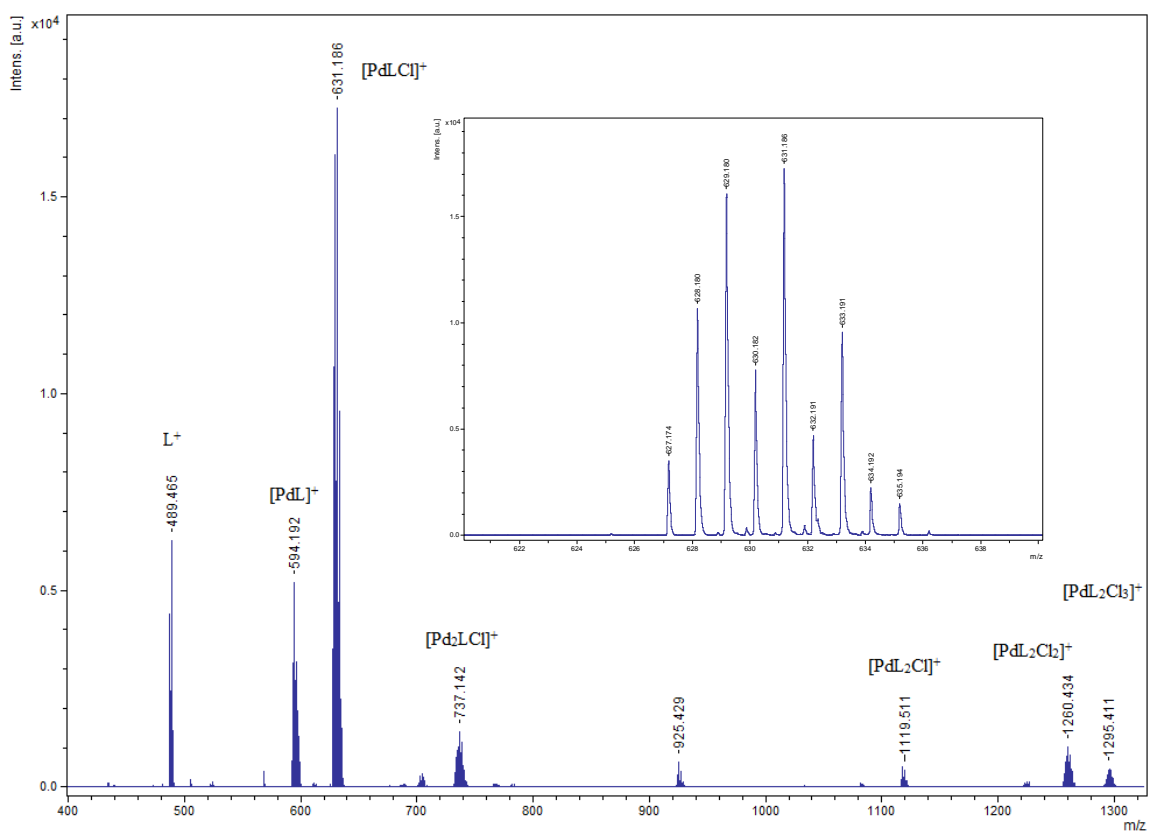


Abbildung 89. Darstellung des Dichloropalladiumkomplexes **48**.

Um die Komplexbildungseigenschaften des Liganden **30** zu testen, wurde zunächst ein Dichloropalladium(II)-Komplex hergestellt. Hierzu wurde der Ligand in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ im Verhältnis 1:1 umgesetzt. Die Zielverbindung konnte als gelber Feststoff in einer Ausbeute von 89 % erhalten werden. Das aufgenommene ^{31}P -NMR Spektrum in CD_3CN (Abb. 90) zeigte zwei Signale bei 99.2 und 97.6 ppm im Verhältnis 6:4. Das ^1H -NMR Spektrum weist ebenfalls zwei Signalsätze mit dem gleichen Verhältnis auf. Das Verhältnis der beiden Signalsätze zeigt zudem eine starke Lösungsmittelabhängigkeit, so änderte sich dieses in Chloroform zu 2:8.

Die Lage der Phosphorresonanzen entspricht dem Bereich der für einen Komplex dieses Typs zu erwarten ist^[121]. Die Elementaranalyse deutete ebenfalls auf einen Komplex der Zusammensetzung $[\mathbf{30}\text{PdCl}_2]$ hin. Das MALDI-TOF Massenspektrum (Abb. 91) zeigt das Hauptsignal bei 631 m/z entsprechend $[\mathbf{48}\text{-Cl}]^+$, da bei ungeladenen Chloridokomplexen die positive Ladung durch Abspaltung eines Chlorids zustande kommt. Daneben sind noch mehrere Signale zu finden, die durch Dimerisierung und Clusterbildung entstehen. Der freie Ligand ist ebenfalls zu erkennen.

Abbildung 90. ^{31}P -NMR-Spektrum von **48** in CD_3CN .Abbildung 91. MALDI-TOF-Massenspektrum von **48**.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte davon ausgegangen werden, dass sich der gewünschte Komplex gebildet hat. Die Lage der Signale im Phosphor NMR und deren geringer Abstand legt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beiden Spezies um Isomere handelt. Auch die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Intensitäten unterstützt diese Vermutung. Die wahrscheinlichste Erklärung für die Bildung von Isomeren ist die Ringinversion des durch die bidentate Koordination des Liganden gebildeten Siebenringes (Abb. 92)^[122]. Dieses Phänomen wurde bereits von Togni bei einem Palladium-Allyl-Komplex mit einem chiralen Ferrocen-Phosphinopyrazol-Liganden beobachtet, jedoch nicht näher untersucht^[123]. Auch bei Rhodium-COD-Komplexen mit DIOP kann dieses Phänomen beobachtet werden^[124]. Aufgrund der Chiralität der Binaphthyluntereinheit kommt es somit zur Diastereomerenbildung. Durch die Sterik des Siebenrings kann die Ringinversion bei Raumtemperatur nur langsam erfolgen, wodurch die Diastereomere NMR-spektroskopisch nachweisbar sind.

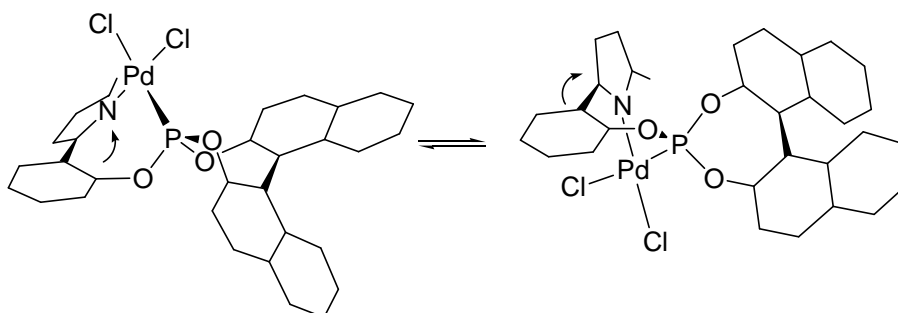


Abbildung 92. Ringdynamik des siebengliedrigen Metallacyclus.

Um diese Annahme zu überprüfen, wurde eine ^{31}P -NMR-Temperaturreihe in *o*-Dichlorbenzol aufgenommen (Abb. 93). Da alle preisgünstigen hochsiedenden deuterierten Lösungsmittel sehr polar sind und somit bei hohen Temperaturen in der Lage sind, an das Metall zu koordinieren, wurde auf die Aufnahme einer ^1H -NMR-Reihe verzichtet, die Messung der ^{31}P -NMR-Spektren liefert jedoch die gleiche Information. Die erhaltene Messreihe ist in der folgenden Abbildung zu finden.

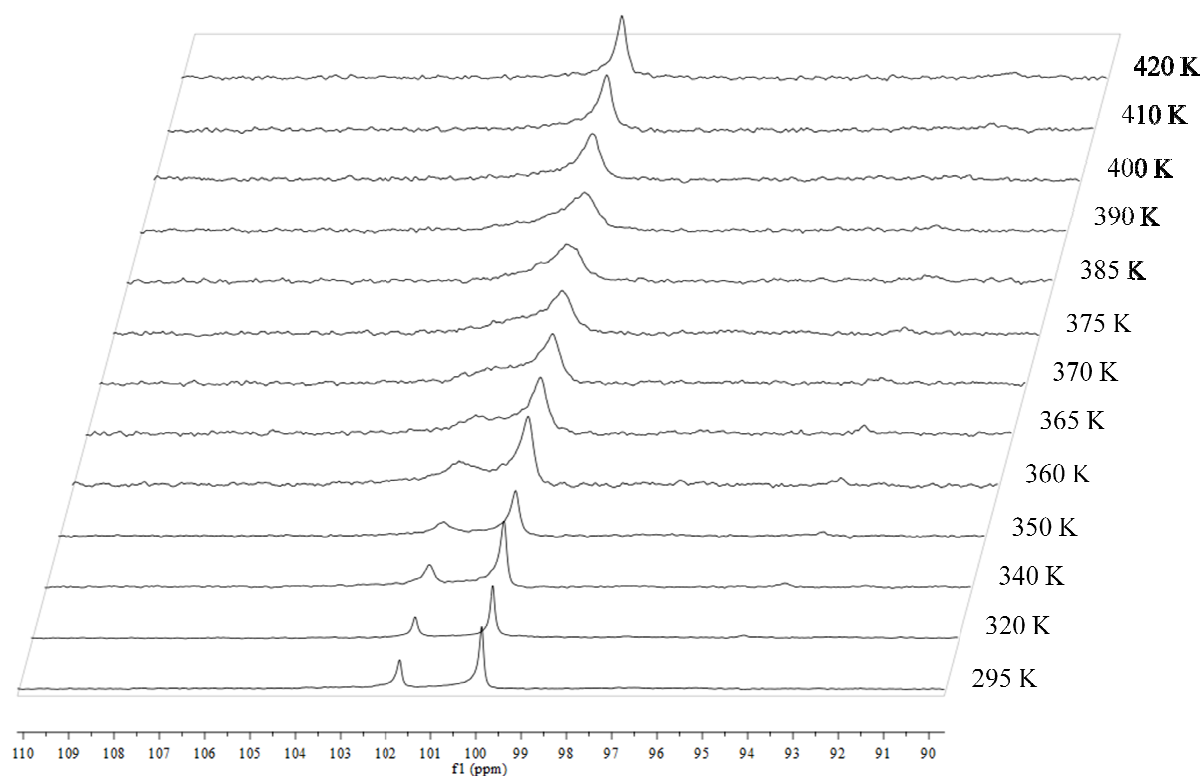
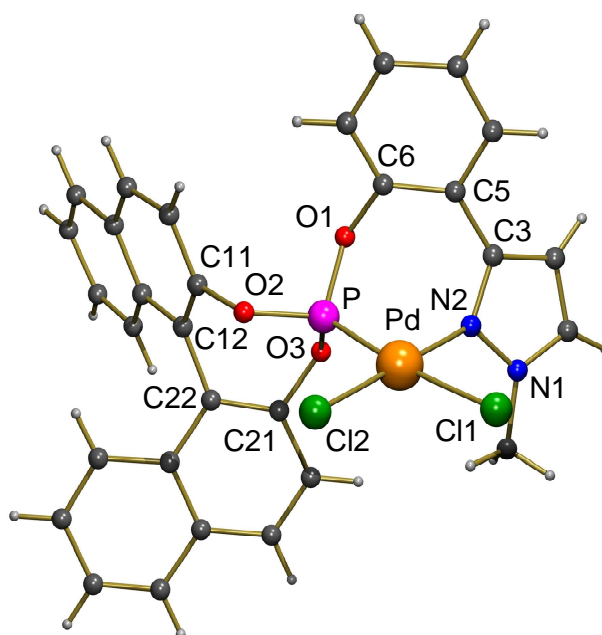


Abbildung 93. ^{31}P -NMR-Temperaturreihe von **48** in 1,2-Dichlorbenzol.

Bei Raumtemperatur sind zwei getrennte Signale für die beiden Isomere zu finden. Temperaturerhöhung führt zur Verbreiterung der beiden Peaks und der Abstand verringert sich. Der Koalenzpunkt liegt bei ca. 370 K. Bei der Endtemperatur von 420 K ist schließlich nur noch ein verbreitertes Signal zu beobachten. Eine weitere Erhöhung der Temperatur war aufgrund des Siedepunktes des Lösungsmittels (453 K) nicht möglich. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur ist wieder das Ausgangspektrum zu beobachten. Der Prozess ist somit reversibel und es kommt nicht zur Zersetzung des Komplexes. Es werden auch keine Signale von Zersetzungsprodukten beobachtet. Diese Ergebnisse bestätigen, dass die beiden beobachteten Spezies im thermischen Gleichgewicht stehen. Bei Raumtemperatur verläuft die Umwandlung langsam, somit kann davon ausgegangen werden, dass die Annahme der Isomerenbildung durch langsame Ringinversion zutreffend ist. Aufgrund der Verwendung eines nichtkoordinierenden Lösungsmittels erscheint auch die Umwandlung der beiden Isomere mittels Dekomplexierung und erneuter Komplexierung unwahrscheinlich. Durch Kristallisation aus Acetonitril konnten röntgenstrukturaugliche Kristalle erhalten werden.

Abbildung 94. Festkörperstruktur von **48**.

Die Verbindung kristallisiert mit einem Äquivalent Lösungsmittel pro Formeleinheit in der Raumgruppe $P2_1$. Dies zeigt auch, dass es sich um einen enantiomerenreinen Liganden handelt. Die Röntgenstrukturanalyse (Abb. 94) bestätigt die zuvor diskutierten spektroskopischen Daten. Sie zeigt ein Palladium-Zentralion mit einer verzerrt quadratisch planaren Koordinationsumgebung, gebildet vom bidentat koordinierenden **30** und zwei Chlorido-liganden. Die vier Liganden zeigen im Mittel nur eine Abweichung von 3 pm aus der Ebene, die von ihnen gebildet wird. Das Palladiumion ist lediglich um 1 pm aus dieser Ebene verschoben. Der siebengliedrige Metallacyclus liegt in der Wannenkongformation vor. Die strukturellen Parameter sind in Tabelle 5 aufgeführt.

48	Å
Pd (1) - N (2)	2.037(3)
Pd (1) - P (1)	2.178(1)
Pd (1) - Cl (1)	2.335(1)
Pd (1) - Cl (2)	2.269(1)

48	°
P(1)-Pd(1)-N(2)	84.98(8)
P(1)-Pd(1)-Cl(1)	172.57(3)
P(1)-Pd(1)-Cl(2)	94.16(3)
Cl(1)-Pd(1)-Cl(2)	92.93(3)
Cl(1)-Pd(1)-N(2)	87.96(8)
Cl(2)-Pd(1)-N(2)	178.71(9)

Tabelle 5 Bindungslängen und -winkel von Verbindung **48**.

Die Bindungswinkel am Palladium zeigen nur geringe Abweichungen von 90 bzw. 180° und somit von einer idealen quadratisch planaren Struktur. Der Bindungswinkel P-Pd-N(2) ist ca. 5° kleiner als bei idealer Struktur. Diese Verkleinerung des Bindungswinkels ist vermutlich auf die Spannung im Ligandenrückgrat, die durch den entstehenden sieben-gliedrigen Ring entsteht, zurückzuführen. Der Winkel P-Pd-Cl(2) ist mit 94° größer als der ideale Winkel. Dies könnte auf die größere sterische Wechselwirkung zwischen diesem Chloridoliganden und dem Phosphorzentrum verglichen mit dem Pyrazolring zurückzuführen sein. Der Winkel N-Pd-Cl(1) ist mit 88° ebenfalls kleiner als der Winkel einer idealen quadratisch planaren Geometrie. Hierdurch kommt es zu einer Verkleinerung der Winkel zwischen dem Metallzentrum und den transständigen Liganden. Während diese Verkleinerung beim Winkel Cl(2)-Pd-N(2) mit ca. 1.3° nur gering ist zeigt der Winkel P-Pd-Cl(1) mit 7.3° eine deutliche Verkleinerung.

Die Bindungslängen sind vergleichbar mit denen von literaturbekannten Verbindungen des Typs P,NPdCl₂^[75,121,125-127]. Der *trans*-Einfluss des Phosphordonors lässt sich im Unterschied der Bindungslänge der beiden Chloridoliganden beobachten. Der Abstand Pd-Cl(1), welches sich *trans* zum Phosphor befindet, ist um 6.6 pm gegenüber Pd-Cl(2) verlängert. Die beiden Naphthyl-Untereinheiten schließen einen Diederwinkel von 52.2(5)° ein. Weiterhin ist eine Verdrillung zwischen dem Phenolring und dem Pyrazolring zu beobachten. Der Winkel beträgt 42.9(5)°.

Der Kristall enthält nur eines der beiden Isomere, eine Aussage darüber, um welches es sich handelt, ist jedoch nicht möglich. Eine Trennung der beiden Isomere war nicht möglich, da die Energiebarriere der Ringinversion zu niedrig ist. Die Mutterlauge enthielt nach Kristallisation die beiden Isomere im gleichen Verhältnis wie zuvor.

Im ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 95) können nur einzelne Signale zugeordnet werden, da sich durch die hohe Anzahl an aromatischen Protonen die Signale stark überlagern. Für das Hauptisomer sind folgende Signale zu finden: Bei 4.57 ppm ist ein Singulett zu erkennen, welches der *N*-Methylgruppe zuzuordnen ist. Das Signal ist im Vergleich zum freien Liganden um ca. 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben. Bei 6.66 ppm tritt das Proton in 4-Position des Pyrazolringes in Resonanz. Hier ist nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden zu beobachten. Des Weiteren beobachtet man bei 8.29 und 8.33 ppm zwei Dubletts, welche vermutlich den Protonen in Position 3 und 4 der Binaphthyleinheit zuzuordnen sind. Auch diese beiden Signale erfahren einen Tieffeldshift,

welcher möglicherweise durch den Ringstrom des Phenolringes zu erklären sein könnte. Eine genaue Zuordnung ist jedoch aufgrund der starken Signalüberlagerung nicht möglich. Alle weiteren Signale bilden Multipletts und sind meist mit Signalen des Nebenisomers überlagert. Es fällt jedoch auf, dass es durch die Komplexierung zu einer starken Separierung der einzelnen Signale kommt. Die Zuordnung der Signale im aromatischen Bereich zu den beiden Isomeren wurde aufgrund der Signalintensitäten getroffen. Das Nebenisomer liefert zwei separierte Signale, bei 4.26 ppm ein Singulett der *N*-Methylgruppe sowie bei 6.78 ppm ein Dublett des Pyrazolprotons in 4-Position. Auch hier ist eine Tieffeldverschiebung beider Signale zu beobachten, jedoch im Falle der Methylgruppe deutlich geringer als beim Hauptisomer. Die weiteren Signale sind wegen der Überlagerung nicht zuzuordnen. Es ist aber zu erkennen, dass sich die Signale der Pyrazolprotonen und vor allem der Methylgruppen zwischen beiden Isomeren stark unterscheidet. Auf die Aufnahme eines ^{13}C NMR Spektrums wurde aufgrund der Isomerenmischung verzichtet, da eine eindeutige Zuordnung der Signale nicht möglich gewesen wäre.

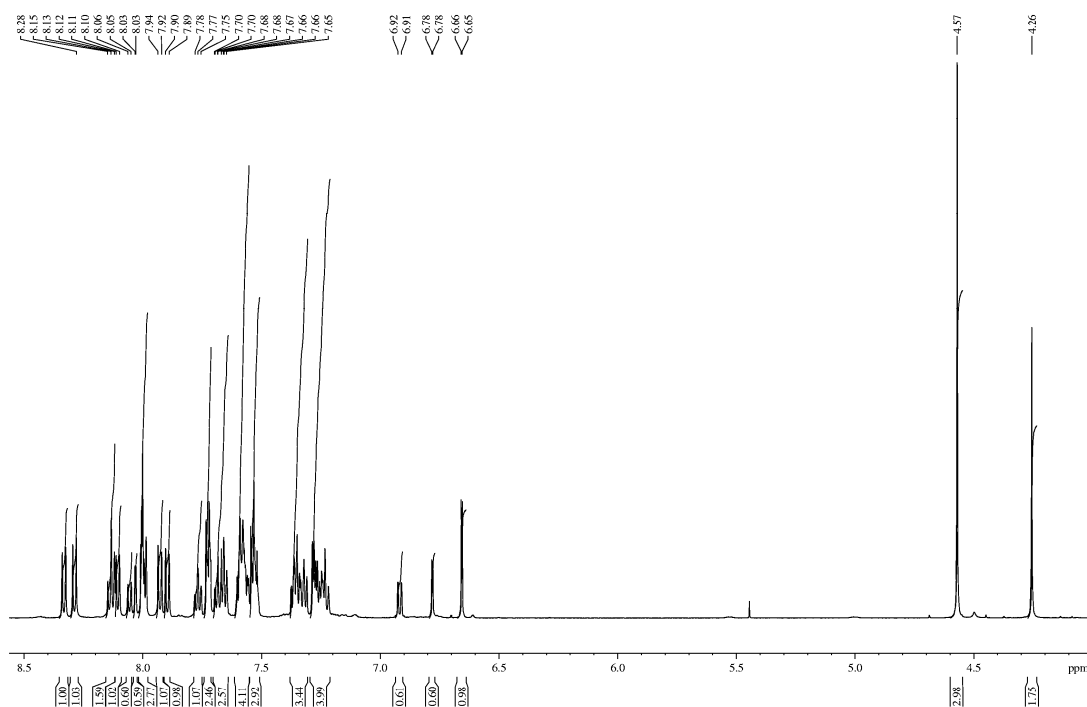


Abbildung 95. ^1H -NMR-Spektrum von **48** in CD_3CN .

3.2.2 Dichlorido[$(\eta^6$ -*para*-cymol)(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]ruthenium(II) (49)

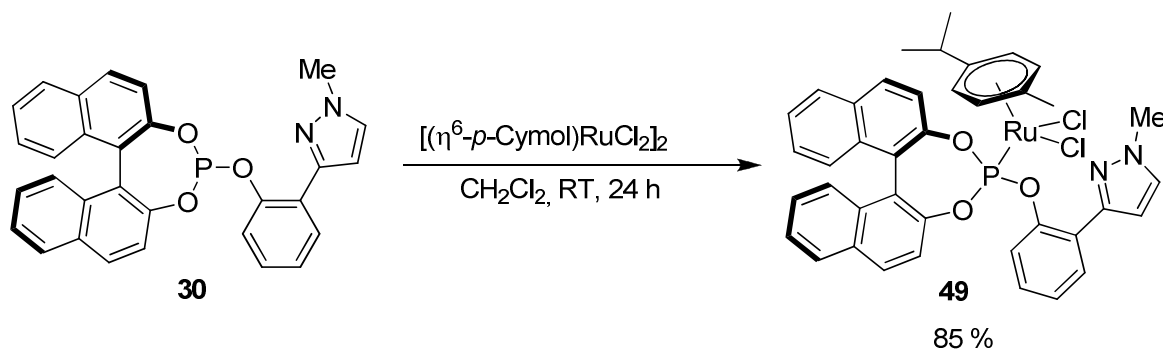
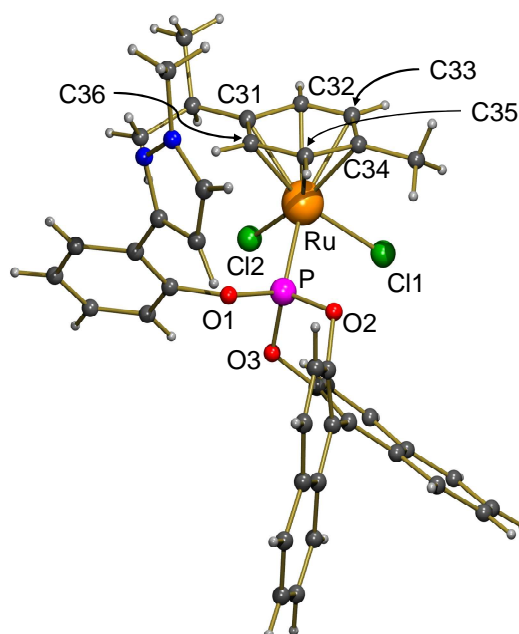


Abbildung 96. Darstellung von 49.

Da Rutheniumkomplexe von *P,N*-Liganden bei der Hydrierung von Ketonen Anwendung finden^[9,811-84], war der nächste Schritt die Umsetzung des Liganden mit einem geeigneten Ruthenium Precursor. Umsetzung mit $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ lieferte lediglich ein undefinierbares Produktgemisch. Daher wurde der Ligand mit $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{Cl}_2]_2$ umgesetzt. Von dieser Ausgangsverbindung ist bekannt, dass *P,N*-Liganden sowohl einzähnig als auch bidentat an das Metallzentrum koordinieren können. Erfolgt die Umsetzung in CH_2Cl_2 erhält man einen Komplex in dem der Ligand einzähnig über das Phosphorzentrum koordiniert, da die Chloridoliganden nicht dissoziieren^[128,129]. Tauscht man hingegen zunächst einen Chloridoliganden in einem koordinierenden Lösungsmittel gegen ein nicht koordinierendes Gegenion aus und setzt dann mit dem Liganden um, erhält man einen Komplex mit chelatisierend gebundenem Liganden. Somit könnte ein weiterer Beweis erbracht werden, dass die Isomerenbildung die beim Palladiumkomplex beobachtet wurde, durch eine zweizähnige Bindungsweise des Liganden und den dadurch erhaltenen sieben gliedrigen Ring verursacht wird. Beim Komplex mit dem Liganden in zweizähniger Bindungsweise sollte auch hier eine Isomerenbildung zu beobachten sein, während beim Komplex mit dem monodentat koordinierten Liganden nur ein Isomer zu beobachten sein sollte.

Umsetzung des Liganden mit $[\text{Ru}(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{Cl}_2]_2$ in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur, lieferte einen orange-roten Feststoff. Durch Kristallisation aus Toluol konnten Kristalle erhalten werden, welche eine Röntgenstrukturanalyse erlaubten (Abbildung 97).

Abbildung 97. Festkörperstruktur von **49**.

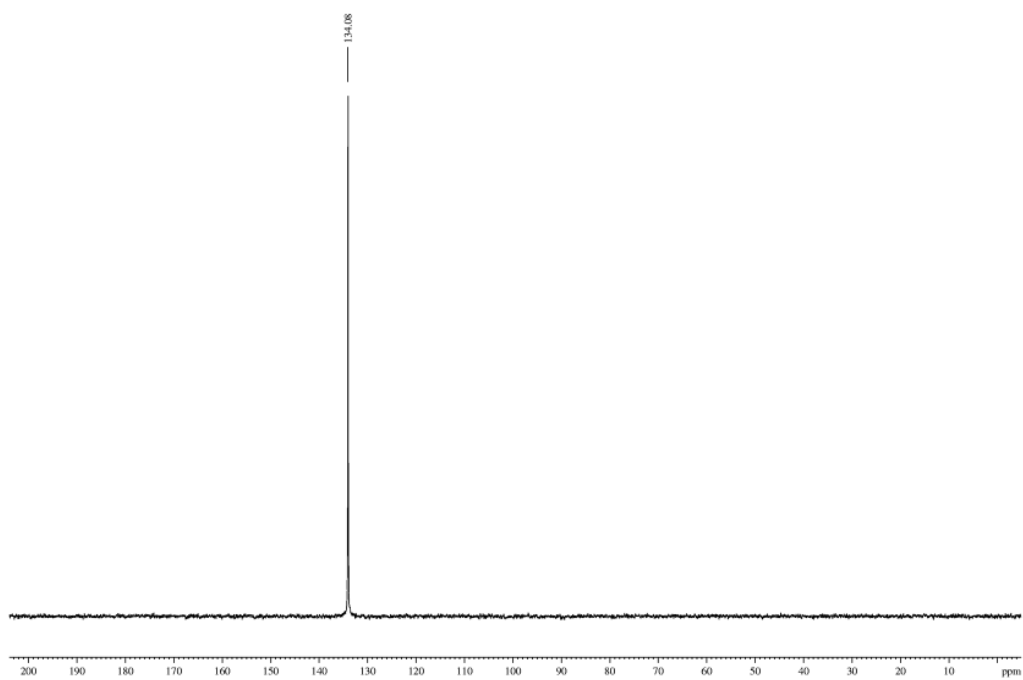
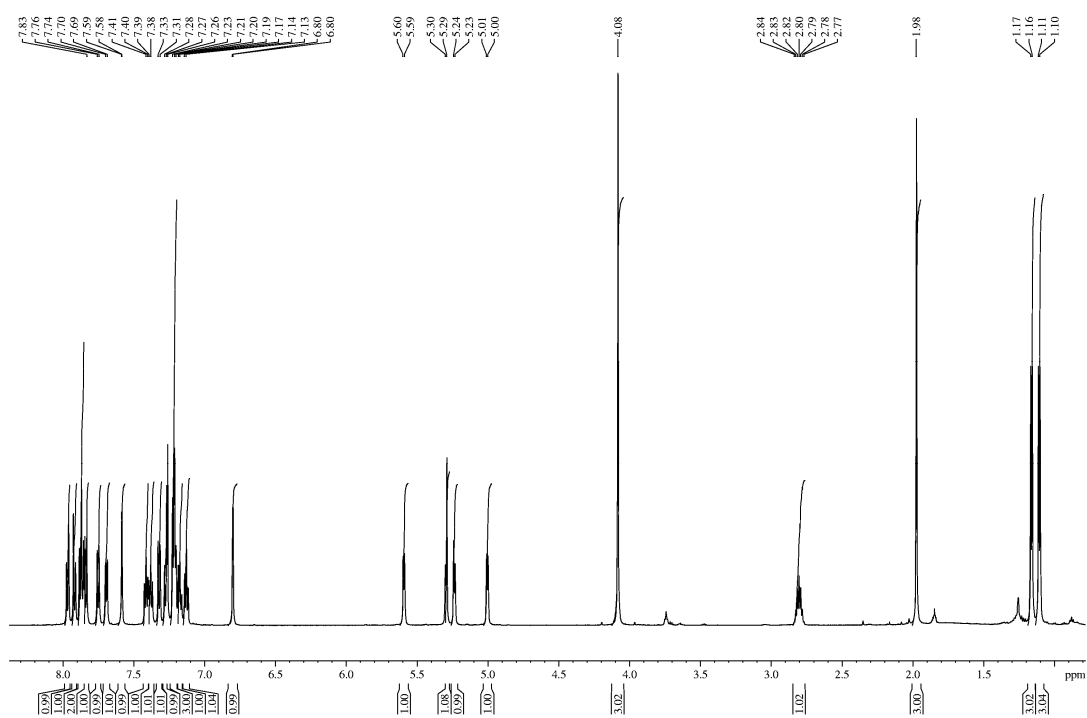
Wie vermutet erhält man einen klavierstuhlartigen Komplex, mit einer Koordination des Liganden über das Phosphordonoratom, während das Pyrazolstickstoffatom nicht koordiniert. Der Komplex kristallisiert in der chiralen Raumgruppe $P4_32_12$ mit einem Äquivalent Toluol und einem halben Äquivalent THF pro Formeleinheit. Charakteristische Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 6 aufgeführt.

49	Å
Ru - P	2.2351(13)
Ru - Cl (1)	2.3876(14)
Ru - Cl (2)	2.4211(14)
Ru - C (31)	2.246(6)
Ru - C (32)	2.267(6)
Ru - C (33)	2.235(6)
Ru - C (34)	2.192(6)
Ru - C (35)	2.156(6)
Ru - C (36)	2.208(6)

49	°
Cl (1) - Ru - Cl (2)	89.03(5)
Cl (1) - Ru - P	85.50(5)
Cl (2) - Ru - P	88.10(5)
C(11)-C(12) - C(22)-C(21)	-55.2(6)
C(2)-C(3) - C(5)-C(6)	-49.0(8)

Tabelle 6 Bindungslängen und –winkel in Verbindung **49**.

Alle Bindungsparameter sind vergleichbar mit denen ähnlicher Verbindungen des Typs Ru (Aromat)PCl₂^[128,130,131]. Der Ru-P Abstand liegt im Bereich für Komplexe dieses Typs mit Phosphitliganden^[132-134]. Ebenso die Ru-Cl Abstände, sowie die Tatsache dass diese sich um ca. 4 pm unterscheiden. Auch die Bindungslängen zu den Kohlenstoffatomen des Cymolliganden sind vergleichbar mit denen literaturbekannter Verbindungen. Es ist zu erkennen, dass der aromatische Ring um 4.5° gegen die Ebene der beiden Chloride sowie des Phosphoratoms geneigt ist. Dies wird durch den *trans*-Einfluss des Phosphitliganden hervorgerufen. Wie zu erwarten, ist der Abstand Ru-C32 mit 226.7 pm am größten, da dieses Kohlenstoffatom sich in der *trans*-Position zum Phosphoratom befindet. Die Bindungslänge von Ru zu C35, welches sich auf der gleichen Seite befindet wie das Phosphoratom, ist hingegen mit 215.6 pm am kleinsten. Somit ergibt sich eine Bindungslängendifferenz von 11 pm. Auch ist eine Verkürzung der Bindung C32-C33 (1.353(9)), welche sich *trans* zum Phosphor befindet, gegenüber den Bindungen C34-C35 (1.430(9)) und C31-C36 (1.383(8)) zu erkennen. Dieses Verhalten wurde bereits in der Literatur für ähnliche Verbindungen beschrieben und ebenfalls auf den *trans*-Einfluss des Phosphors zurückgeführt^[130-134]. Dadurch kommt es auf der phosphorabgewandten Seite des Aromaten zu einer deutlichen Alternation der Bindungslängen, während dies auf der phosphorzugewandten Seite nicht zu beobachten ist. Der Torsionswinkel des Binaphthylrückgrats ist mit -55.2 ° vergleichbar mit dem des Palladiumkomplexes. Der Torsionswinkel zwischen dem Phenolring und dem Pyrazolring ist mit -49.0° nur leicht größer als beim Palladiumkomplex, obwohl hier keine Koordination über das Stickstoffatom erfolgt.

Abbildung 98. ^{31}P -NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .Abbildung 99. ^1H -NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 98) zeigt ein Singulett bei 134.0 ppm. Dies bestätigt, dass sich in diesem Fall lediglich ein Isomer gebildet hat. Im Vergleich zum freien Liganden ist eine Hochfeldverschiebung von 10.8 ppm zu beobachten. Der beobachtete Wert liegt in einem typischen Bereich für eine Verbindung diesen Typs^[133]. Wie erwartet zeigt das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 99) ebenfalls nur einen Signalsatz. Somit wird die Annahme gestützt, dass sich nur ein Isomer gebildet hat. Man erkennt zwei Dubletts bei 1.11 und 1.16 ppm für die beiden diastereotopen Methylgruppen des Isopropylsubstituenten der Cymol-Untereinheit. Das Methinproton der Isopropylgruppe ist als Septett bei 2.80 ppm zu beobachten. Bei 1.97 und 4.08 ppm sind zwei Singulets zu erkennen, welche den Methylgruppen am Cymol- bzw. Pyrazolligand zugeordnet werden können. Die diastereotopen aromatischen Protonen des Cymolringes treten als vier Dubletts in Resonanz (5.00, 5.24, 5.30, 5.59 ppm). Dies zeigt zudem, dass die Komplexierung erfolgreich war, da die aromatischen Protonen nicht mehr paarweise äquivalent sind. Aufgrund des chiralen Liganden sind sie nun ebenfalls diastereotop.

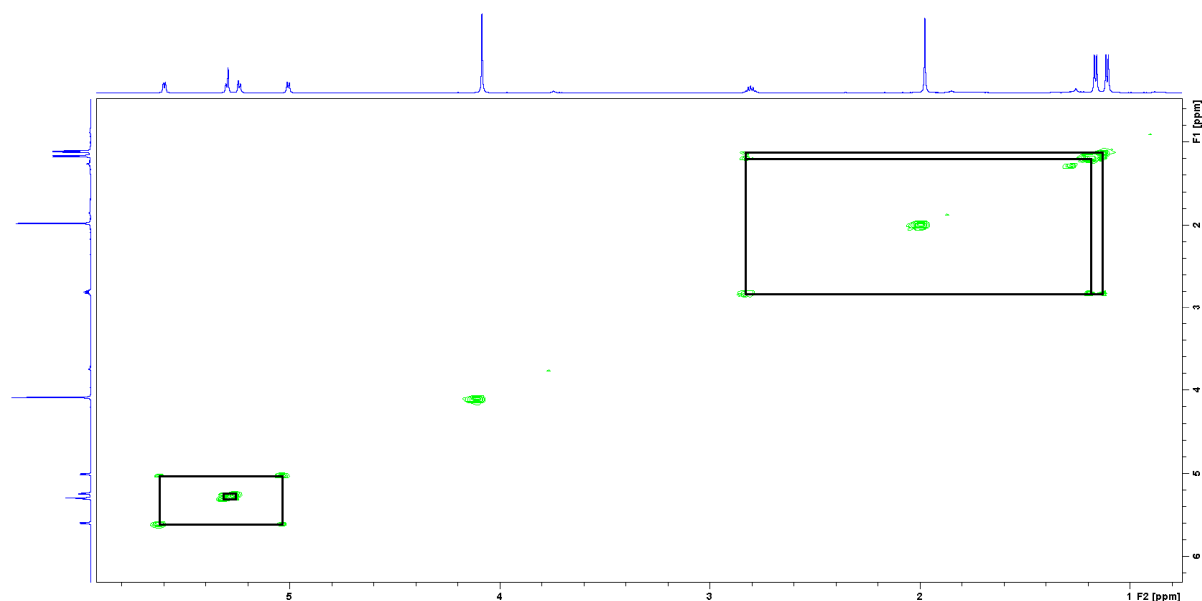


Abbildung 100. H,H -COSY-NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .

Das H,H -COSY-NMR-Spektrum (Abb. 100) zeigt, dass die Signale bei 5.00 und 5.59 ppm sowie die Dubletts bei 5.24 und 5.30 ppm miteinander korrelieren und somit jeweils zu einer Seite des Cymolringes gehören. Bei 6.80 und 7.58 ppm, sind zwei Dubletts der beiden Protonen des Pyrazolringes mit einer charakteristisch kleinen Kopplungskonstante von 1.8 Hz zu beobachten. Des Weiteren sind im Aromatenbereich Signale für weitere 16 Protonen vorhanden, zwölf des Binaphthylrückgrats und vier des Phenolrestes. Durch die

Komplexierung des Liganden sind nun nahezu alle Signale separiert. Daher wurde versucht eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen zu treffen. Hierzu wurden weiterhin noch ein ^{13}C -*HMQC*-, ^{13}C -*HMBC*-, sowie ein *J*-aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen.

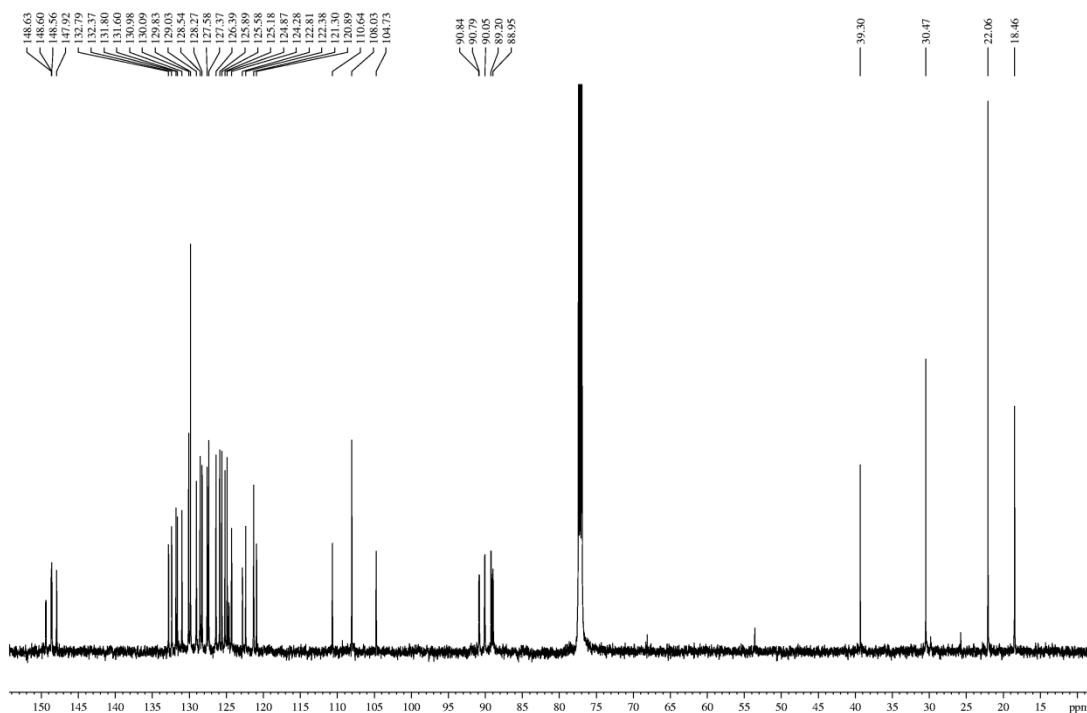


Abbildung 101. ^{13}C -NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 101) zeigt vier Signale im Aliphatenbereich. Das Signal bei 18.5 ppm ist der Methylgruppe des Cymols zuzuordnen. Die beiden diastereotopen Methylgruppen der Isopropyleinheit ergeben lediglich ein Signal bei 22.1 ppm. Der Unterschied zwischen den beiden Kohlenstoffatomen scheint hier so klein zu sein, dass die beiden Signale zusammenfallen. Das *HMQC*-NMR-Spektrum bestätigt, dass dieses Signal durch beide Methylgruppen hervorgerufen wird. Das Signal bei 30.5 ppm ist dem zentralen Kohlenstoffatom der Isopropylgruppe zuzuordnen. Die *N*-Methylgruppe des Pyrazolrings tritt bei 39.3 ppm in Resonanz. Die Signale der vier Methinkohlenstoffatome des Cymolrings sind bei 90.8, 90.1, 89.2 und 89.0 ppm zu beobachten. Aufgrund der *P,C*-Kopplung sind die ersten drei Signale zu Dubletts aufgespalten. Das vierte Signal ist zwar verbreitert, jedoch ist die Kopplungskonstante zu klein um noch aufgelöst zu werden. Die Kopplungskonstante des Signals bei 90.8 ppm beträgt 7.2 Hz, die der beiden anderen Dubletts 3.1 Hz. Da die

Kopplungskonstante in *trans*-Position zum Phosphor am größten sein sollte, kann dieses Ergebnis als Hinweis darauf angesehen werden, dass dieses Kohlenstoffatom *trans* zum Phosphor lokalisiert ist.

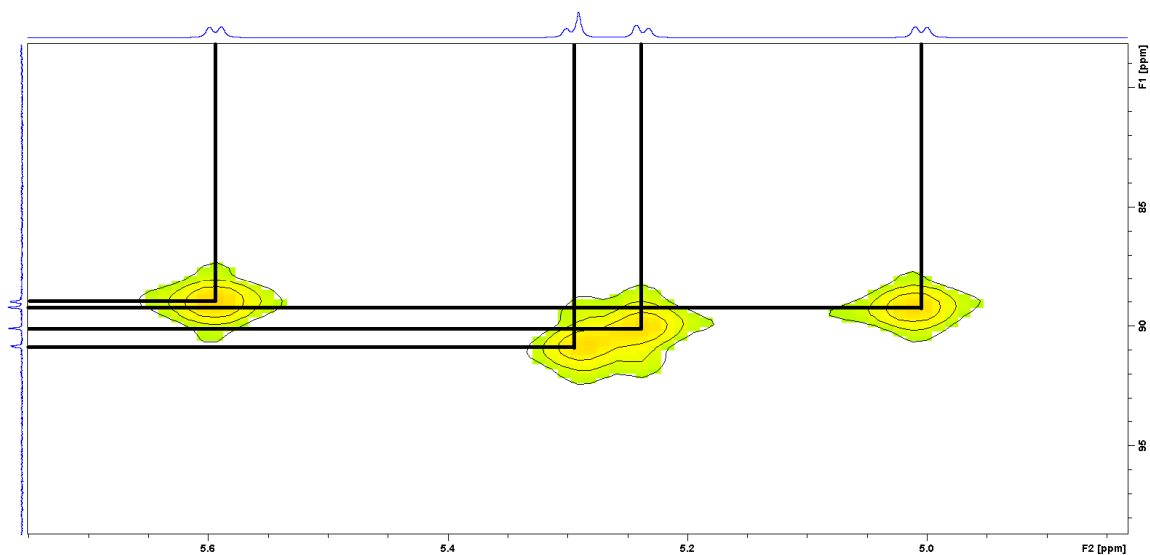


Abbildung 102. *HMOC*-NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .

Das *HMOC*-Spektrum zeigt ein Korrelationssignal dieses Kohlenstoffatoms zum Signal des Protons bei 5.30 ppm, somit befindet sich dieses Proton in der *trans*-Position zum Phosphit.

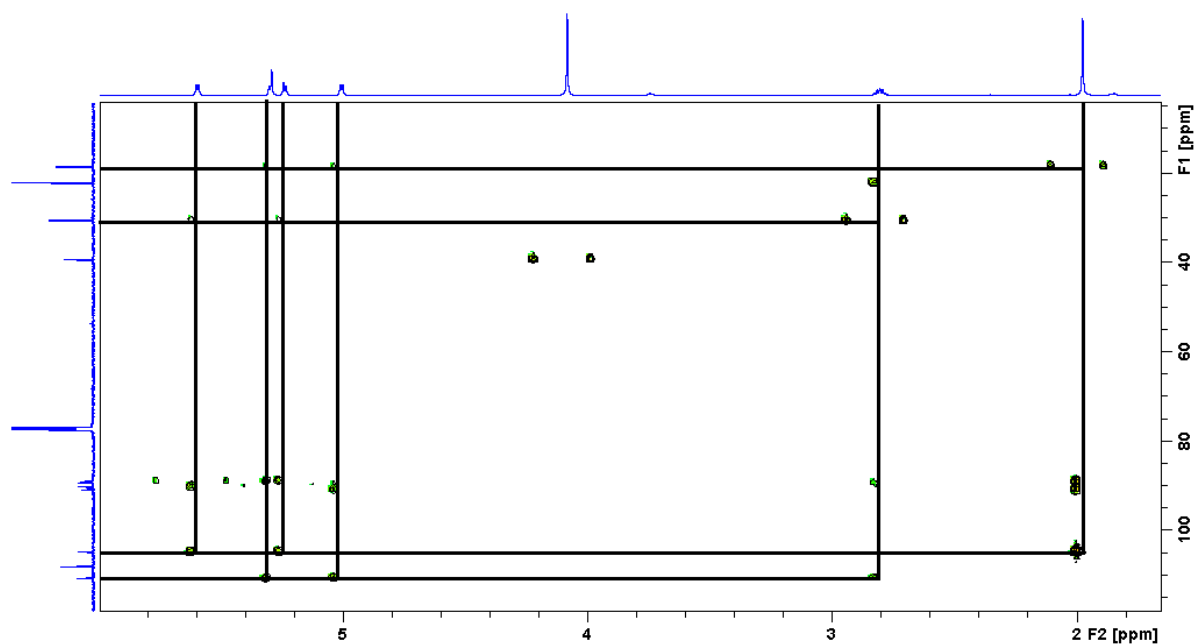


Abbildung 103. *HMBC*-NMR-Spektrum von **49** in CDCl_3 .

Mit Hilfe des *HMBC*-NMR-Spektrums können einerseits die beiden quartären Kohlenstoffatome des Cymolringes den Signalen bei 110.6 und 104.7 ppm zugeordnet werden. Weiterhin ist es möglich, die vier Signale den einzelnen Protonen und Kohlenstoffatomen zuzuordnen. Unter der zuvor getroffenen Annahme, dass sich das Kohlenstoffatom des Signals bei 90.8 ppm *trans* zum Phosphor befindet, kann folgende Zuordnung getroffen werden: Aufgrund der Crosspeaks im *HMBC*-Spektrum korrespondiert das Signal bei 110.6 ppm zu dem quartären Kohlenstoff auf der Seite des Isopropylrestes des Cymols. Da dieses Signal ebenfalls einen Crosspeak zum Signal 5.30 ppm im ^1H -NMR-Spektrum zeigt, befindet sich dieses Signal, ebenso wie das Signal bei 5.00 ppm in *ortho*-Position zur Isopropylgruppe. Somit ergibt sich, dass sich eines dieser beiden Protonen *trans* zum Phosphordonor angeordnet ist. Dies ist konsistent mit der Festkörperstruktur und gibt auch die Größen der *P,C*-Kopplungskonstanten wieder. Die erhaltene Zuordnung ist in der folgenden Tabelle noch einmal zusammengefasst.

C/H	$\delta\ ^1\text{H}$	$\delta\ ^{13}\text{C}$
31	-	110.6
32	5.30	90.8
33	5.24	90.1
34	-	104.7
35	5.59	89.0
36	5.00	89.2

Tabelle 7 Zuordnung der NMR-Signale, Numerierung analog Abbildung 97.

Auffällig ist die starke Separierung der beiden Signale des Cymols auf der Seite des *P,N*-Liganden, während sich die Signale auf der abgewandten Seite sehr viel weniger unterscheiden. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte der Einfluss des Ringstroms eines der aromatischen Ringe des Liganden sein. Der Aromatenbereich ist durch die hohe Anzahl an Signalen sehr komplex. Im Vergleich zum freien Liganden sind die Signale jedoch deutlich separiert.

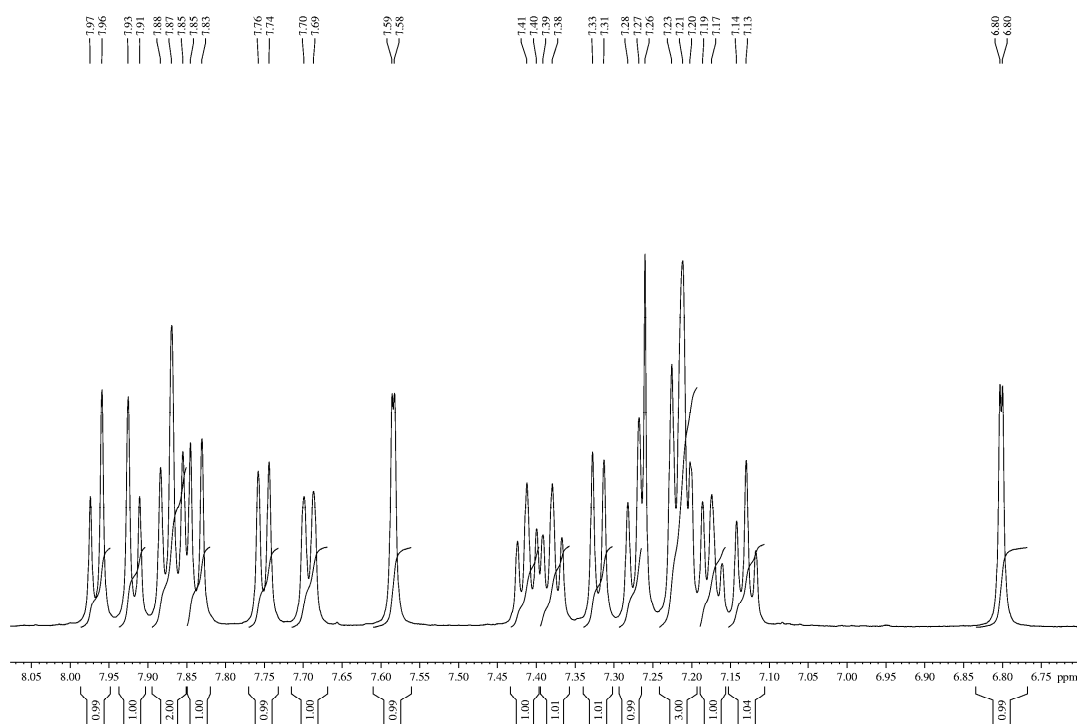
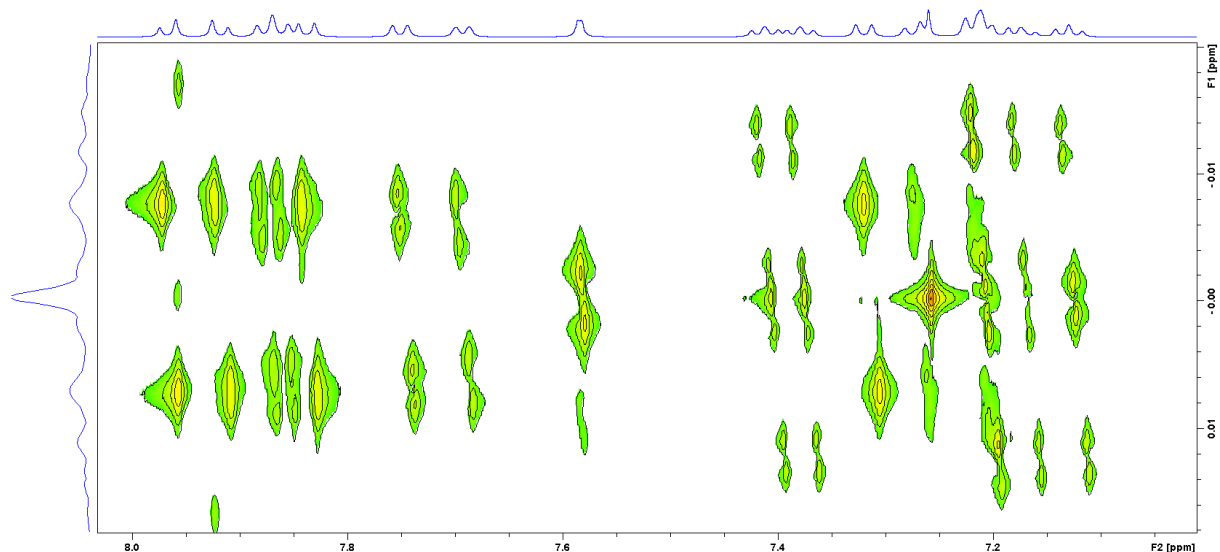
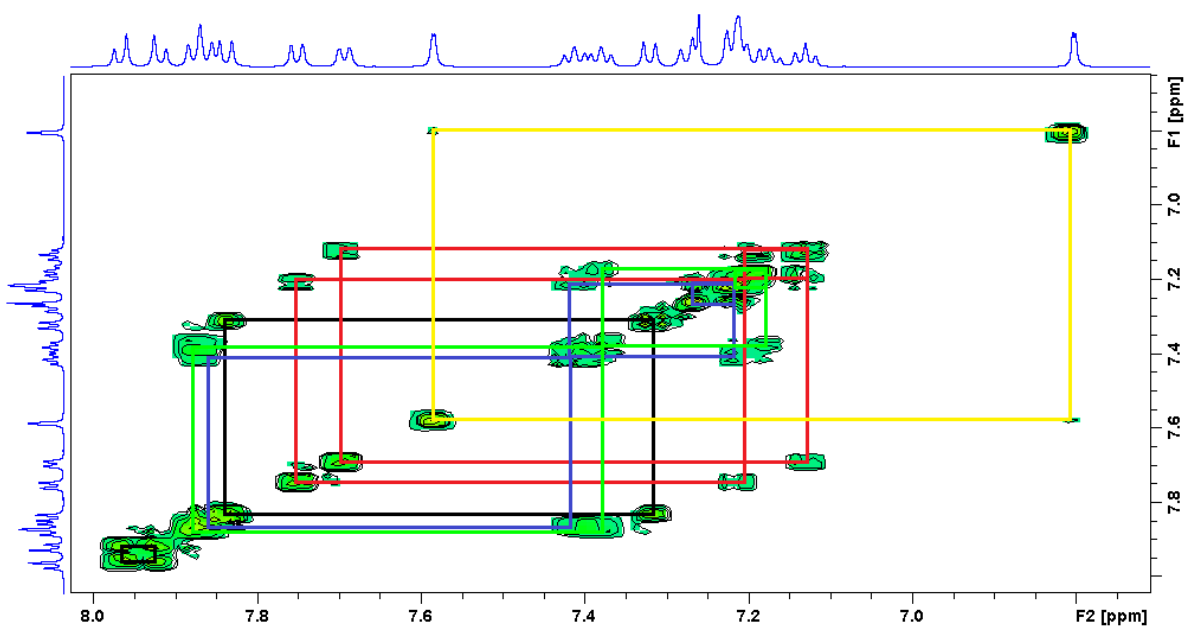


Abbildung 104. Ausschnitt des Aromatenbereichs des ^1H -NMR-Spektrums von **49**.

Bei 7.59 und 6.80 ppm sind die zwei Dubletts der beiden Pyrazolprotonen mit der charakteristischen Kopplungskonstante von 1.9 Hz zu beobachten (Abb. 104). Das Signal in der 4-Position zeigt im Vergleich zum freien Liganden eine leichte Tieffeldverschiebung. Die Auflösung des Protonen NMR-Spektrums ist zu gering um die 4J -Kopplungen der Aromatensignale zu erkennen, im J -aufgelösten Spektrum ist dies jedoch möglich.

Abbildung 105. J -aufgelöstes ^1H -NMR-Spektrum.Abbildung 106. H,H -COSY-NMR-Spektrum.

Es sind vier Dubletts bei 7.97, 7.92, 7.84 und 7.32 ppm zu finden (Abb. 105), wobei die ersten und die letzten beiden jeweils eine Kopplung zueinander aufweisen (Abb. 106). Diese Signale sind somit den Protonen in Position 3, 4, 3' und 4' des Binaphthylrückgrats zuzuordnen. Hierbei ist auffällig, dass eines der vier Signale im Vergleich zu den anderen um ca. 0.6 ppm hochfeldverschoben ist. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass sich das Proton im Ringstrom des Pyrazolringes befindet. Die Festkörperstruktur deutet ebenfalls auf diese

Interpretation hin, da sich der Pyrazolring durch die Komplexierung auf einer Seite des Binaphthylsystems befindet und durch die Rotation in Richtung des Protons in Position 3 dieses Naphthylringes zeigt. Das J_{res} -NMR Spektrum zeigt dass es sich bei dem Multiplett bei 7.87 ppm nicht um ein Triplet handelt, sondern um zwei sich überlagernde dublettierte Dubletts. Das Multiplett bei 7.21 ppm kommt durch die Überlagerung von zwei dublettierten Triplets und einem dublettierten Dublett zustande. Durch das *HMBC*-NMR-Spektrum kann gezeigt werden, dass die beiden dublettierten Dubletts bei 7.75 und 7.70 ppm den Protonen des Phenolringes zuzuordnen sind. Wobei letzteres ein Korrelationssignal zu C1 mit deutlich höherer Intensität zeigt, woraus geschlossen werden kann, dass es sich bei diesem Signal um das Proton in Position 6 handelt. Die beiden zugehörigen Pseudotriplets der Protonen in 4 und 5 Position sind als Teil des Multipletts bei 7.21 ppm bzw. bei 7.13 ppm zu finden. Eine Naphthyleinheit liefert ein dublettiertes Dublett bei 7.28 ppm, ein Pseudotriplett als Teil des Multipletts bei 7.21 ppm, ein Pseudotriplett bei 7.41 ppm sowie ein dublettiertes Dublett als Teil des Multipletts bei 7.87 ppm. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Komplexierung auf die Protonen in 8 und 8' Position nur einen geringen Einfluss haben sollte, ergibt sich, dass diese Protonen zu letztgenanntem Multiplett führen. Somit sind die zuvor genannten Signale den Protonen in den Positionen 8, 7, 6 und 5 zuzuordnen. Die Protonen in den Positionen 8', 7', 6' und 5' sind somit folgenden Signalen zuzuordnen: Ein dublettiertes Dublett als Teil des Multipletts bei 7.87 ppm, zwei Pseudotriplets bei 7.38 und 7.17 ppm sowie ein dublettiertes Dublett als Teil des Multipletts bei 7.21 ppm. Bei diesem Teil des Ligandenrückgrades ist die Separierung der beiden Naphthyleinheiten deutlich geringer als bei den Signalen der Protonen in der 3 und 4 Position. Dies könnte zum einen auf die größere Entfernung zum Metallzentrum zurückzuführen sein und zum anderen auf das Fehlen des Ringstromeinflusses des Pyrazolfragmentes.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind im Aromatenbereich neben den zuvor angesprochenen zwei Signalen des Cymolringes, wie zu erwarten, 29 Signale zu erkennen. Durch die große Anzahl der Signale im Bereich zwischen 120-135 ppm, mit 24 Signalen, ist hier keine Zuordnung möglich. Lediglich das Signal bei 131.0 ppm kann dem Proton in Position 5 des Pyrazolringes zugeordnet werden. Die Signale in den Positionen 3 und 4 sind bei 147.9 und 108.0 ppm zu finden. Bei 149.6 und 148.82 ppm sind die beiden Signale der Kohlenstoffatome in Position 2 und 2' des Binaphthylsystems zu erkennen. Durch die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplung sind beide Signale zu Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 8.3 Hz aufgespalten. Das *ipso*-Kohlenstoffatom

des Phenolringes tritt ebenfalls als Dublett bei 148.79 ppm in Resonanz. Hier ist die $^2J_{PC}$ -Kopplungskonstante mit 9.7 Hz größer als bei den Naphtholkohlenstoffatomen.

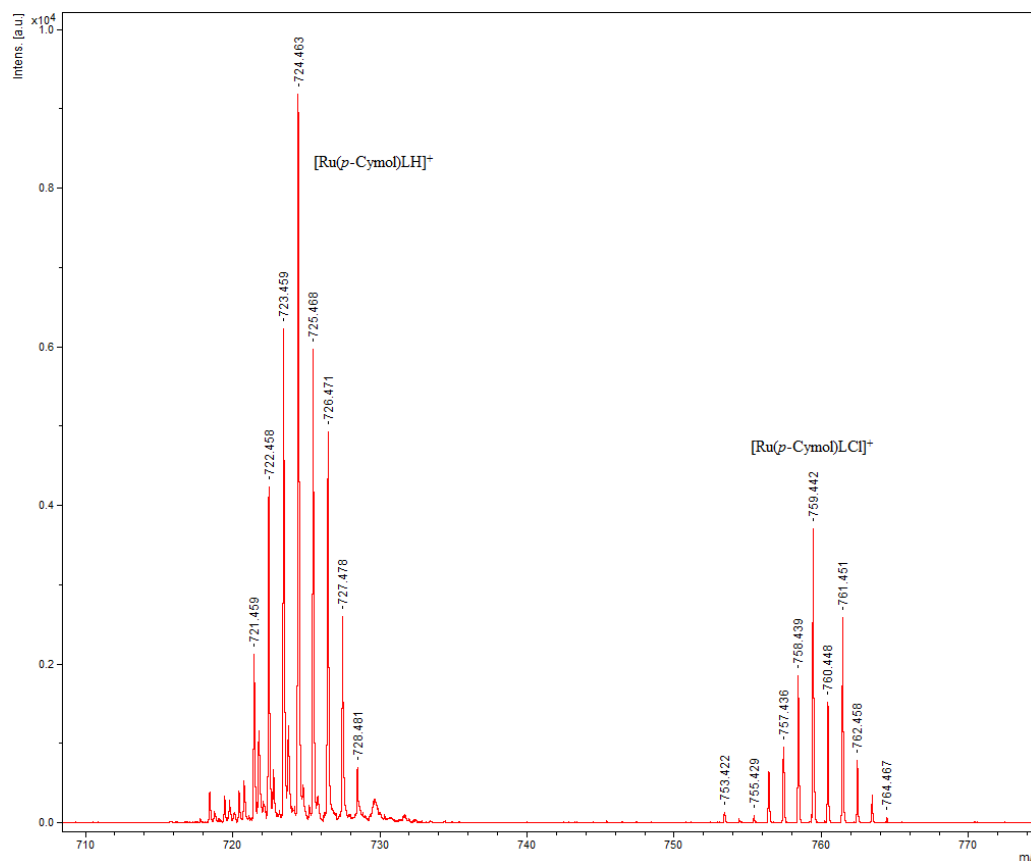


Abbildung 107. MALDI-TOF-Massenspektrum von **49**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 107) zeigt neben dem Signal des freien Liganden die beiden oben abgebildeten Signale. Das Signal mit dem Hauptpeak bei 759 m/z entspricht $[\mathbf{49}\text{-Cl}]^+$. Das intensivere Signal mit dem Hauptpeak bei 724 m/z entspricht einem Hydridokomplex. Das Auftreten dieser Spezies in den MALDI-TOF-Massenspektren bei Verbindungen diesen Typs wurde bereits zuvor beobachtet^[135].

3.2.3 Chlorido[(η^6 -para-cymol)(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]ruthenium(II)perchlorat (**50**)

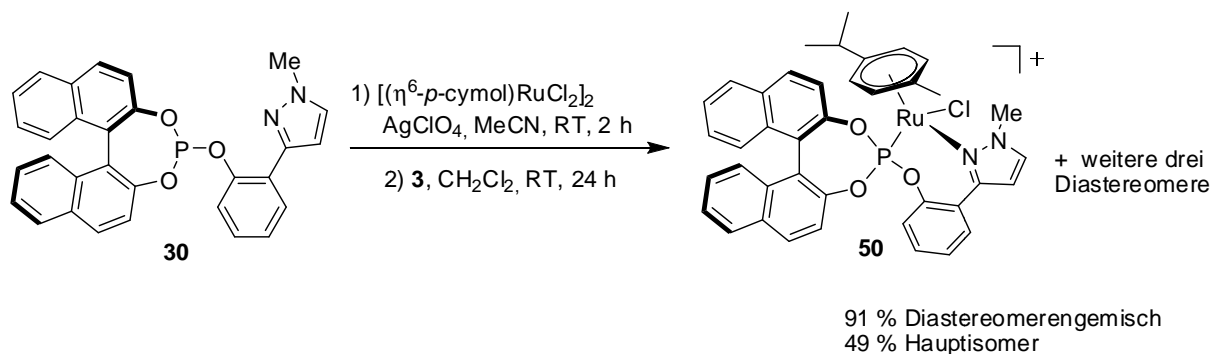


Abbildung 108. Darstellung von **50**.

Wie im vorangegangenen Abschnitt diskutiert, können *P,N* Liganden auch zweizählig an das Ru(Cymol)-Fragment koordinieren. Von Verbindungen dieser Art ist bekannt, dass das Rutheniumatom ein Chiralitätszentrum darstellt^[136-138]. Es lässt sich analog zu einem Stereozentrum an einem Kohlenstoffatom behandeln. Das Zentralatom ist von vier unterschiedlichen Substituenten umgeben (Abb. 109). Der Austausch von zwei Substituenten liefert zwei Enantiomere, somit besteht bei Verwendung eines chiralen Liganden die Möglichkeit zur Bildung zweier Diastereomere. Bei der Bestimmung der Konfiguration wird hierbei dem Cymolring die Ordnungszahl 36 und somit die höchste Priorität zugeordnet.

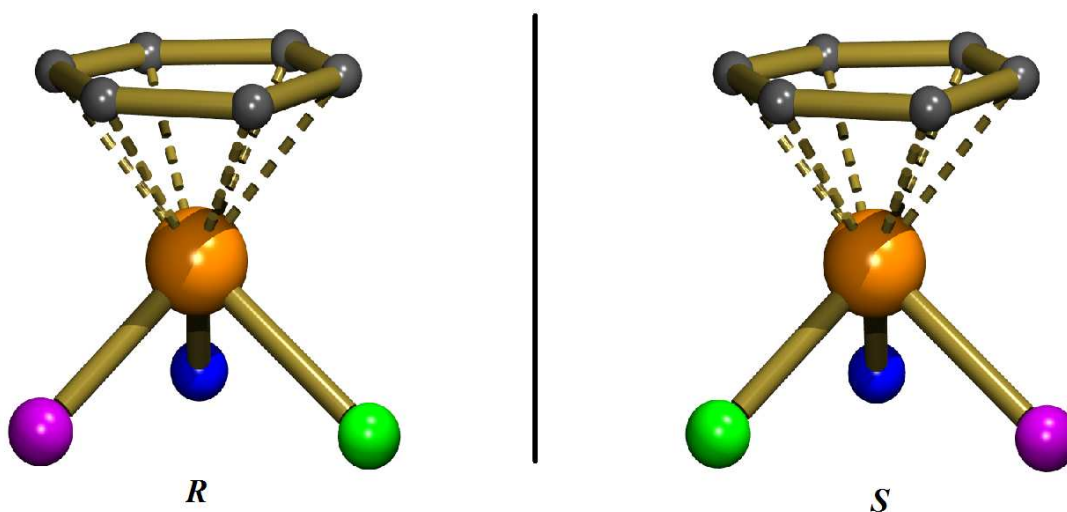
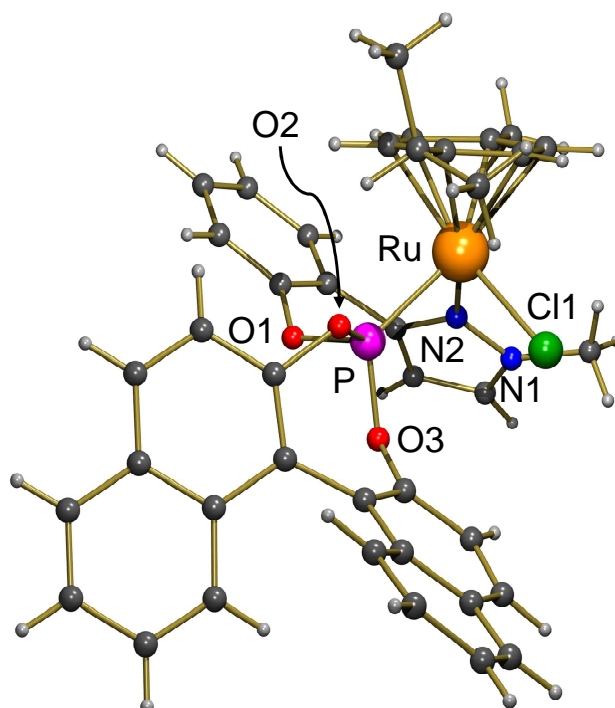


Abbildung 109. Bildung des Stereozentrums bei Ru-Cymol-Komplexen.

Kommt es auch bei diesem Komplex zur Ausbildung von Isomeren aufgrund der gehinderten Ringinversion des Metallacyclus, ist die Bildung von vier Diastereomeren zu erwarten. Zunächst wurde ein Anionenaustausch eines der beiden Chloride durch Umsetzung des dimeren Ausgangskomplexes mit Silberperchlorat in Acetonitril bei RT vorgenommen. Die gleiche Umsetzung wurde auch mit anderen nichtkoordinierenden Anionen durchgeführt, jedoch konnte nur mit Perchlorat eine erfolgreiche Kristallisation durchgeführt werden. Auf diese Weise erhält man einen Solvenskomplex, der mit dem Acetonitril einen labil gebundenen Liganden enthält, welcher leichter durch den *P,N*-Liganden substituiert werden kann. Anschließende Umsetzung mit **30** in Dichlormethan liefert einen orange-roten Feststoff. Das ¹H-NMR Spektrum zeigt vier Signalsätze in einem Verhältnis von 10:3.5:2:0.5. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigt drei Signale bei 144.4, 142.0 und 137.7 ppm. Das Signal des vierten Isomers ist vermutlich wegen der geringen Intensität nicht zu erkennen. Aufgrund der sich überlagernden Signale wird hier auf eine detaillierte Diskussion des ¹H-NMR-Spektrums verzichtet. Da sich vier Isomere bilden, während im Falle von Verbindung **49** mit dem einzähnig koordinierten Liganden lediglich eine Spezies zu beobachten ist, lässt sich die Interpretation der Ergebnisse des Palladiumkomplexes weiter untermauern. Da die Isomerenbildung nur bei der bidentaten Koordinationsweise des Liganden zu beobachten ist, muss diese auf einen dynamischen Prozess im Ligandenrückgrat zurückzuführen sein.

Mittels Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Chloroform konnte das Hauptisomer in Form eines dunkelroten mikrokristallinen Feststoffes in einer Ausbeute von 49% erhalten werden. Die anderen Isomere konnten nicht in reiner Form erhalten werden.

Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle konnten durch Übersichten einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan mit Pentan erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in Form von dunkelroten Kristallen in der Raumgruppe $P2_1$ mit einem Äquivalent CHCl_3 pro Formeleinheit.

Abbildung 110. Festkörperstruktur des Komplexations von **50**.

Wie erwartet koordiniert der Ligand nun zweizählig an das Rutheniumzentrum, wodurch wiederum ein klavierstuhlförmiger Komplex entsteht (Abb. 110). Der siebengliedrige Metallacyclus liegt in einer Wannenkongformation vor. Das Rutheniumion liegt in diesem Diastereomer in der (*R*)-Konfiguration vor. Ausgewählte Bindungslängen und –abstände sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

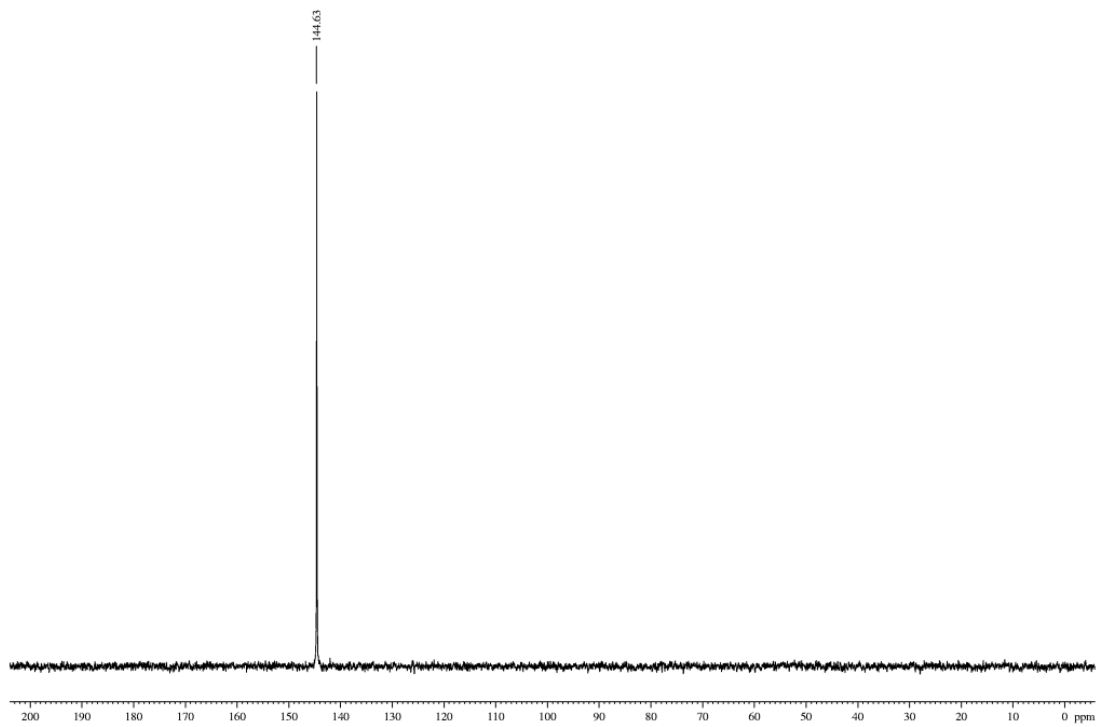
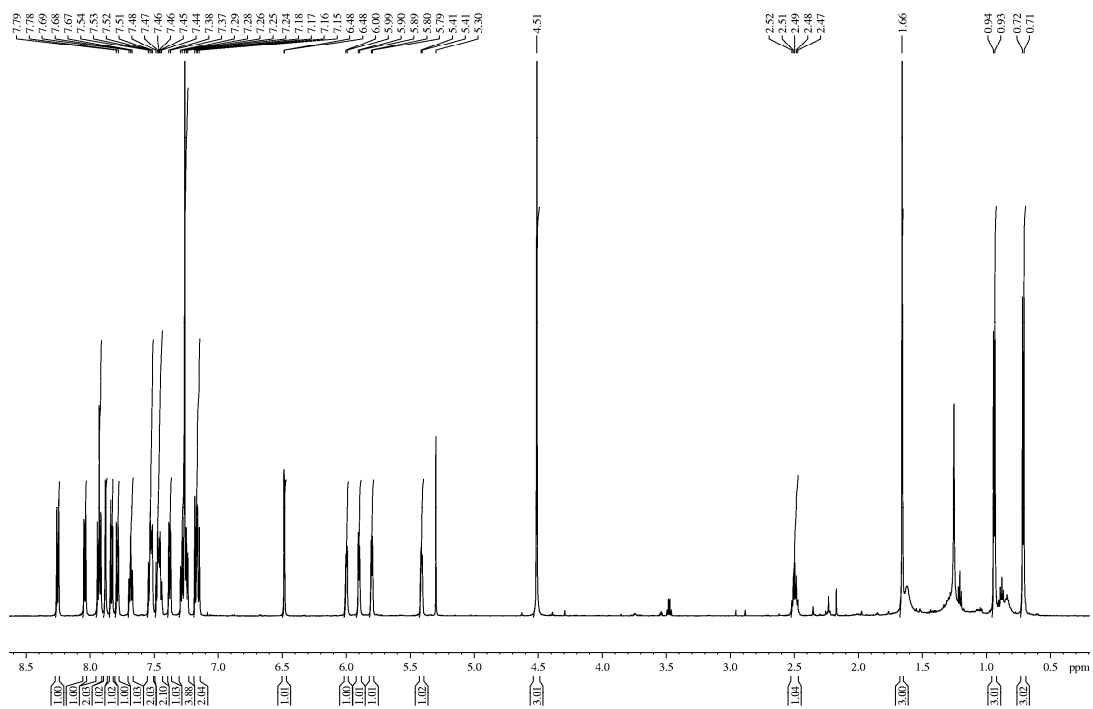
50	Å
Ru - P	2.2577(10)
Ru - N(2)	2.125(3)
Ru - Cl (1)	2.3854(10)
Ru - C (31)	2.259(3)
Ru - C (32)	2.201(4)
Ru - C (33)	2.209(4)
Ru - C (34)	2.276(4)
Ru - C (35)	2.255(4)
Ru - C (36)	2.216(4)

50	°
Cl (1) - Ru - N (2)	92.86(10)
Cl (1) - Ru - P	83.26(3)
N (2) - Ru - P	83.93(10)
C(11)-C(12) - C(22)-C(21)	-50.7(5)
C(2)-C(3) - C(5)-C(6)	52.2(5)

Tabelle 8 Bindungslängen und –winkel in Verbindung **50**.

Die Bindungsparameter sind sehr ähnlich zu denen des Komplexes **49**. Der Ru-P Abstand ist um 2.26 pm verlängert. Dies steht im Einklang mit der Tieffeldverschiebung des Signals im ^{31}P -NMR Spektrum und ist vermutlich auf die schwächere Rückbindung zum Phosphordonor im nun geladenen Komplex zurückzuführen. Da es sich um die erste Verbindung dieses Typs mit einem Phosphit handelt, ist ein Vergleich mit Literaturdaten der Ru-P Bindungslänge nur bedingt möglich^[139-141]. Der Ru-N Abstand liegt im Bereich ähnlicher Verbindungen mit pyrazolhaltigen Liganden^[142-144]. Die Ru-Cl Bindungslänge ist nahezu unverändert. Die Ru-C Abstände sind im Mittel ebenfalls leicht verlängert. Dies könnte ebenfalls in der schwächeren Rückbindung begründet sein. Hierbei ist die größte Bindungslängenänderung bei den Kohlenstoffatomen zu beobachten, welche sich auf der Seite des Phosphoratoms befinden, während die Abstände zu den Kohlenstoffatomen, welche *trans* zum Phosphor angeordnet sind, sich kaum verändern. Dies kann so interpretiert werden, dass allgemein die Rückbindung abnimmt und die Bindungslängen somit zunehmen. Gleichzeitig nimmt aber der *trans*-Einfluss des Phosphoratoms aufgrund der ebenfalls geschwächten Rückbindung ab. Somit ist der Unterschied in den einzelnen Ru-C Bindungslängen kleiner. Hierdurch wird auch der Winkel, um den der Cymolring zur Seite geneigt ist, mit 3° kleiner als im Falle von **49**. Die Bindungswinkel sind vergleichbar mit denen des Neutralkomplexes. Die Diederwinkel zwischen den Naphthyleinheiten sowie zwischen dem Phenol und dem Pyrazolring sind ebenfalls vergleichbar mit den beiden zuvor diskutierten Komplexen.

Der erhaltene kristalline Feststoff wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 111) zeigt ein Singulett bei 144.6 ppm welches dem Hauptisomer entspricht. Im Vergleich zum einzähnig gebundenen Liganden ist ein Tieffeldshift von ca. 10 ppm zu beobachten, da es sich nun um einen einfach positiv geladenen Komplex handelt und nicht mehr um einen Neutralkomplex. Im Vergleich zum freien Liganden ist nur eine geringfügige Verschiebung von weniger als einem ppm zu beobachten.

Abbildung 111. ^{31}P -NMR-Spektrum von **50** in CDCl_3 .Abbildung 112. ^1H -NMR-Spektrum von **50** in CDCl_3 .

Im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 112) sind zwei Dubletts bei 0.71 und 0.94 ppm und ein Septett bei 2.49 ppm der Isopropylgruppe sowie ein Singulett bei 1.66 ppm der Methylgruppe des Cymolringes zu erkennen. Die aromatischen Protonen treten als vier Dubletts bei 6.00, 5.90, 5.80 und 5.41 ppm in Resonanz. Im H,H -COSY-Spektrum zeigen die beiden ersten sowie die beiden letzten Dubletts Korrelationssignale und sind somit jeweils einer Seite des Cymolringes zuzuordnen. Hier ist eine Verschiebung zu tieferem Feld zu erkennen. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass aufgrund des nun geladenen Komplexes die π -Rückbindung geschwächt wird und somit die Elektronendichte im Cymolring abnimmt. Bei den Substituenten hingegen ist ein Hochfeldshift zu erkennen, da die Aromatizität durch die fehlende Rückbindung gestört wird und somit der Ringstromeffekt abnimmt. Die Protonen der *N*-Methylgruppe treten als Singulett bei 4.51 ppm in Resonanz. Durch die Koordination des Stickstoffatoms erfahren diese Protonen einen Tieffeldshift von 0.43 ppm. Die beiden Pyrazolprotonen treten als Dubletts bei 7.88 und 6.48 ppm mit einer charakteristisch kleinen Kopplungskonstante von 2.4 Hz in Resonanz. Das Signal des Protons in 4-Position erfährt einen Tieffeldshift von 0.3 ppm während das Signal des Protons in der 5-Position eine Hochfeldverschiebung von 0.32 ppm erfährt. Der Aromatenbereich ist durch die hohe Anzahl von Protonen wieder sehr komplex (Abb. 113). Insgesamt sind Signale für 16 Protonen zu erkennen, 12 vom Binaphthylrückgrat und vier vom Phenolring. Einige der Signale sind wieder gut separiert, während sich andere überlagern. Um eine Zuordnung treffen zu können wurde ein H,H -COSY-Spektrum aufgenommen (Abb. 114). Die korrelierenden Signale jedes Spinsystems sind in verschiedenen Farben verbunden. In schwarz die beiden Protonen des Pyrazolringes. In violett und gelb sind die vier Signale bei 8.25, 7.79, 7.94 und 7.83 ppm der Protonen in 3, 4, 3' und 4'-Position der beiden Naphthyleinheiten markiert. Das Signal bei 7.94 ppm zeigt eine Überlagerung mit einem weiteren Dublett. Beim Vergleich mit dem NMR-Spektrum von **49** fällt auf, dass das vierte Signal nicht mehr hochfeldverschoben ist. Hier liegen wieder drei Signale in einem ähnlichen Bereich, das vierte ist hier um 0.3 ppm zu tieferem Feld verschoben. Allerdings kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob diese beiden abweichenden Signale zum gleichen Proton gehören. Die Tatsache, dass die drei anderen Signale leicht zu tieferem Feld verschoben sind und sich an der Koordinationsumgebung wenig ändert, kann aber als Indiz hierfür angesehen werden. Dies wäre auch konsistent mit der Vermutung, dass bei **49** der Hochfeldshift durch den Ringstrom des Pyrazolringes verursacht wird. Durch die Koordination zeigt der Pyrazolring weg von den Naphthylprotonen. Weiterhin sind drei Gruppen von je vier korrelierenden Signalen zu

finden. Zur ersten Gruppe gehören folgende Signale, ein Dublett bei 8.04 ppm, zwei Triplets bei 7.54 und 7.28 ppm, welche mit einem anderen Signal bzw. dem Lösungsmittel überlagert sind und einem Dublett bei 7.16 ppm. Die Signale wurden in Rot markiert. Zu der zweiten Gruppe von Signalen gehören ein Dublett bei 7.92 ppm, zwei Triplets bei 7.47 und 7.25 ppm sowie ein Dublett bei 7.18 ppm welche in blau markiert wurden. Die ersten drei Signale sind jeweils wieder überlagert. Die dritte Gruppe, in grün markiert, bilden ein Dublett bei 7.38 ppm, zwei Triplets bei 7.68 und 7.45 ppm sowie ein Dublett bei 7.51 ppm, wobei die beiden letzteren Signale überlagert sind.

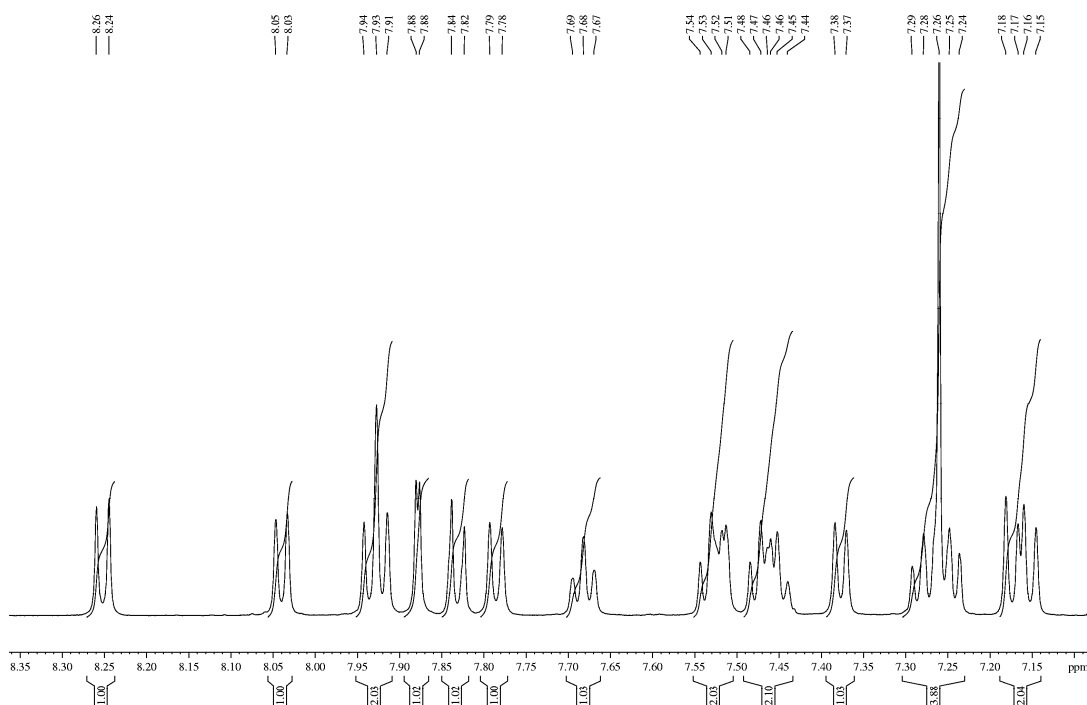
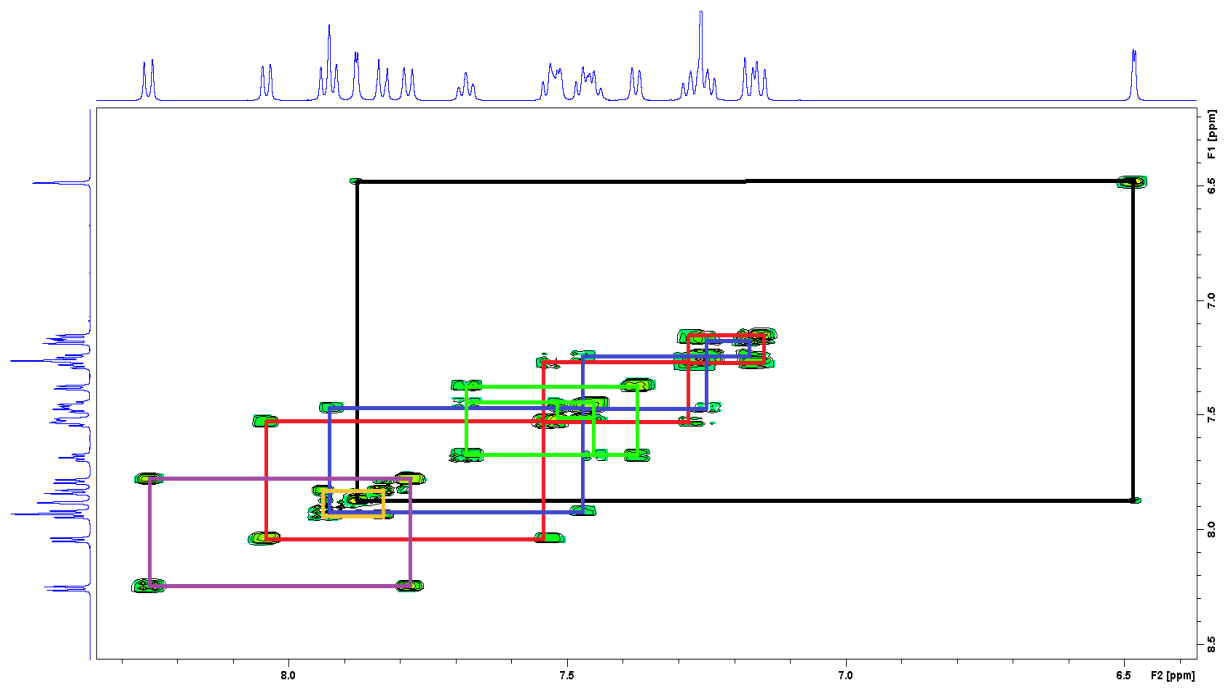
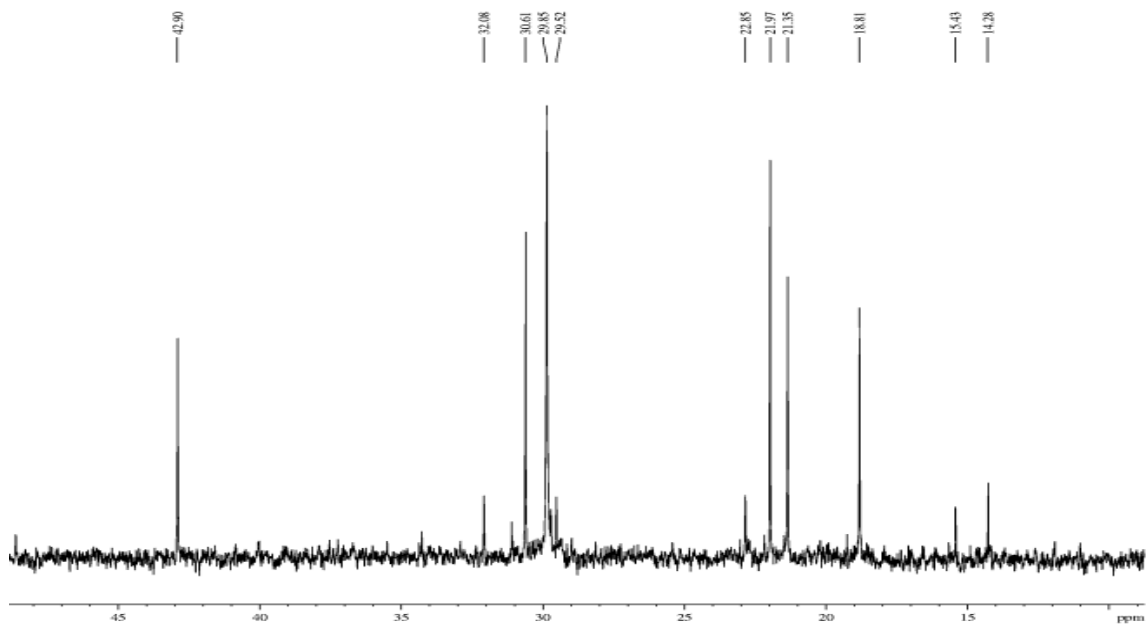


Abbildung 113. Ausschnitt des Aromatenbereichs des ^1H -NMR-Spektrums von **50**.

Abbildung 114. *H,H-COSY*-NMR-Spektrum von **50**.Abbildung 115. Aliphatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **50** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt im Aliphatenbereich wie zu erwarten fünf Signale (Abb. 115). Daneben sind noch weitere Signale von Diethylether und Resten von Schliff fett zu erkennen, welche beim Kristallisieren eingeschleppt wurden. Die hohe Intensität dieser Signale ist damit zu erklären, dass der Komplex während der Messung auskristallisiert ist.

Unter Verwendung des *HMQC*-Spektrums kommt man zu folgender Zuordnung: Das Signal bei 18.8 ppm ist der Methylgruppe des Cymolringes zuzuordnen. Die Signale bei 21.4, 22.0 und 30.6 ppm korrespondieren mit den beiden Methylgruppen bzw. dem Methinkohlenstoffatom der Isopropylgruppe der Cymoleinheit. Das Kohlenstoffatom der *N*-Methylgruppe wird bei 42.9 ppm beobachtet.

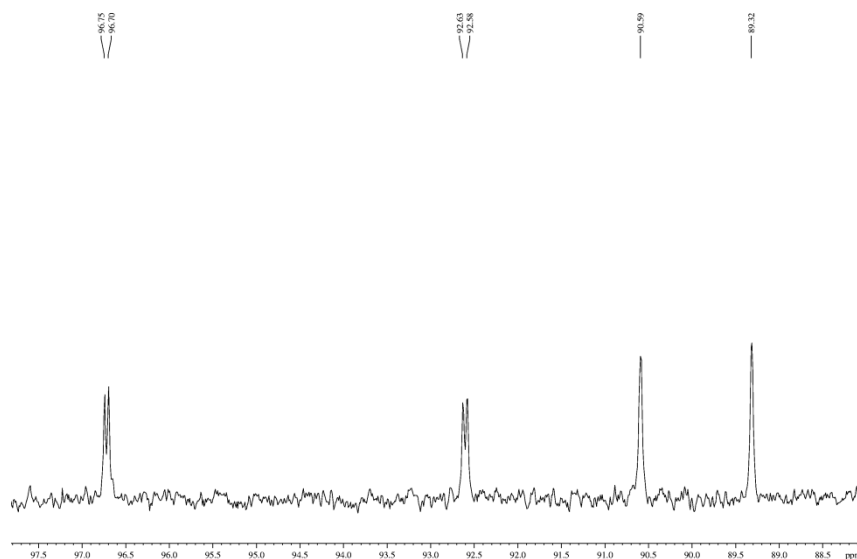


Abbildung 116. Ausschnitt des ^{13}C -NMR-Spektrums von **50**.

Die vier Methinkohlenstoffatome des Cymolringes treten bei 96.7, 92.6, 90.6 und 89.3 ppm in Resonanz (Abb. 116). Hierbei zeigen die beiden Signale bei tieferem Feld eine $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante von 6.9 bzw. 7.2 Hz, während bei den beiden Signale bei höherem Feld keine Kopplung zu beobachten ist. Diese beiden Signale sind daher den beiden Kohlenstoffen in *trans*-Position zum Phosphor zuzuordnen. Im *HMQC*-Spektrum ist zu erkennen, dass die beiden Dubletts mit den beiden Protonensignalen bei 6.00 und 5.90 ppm korrelieren, während die beiden Singulets Crosspeaks zu den beiden Signalen bei 5.80 und 5.41 ppm zeigen. Somit können die beiden Protonensignale bei höherem Feld der Phosphor abgewandten Seite des Cymolringes zugeordnet werden. Wie schon beim ungeladenen

Komplex beobachtet, zeigt diese Seite eine geringere Separierung der Signale. Eines der vier Signale ist deutlich zu höherem Feld verschoben. Ein Vergleich mit der Festkörperstruktur legt die Vermutung nahe, dass sich dieses Proton im Ringstrom des Phenolringes befindet. Da sich die P,C -Kopplungs-konstanten der beiden Kohlenstoffatome kaum unterscheiden ist keine Aussage möglich, welches *trans* zum Phosphor angeordnet ist. Die beiden quartären Kohlenstoffatome treten bei 114.5 und 107.8 ppm in Resonanz.

Im Aromatenbereich sind die zu erwartenden 29 Signale des Liganden zu beobachten (Abb. 117). Eine Zuordnung ist hier nicht möglich, da die Signale zu dicht zusammenliegen und sich teilweise überlagern. Lediglich die beiden Kohlenstoffatome des Pyrazolringes sind eindeutig den Signalen bei 139.9 und 111.1 ppm zuzuordnen.

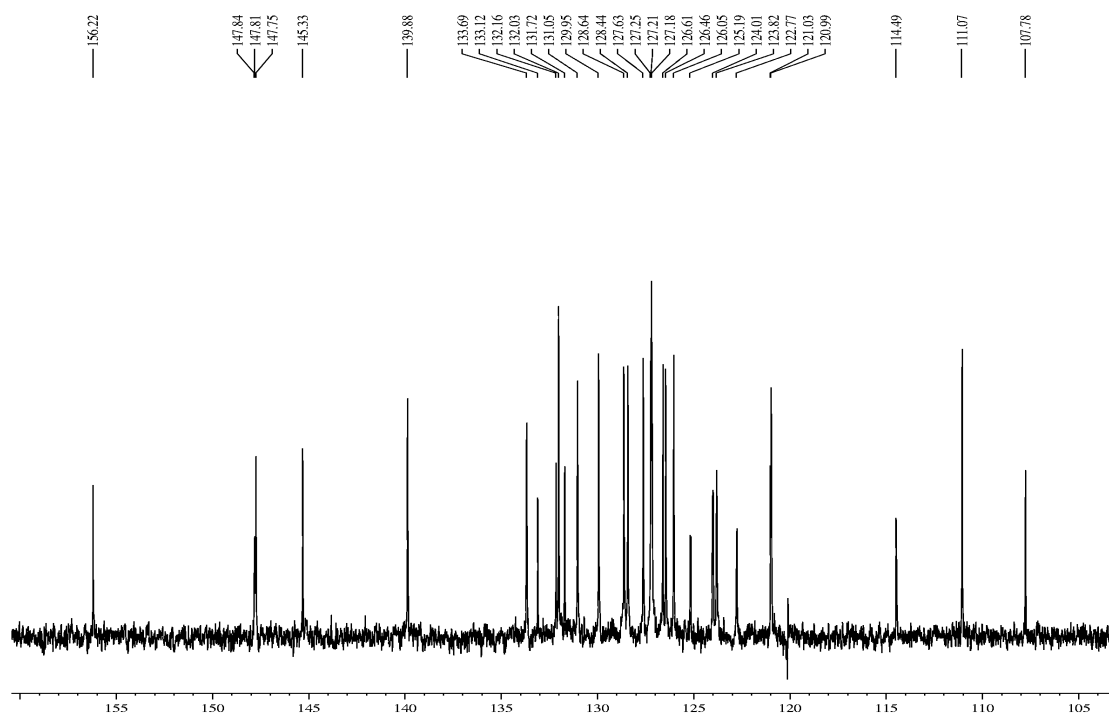


Abbildung 117. Aromatenbereich des ^{13}C -NMR-Spektrums von **50** in CDCl_3 .

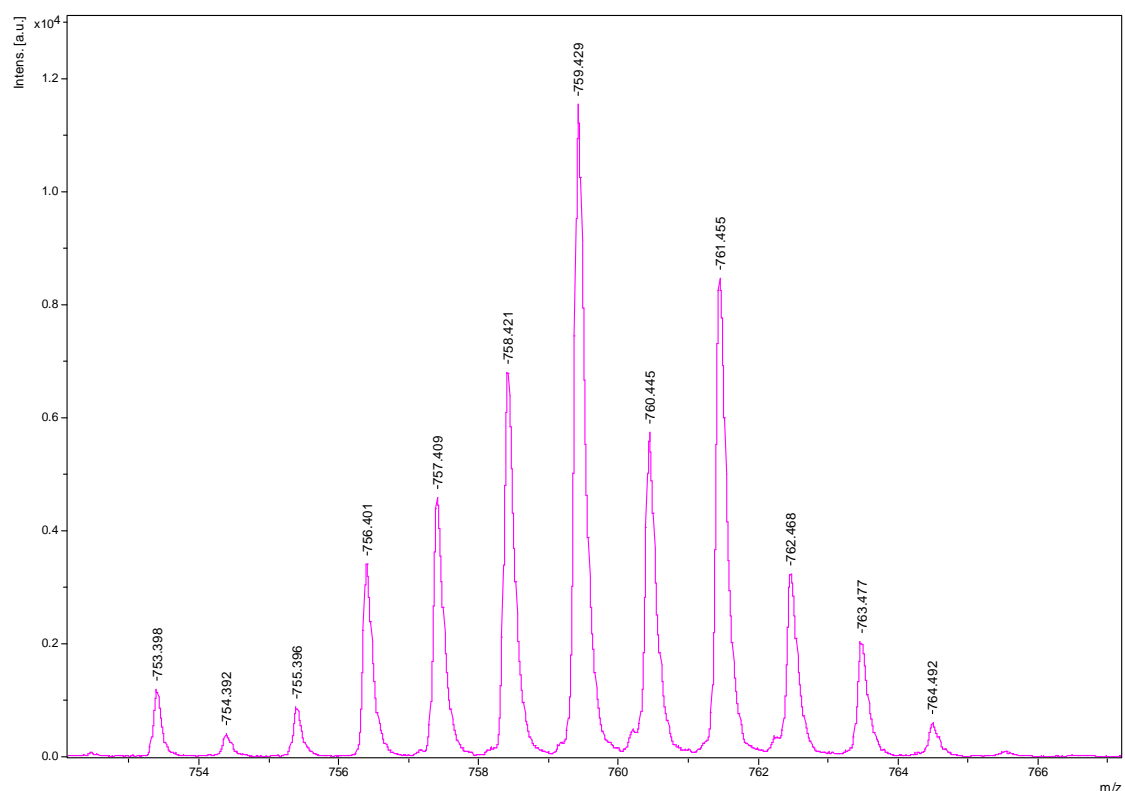


Abbildung 118. MALDI-TOF-Massenspektrum von **50**.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 118) sind die gleichen Signale zu detektieren, wie bei der analogen ungeladenen Verbindung. Dies ist auch verständlich, da hier ebenfalls das Fragment $[\text{Ru}(p\text{-Cymol})\text{LCI}]^+$ detektiert wird. In diesem Fall muss kein Chlorid abgespalten werden, da es sich bereits um einen kationischen Komplex handelt. Es wird ebenfalls ein Signal für die zuvor beschriebene Hydridspezies detektiert, welche zusätzlich von einem Signal mit halbzahligem Masse-Ladungsverhältnis überlagert ist. Hierbei handelt es sich eventuell um einen Hydridcluster des Komplexfragmentes.

3.2.4 $[(\eta^3\text{-Allyl})(4\text{-}(1,5\text{-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy)3,5\text{-dioxo-4-phosphacyclohepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin}]palladium(II)$ hexafluorophosphat (**51**)

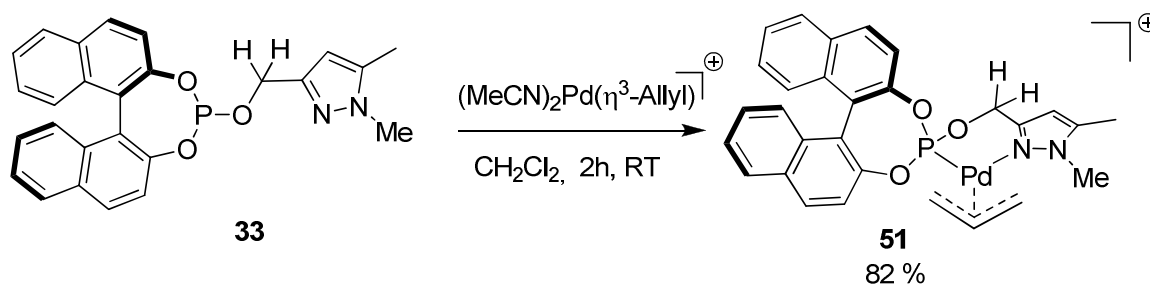


Abbildung 119. Darstellung von **51**.

Palladium(II)-Allylkomplexe finden Anwendung als Katalysatoren bei der Trost-Tsuji-Allylierung^[145-147], weshalb diese Verbindungsklasse als zentrale Zielverbindung gewählt wurde. Hierzu wurde ausgehend von kommerziell erhältlichem $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Allyl})(\mu_2\text{-Cl})_2]$ zunächst ein Austausch des Chlorids gegen ein nichtkoordinierendes Anion, in diesem Fall Hexafluorophosphat, vorgenommen, um freie Koordinationsstellen für den zweizähligen Liganden zu schaffen. Dazu wurde das Dimer in Acetonitril mit AgPF_6 umgesetzt, wodurch ein Solvenskomplex des Typs $[\text{Pd}(\eta^3\text{-Allyl})(\text{MeCN})_2]^+\text{PF}_6^-$ erhalten wird^[145]. Dieser kann auch isoliert werden, jedoch wurde im Rahmen dieser Arbeit darauf verzichtet und die Zwischenstufe in-situ erzeugt. Die anschließende Umsetzung mit dem Liganden erfolgte in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Die Zielverbindung kann in Form eines weißen Feststoffes in guter Ausbeute isoliert werden. Sowohl der Feststoff als auch die Lösung sind bedingt luftstabil, jedoch kommt es, vor allem in gelöster Form, schon bei Raumtemperatur nach einigen Stunden zur Zersetzung der Verbindung unter Bildung eines schwarzen Niederschlages. Dies deutet auf die Bildung von elementarem Palladium hin. Die Stabilität ist aber ausreichend, um auch bei Raumtemperatur eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung durchführen zu können.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 120) zeigt bei 295 K ein Singulett bei 146.7 ppm, welches der Phosphiteinheit zuzuordnen ist, sowie ein Septett des PF_6^- -Gegenions bei -144.4 ppm mit einer $^1J_{\text{F,P}}$ -Kopplungskonstanten von 711.5 Hz. Das Signal liegt in einem typischen Bereich für Verbindungen dieses Typs^[62,63,135]. Im Vergleich zum freien Liganden ist eine Tieffeldverschiebung des Signals von ca. 8 ppm zu beobachten.

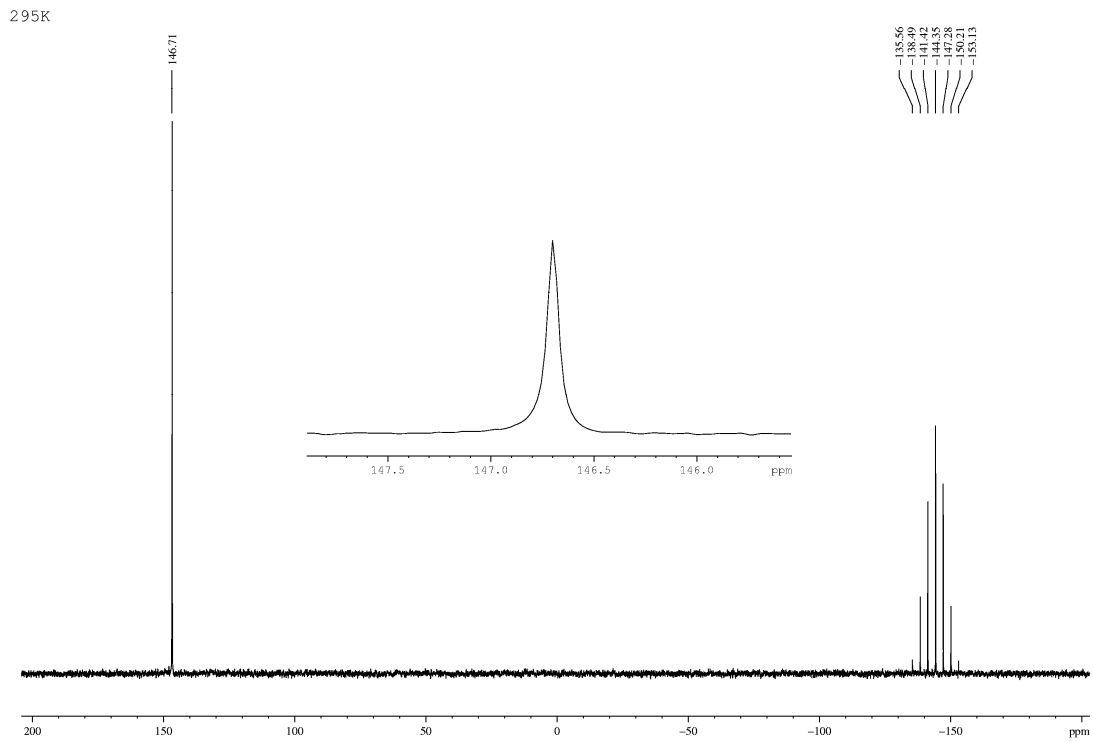


Abbildung 120. ^{31}P -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 295 K.

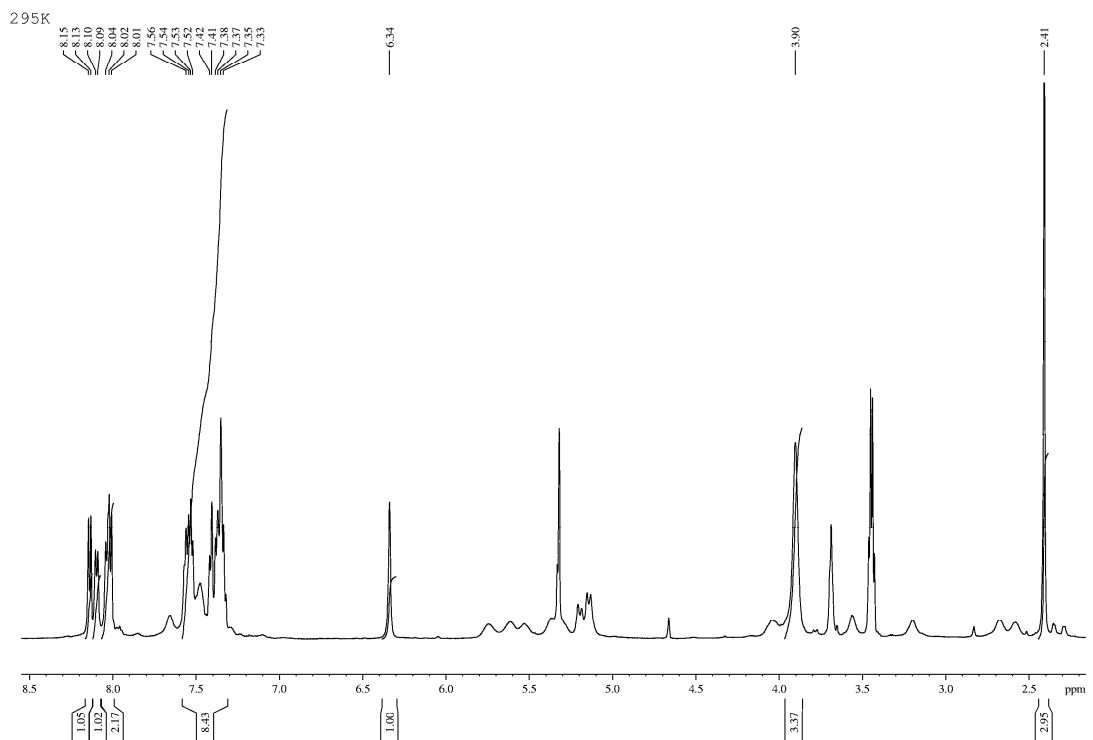


Abbildung 121. ^1H -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 295 K.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 121) zeigt bei Raumtemperatur ebenfalls nur einen Signalsatz. Im Aromatenbereich sind zwei Dubletts bei 8.14 und 8.10 ppm mit einer Intensität von jeweils einem Proton zu erkennen. Weiterhin sind drei Multipletts zu erkennen. Eines bei 7.99-8.06 ppm korrespondierend mit zwei Protonen sowie zwei bei 7.43-7.59 ppm und 7.31-7.43 ppm, welche jeweils vier Protonen entsprechen. Das Proton des Pyrazolringes tritt bei 6.34 ppm in Resonanz. Die *N*-Methylgruppe tritt als breites Singulett bei 3.90 ppm in Resonanz. Das Signal der Methylgruppe am Pyrazolring ergibt ein Singulett bei 2.41 ppm. Die Signale der Methylenprotonen lassen sich nicht eindeutig zuordnen. Die Protonen der Allylgruppe können ebenfalls nicht eindeutig lokalisiert werden, da sie sehr breite Signale ergeben. Dieses Phänomen ist bei Verbindungen dieses Typs bekannt^[120,135]. Die Allylgruppe kann zwei mögliche Anordnungen relativ zum Liganden einnehmen^[145], wodurch zwei Isomere entstehen (Abb. 122).

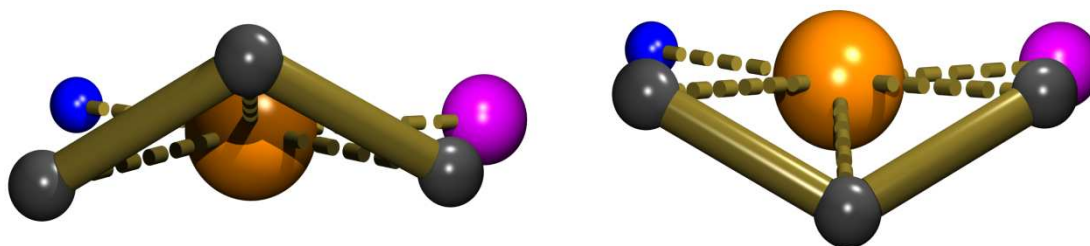


Abbildung 122. Bildung der beiden Isomere der Palladium(II)-allylkomplexe.

Bei Raumtemperatur können jedoch in den meisten Fällen nicht beide Isomere NMR-spektroskopisch getrennt beobachtet werden, da die Umwandlung zu schnell erfolgt. Um den Mechanismus dieser Umlagerung zu verstehen, wird im Folgenden zunächst auf das MO-Schema der Palladiumallylkomplexe (Abb. 123) eingegangen^[148,149].

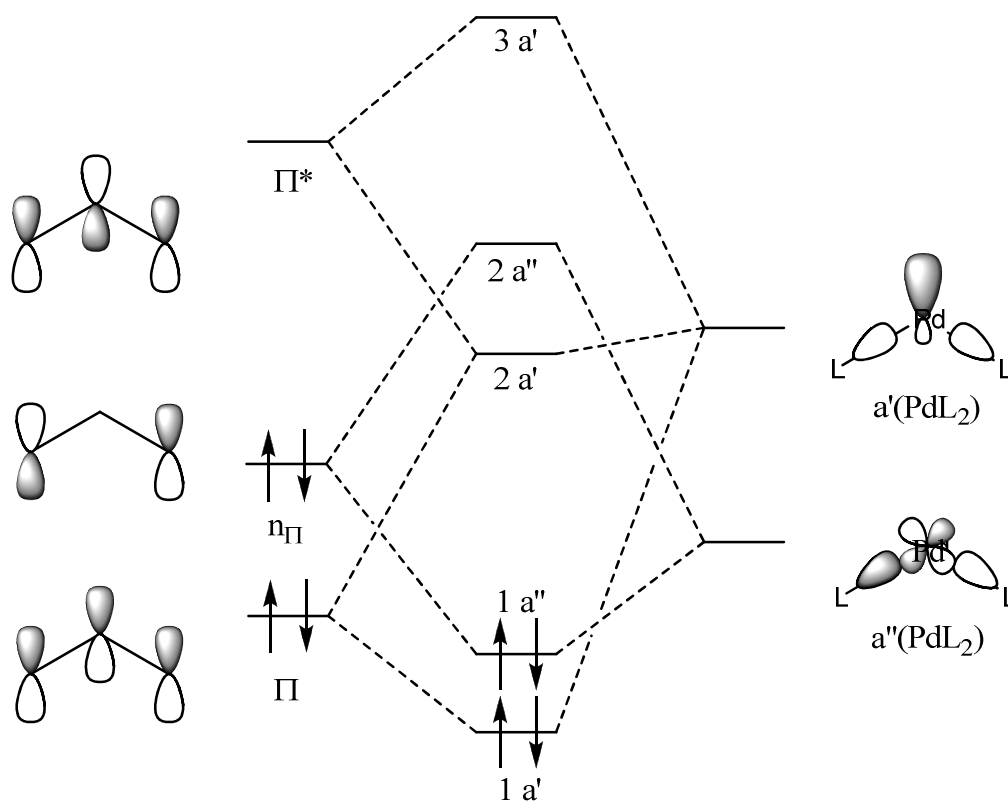


Abbildung 123. Vereinfachtes MO-Schema der Palladium(II)-allylkomplexe.

Die drei π -Orbitale des Allylliganden werden mit den beiden unbesetzten MO's des PdL_2 -Fragmentes kombiniert. Hierbei sind zwei Kombinationen von Bedeutung. Zum einen ergibt die Überlappung des Allyl- n_π -Orbitals und des $a'(\text{PdL}_2)$ -Orbitales, welches aus Anteilen des 5s, 5p und $4d_{z^2}$ -Orbitalen besteht, das $1 a''$ -MO. Dies entspricht der σ -Hinbindung. Durch Kombination des Allyl- π -Orbitals mit dem $a''(\text{PdL}_2)$ -Orbital ergibt sich das $1 a'$ -MO, welches der π -Hinbindung entspricht. Die Überlappung des Allyl- π^* -Orbitals mit dem besetzten d_{xz} -Orbitalen des Palladiums bildet die π -Rückbindung. Somit wird ersichtlich, dass es aufgrund der π -Bindungen nicht zu einer Rotation des Allylliganden kommen kann, da dies zu einem Bindungsbruch führen würde. Die Umlagerung muss daher auf anderem Wege erfolgen. Der Mechanismus dieser Umlagerung wurde bereits intensiv untersucht^[145,150,151]. Dabei werden sowohl assoziative als auch dissoziative Mechanismen diskutiert (Abb.124).

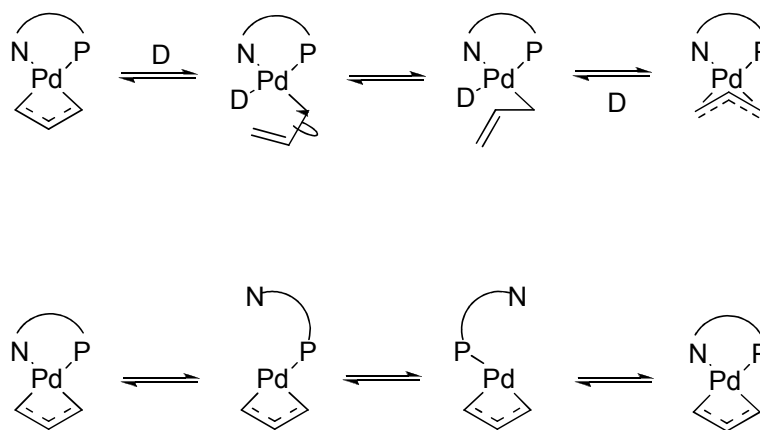


Abbildung 124. Mögliche Mechanismen der Umwandlung der beiden Isomere.

Ein möglicher Mechanismus ist die Pd-C Bindungsspaltung *trans* zum Phosphorzentrum, da diese Bindung durch den *trans*-Einfluss geschwächt ist. Hierbei wird sowohl die Besetzung dieser Koordinationsstelle durch einen Donor, z.B. durch Chloridspuren oder Lösungsmittel, diskutiert, als auch das intermediäre Auftreten eines T-förmigen dreifach koordinierten Palladiumzentrums. In der erhaltenen Zwischenstufe ist das Allylfragment terminal gebunden und die Doppelbindung am nichtkoordinierenden Ende lokalisiert. Durch Rotation um die C-C-Einfachbindung und anschließende Rekoordination hat sich die Orientierung des Allylfragmentes umgekehrt. Beim zweiten vorgeschlagenen Mechanismus wird nicht die Pd-C Bindung gespalten, sondern die Pd-N Bindung. Hier wird in der Literatur wiederum sowohl ein T-förmiger Übergangszustand als auch die Einbeziehung eines Donors diskutiert. Anhand der *H,H-EXSY*-Spektren kann zwischen diesen beiden Mechanismen unterschieden werden. Dies wird an entsprechender Stelle im Detail diskutiert. Ein intermolekularer Mechanismus durch vollständige Dissoziation des Liganden und damit verbundenem Ligandaustausch kann als Ursache für den Umlagerungsprozess ausgeschlossen werden. Fallner et. al. konnten zeigen, dass ein Ligandaustausch stattfindet, welcher im Falle eines Überschusses des Liganden auch schnell erfolgt^[150]. Mittels eines crossover-Experimentes konnten sie jedoch belegen, dass der intermolekulare Austausch bei Abwesenheit eines Ligandüberschusses nur langsam, mit Halbwertszeiten im Bereich von Stunden, erfolgt.

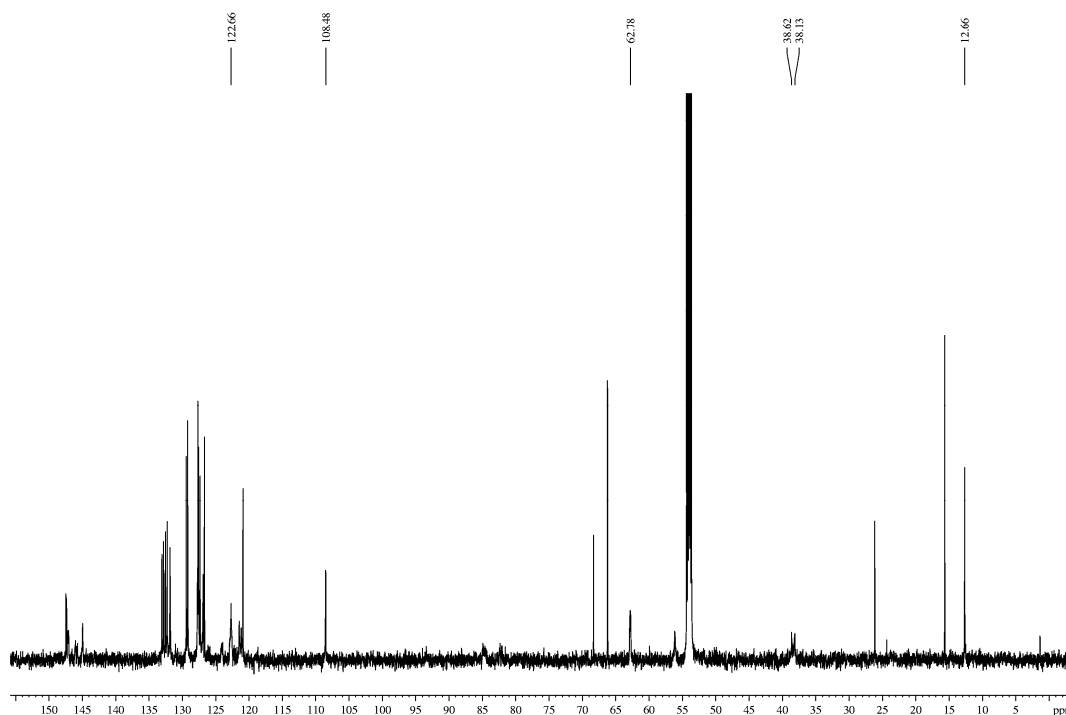


Abbildung 125. ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 295 K.

Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 125) zeigt bei Raumtemperatur einen Signalsatz. Aufgrund der Rotation des Allylfragments kommt es ebenfalls zur Signalverbreiterung. Dies ist bei den Signalen der Allylgruppe besonders stark ausgeprägt. Auch die Peaks der quartären Kohlenstoffatome sind verbreitert, wodurch diese sich nur schwer lokalisieren lassen. Im Aliphatenbereich sind Signale für die Methylsubstituenten am Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatom des Pyrazols bei 12.7 und 38.1-38.6 ppm zu beobachten. Das Signal der *N*-Methylgruppe ist durch den dynamischen Prozess stark verbreitert, da diese sich in unmittelbarer Nähe des Allylfragments befindet und die Umlagerung einen starken Einfluss auf deren Umgebung hat. Das Signal der Methylenbrücke ist bei 62.8 ppm zu erkennen und ist ebenfalls verbreitert. Das Kohlenstoffatom in Position 4 des Pyrazolringes tritt bei 108.5 ppm in Resonanz. Die zwölf tertiären Kohlenstoffatome des Binaphthylrückgrats sind ebenfalls zu erkennen, während die Signale der quartären Kohlenstoffatome nicht sicher zugeordnet werden können. Die Kohlenstoffatome des Allylfragments sind als sehr stark verbreiterte Signale bei 122.7 ppm für das Methinkohlenstoffatom, bei 84-85 und 82-82.5 ppm für das Methylenkohlenstoffatom *trans* zum Phosphor, sowie bei 56.1 ppm für die Methyleneneinheit *trans* zum Stickstoff zu erkennen.

Um die Geschwindigkeit der Isomerisierung zu verringern und dadurch beide Isomere beobachten zu können, wurden auch NMR-Spektren bei 233 K aufgenommen.

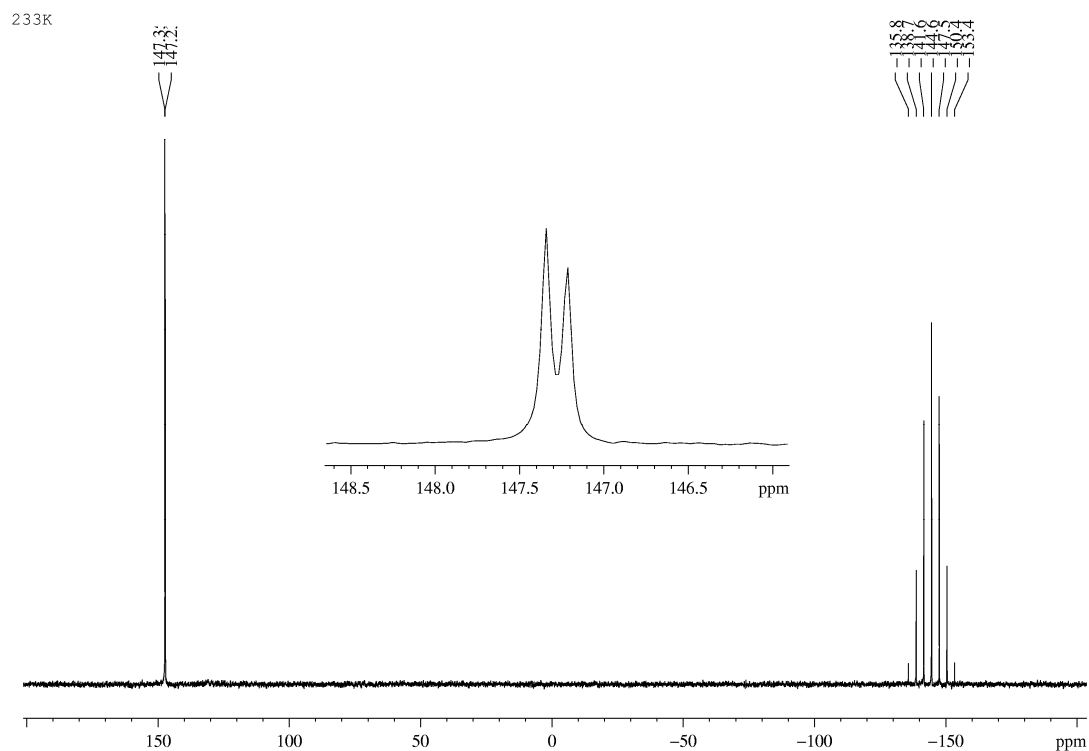


Abbildung 126. ^{31}P -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 126) erkennt man nun zwei Singulets bei 147.2 und 147.4 ppm im Verhältnis 1:1.2. Bei dieser Temperatur ist die Umlagerung der beiden Isomere langsam im Vergleich zur NMR-Zeitskala. Da man mit 45:55 % nahezu eine statistische Verteilung der Anordnung der Allyleinheit beobachtet, lässt sich sagen, dass der Energieunterschied der beiden Isomere nur sehr gering ist. Dies ist wahrscheinlich auf den geringen sterischen Anspruch des Liganden zurückzuführen.

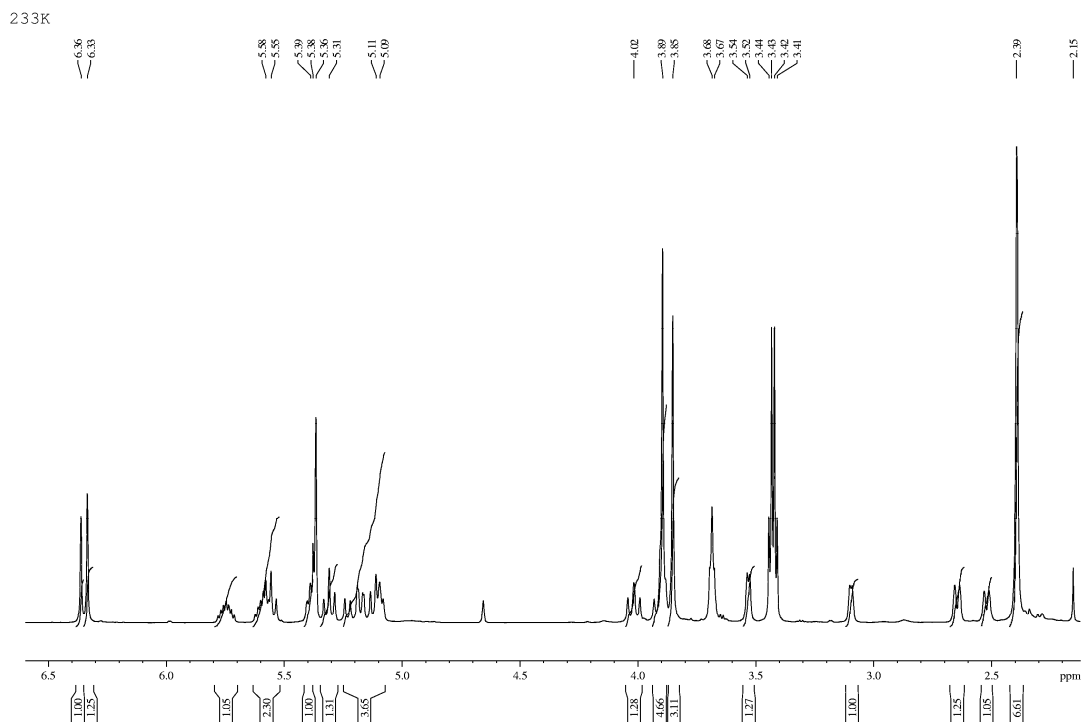


Abbildung 127. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 127) zeigt bei 233 K ebenfalls zwei Signalsätze im Verhältnis 1:1.2. Aufgrund von Signalüberlagerungen der beiden Isomere lassen sich nicht alle Signale zuordnen. Aus diesem Grund werden im Folgenden nur die charakteristischen Signale diskutiert. Im Aromatenbereich ist keine Zuordnung möglich, jedoch für das Pyrazolproton und die *N*-Methylgruppe der beiden Isomere. Für das Hauptisomer sind nun zwei Singulets bei 6.29 und 3.85 ppm zu beobachten. Das Nebenisomer zeigt für diese Protonen ebenfalls zwei Singulets bei 6.32 und 3.81 ppm. Für den Methylsubstituenten am Pyrazolring ist hingegen nur ein leicht verbreitertes Singulett für beide Isomere bei 2.35 ppm zu beobachten. Außerdem ist zu erkennen, dass der Feststoff noch 0.5 Äquivalente Diethylether pro Formeleinheit enthält.

Die Signale der Protonen der Allyl- und der Methylengruppe lassen sich auf Grundlage des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums nicht mehr zuordnen. Aus diesem Grund wurden weiterhin *H,H-COSY*-, *NOESY*- und $^{13}\text{C-HMQC}$ -Spektren aufgenommen.

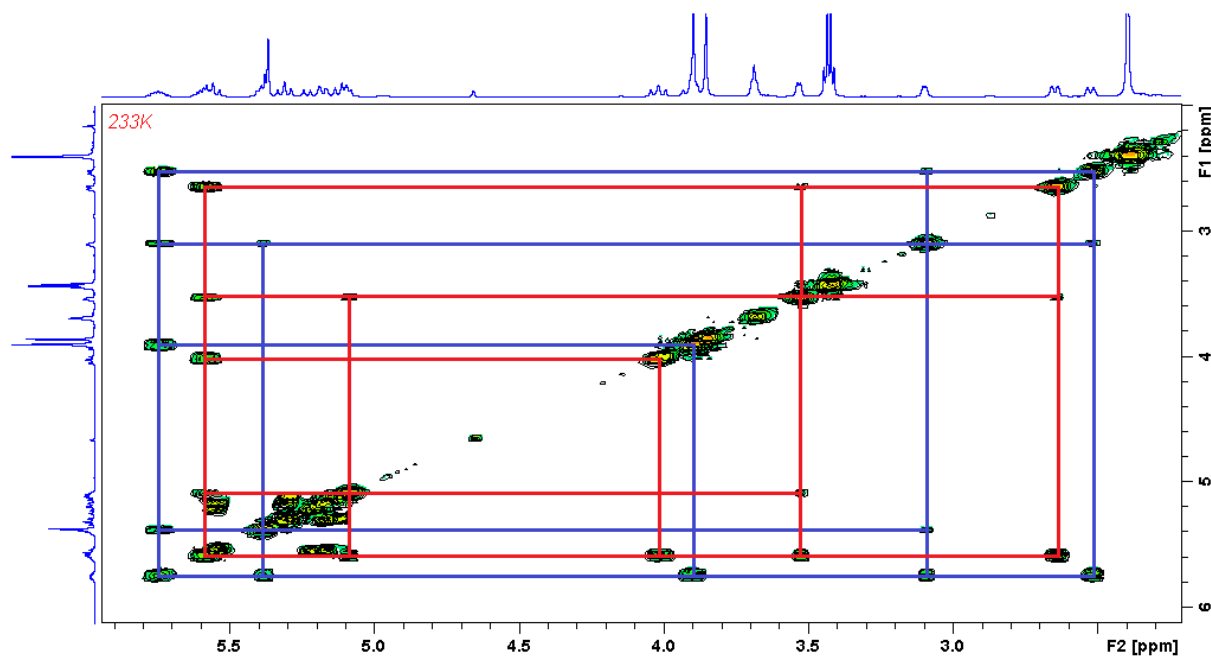


Abbildung 128. H,H -COSY-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Die Diskussion wird auf das Allylfragment und die dieses überlagernden Methylenprotonen beschränkt, da im aromatischen Bereich die starke Signalüberlagerung eine Zuordnung der Signale nicht zulässt. Bei 5.70 ppm tritt das Methinproton des Allylliganden des Nebenisomers als Multiplett in Resonanz. Dieses koppelt mit vier weiteren Signalen (Abb. 128), welche den vier Protonen der beiden Methyleinheiten zuzuordnen sind, ein Multiplett bei 5.34 ppm, welches vom Lösungsmittel Dichlormethan überlagert wird und ein zweites Multiplett bei 3.86 ppm, überlagert von Signal der *N*-Methylgruppe. Weiterhin werden Kopplungen zu zwei Dubletts bei 3.05 und 2.48 ppm beobachtet. Die Kopplungskonstanten der beiden Dubletts betragen 5.9 Hz bzw. 12.2 Hz. Dies deutet darauf hin, dass es sich beim ersten Signal um das zum Methinproton *syn*-ständige Proton handelt, während letzteres dem *anti*-ständigen Proton zuzuordnen ist. Diese beiden Protonen sind der Methyleinheit *trans* zum Stickstoffdonor zuzuordnen. Dies kann sowohl durch die Lage der Signale, als auch durch das Fehlen der Phosphorkopplung bestimmt werden. Weiterhin sind Korrelationspeaks der Signale bei 3.05 und 2.48 ppm zu beobachten, jedoch mit geringerer Intensität. Dies bestätigt die Zuordnung dieser Signale zu einer Methyleinheit. Korrelationspeaks zwischen den Signalen bei 5.34 und 3.86 ppm bzw. dieser Signale und den beiden Dubletts sind nicht eindeutig zu erkennen. Die Signalintensität ist in diesem Fall noch geringer und durch die Überlagerung mit dem Signal des Lösungsmittel bzw. der *N*-Methylgruppe entstehen an den entsprechenden Stellen starke Artefakte, welche die Auswertung zusätzlich erschweren. Das Signal des Methinprotons des Hauptisomers ist als

Multiplett bei 5.54 ppm zu erkennen, welches von einem Signal der Methylenprotonen des Liganden überlagert ist. Analog zum Nebenisomer sind auch hier Korrelationssignale zu vier weiteren Signalen vorhanden. Die vier Signale sind ein Multiplett bei 5.08 ppm, welches von einem Signal der Methyleninheit des Liganden überlagert ist, ein Pseudotriplett bei 3.97 ppm, sowie zwei Dubletts bei 3.49 und 2.60 ppm. Die Kopplungskonstanten der Dubletts betragen 6.4 bzw. 12.3 Hz konsistent mit der Zuordnung zum *syn*- bzw. *anti*-ständigen Proton der Methylengruppe *trans* zum Stickstoff. Auch in diesem Fall sind weitere Korrelationssignale zu finden. So sind auch Crosspeaks zwischen den beiden Dubletts zu erkennen, sowie zwischen dem Triplet und den beiden Dubletts. Lediglich das Multiplett bei 5.08 ppm liefert nur ein Korrelationssignal zu dem Triplet jedoch nicht zu den Dubletts, da dieses dem *anti*-ständigen Methylenproton zugeordnet werden kann.

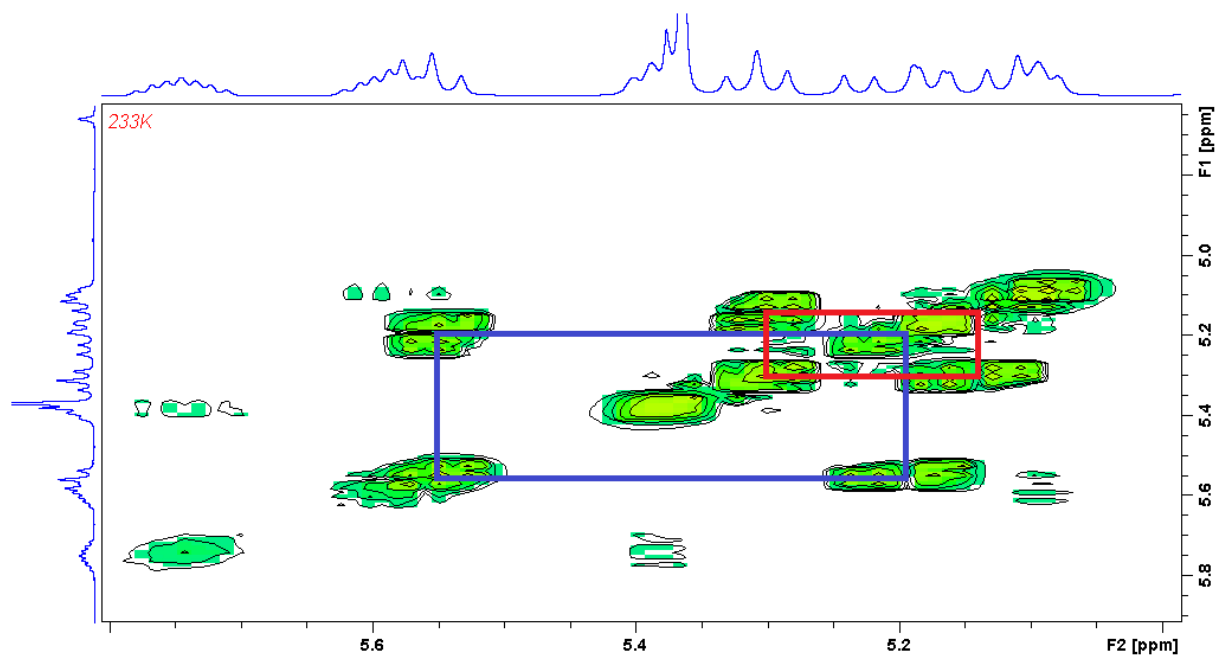


Abbildung 129. H,H -COSY-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Auch die Signale der Methylenheiten des Liganden lassen sich den beiden Isomeren zuordnen (Abb. 129). Das Multiplett bei 5.51 ppm, welches mit dem Signal des Methinprotons überlagert ist, zeigt ein Korrelationssignal zum Multiplett bei 5.15 ppm. Die Signale der Protonen der Methylenprotonen des anderen Isomers sind als Pseudotriplett bei 5.26 ppm sowie als Multiplett bei ca. 5.10 ppm, welches mit einem Signal eines Protons des Allylfragments überlagert ist, zu finden. Aufgrund der starken Signalüberlagerung ist eine genaue Abgrenzung der einzelnen Signale in diesem Bereich nicht möglich. Mit Hilfe der

Integrale können die ersten beiden Signale dem Nebenisomer und die letzteren dem Hauptisomer zugeordnet werden.

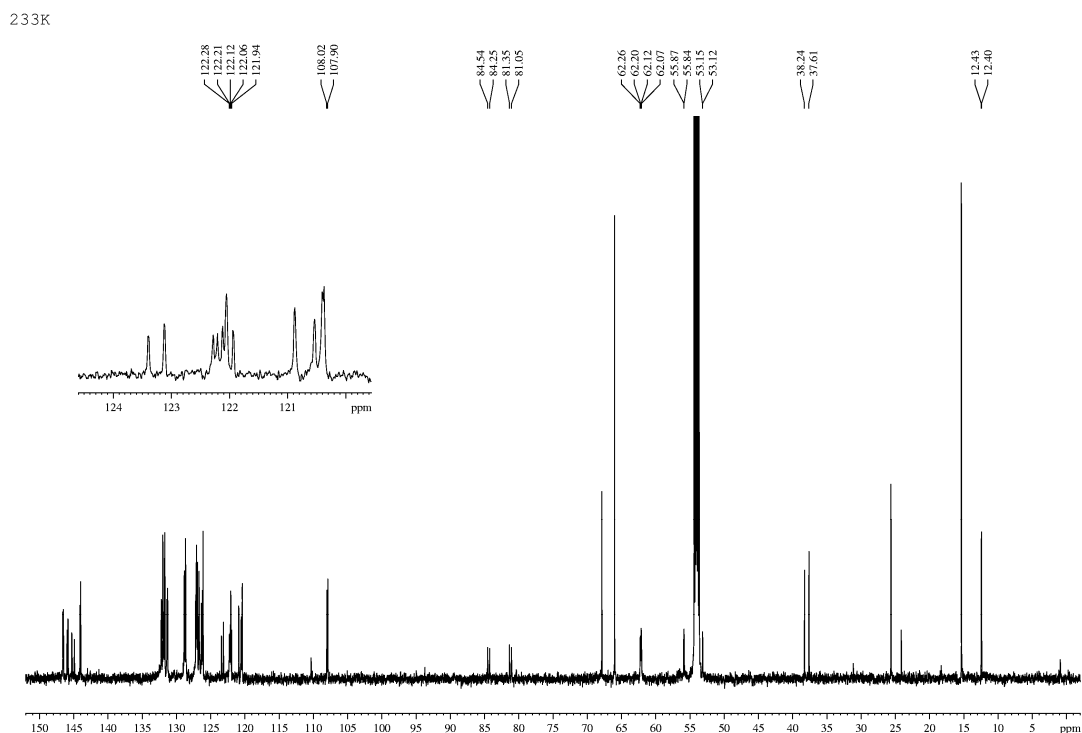


Abbildung 130. ^{13}C -NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 130) zeigt bei 233 K ebenfalls zwei Signalsätze. Für alle beim Raumtemperaturspektrum beschriebenen Signale beobachtet man nun zwei Peaks. Hierbei ist die Stärke der Separation der Signale beider Isomere jedoch stark von der Position des Kohlenstoffatoms abhängig. Für das Kohlenstoffatom der C-gebundenen Methylgruppe sind zwei Peaks bei 12.4 ppm zu beobachten, die Aufspaltung beträgt nur 0.03 ppm. Für die N-Methylgruppe beobachtet man zwei Signale bei 37.6 und 38.2 ppm. Aufgrund der räumlichen Nähe zum Allylfragment beobachtet man hier mit 0.6 ppm eine wesentlich größere Separation der Signale. Für die Methylengruppe sind zwei Dubletts bei 62.1 und 62.2 ppm mit einer $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von 8.5 bzw. 8.6 Hz zu erkennen. Das tertiäre Pyrazol-Kohlenstoffatom tritt bei 107.9 und 108.0 ppm in Resonanz. Im aromatischen Bereich des Spektrums lässt die starke Überlagerung keine Zuordnung der Signale zu. Im Bereich zwischen 144 und 147 ppm sind acht Signale zu beobachten. Diese können den beiden quartären Kohlenstoffatome des Pyrazolrings, sowie den beiden quartären

Kohlenstoffatome in der *ipso*-Position der Phosphoroxgruppe der Naphthyluntereinheiten beider Isomere zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung ist nicht möglich, jedoch kann durch die Lage der Signale von folgender Zuordnung ausgegangen werden: Die Signale für C3 des Pyrazolringes sind als Singulets bei 146.5 und 146.6 ppm zu erkennen, die Signale von C5 des Heterocylus bei 144.0 und 144.1 ppm, womit sich für beide Positionen eine relativ deutliche Separierung der Signale beider Isomere ergibt. Die Signale eines der beiden *ipso*-Kohlenstoffatome sind als Dubletts mit einer ${}^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten von 3.9 bzw. 4.1 Hz bei 144.9 und 145.3 ppm zu erkennen. Auch für dieses Kohlenstoffatom lässt sich eine starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Orientierung des Allylfragments beobachten. Das Auftreten der P,C-Kopplung untermauert die Zuordnung dieses Signals zum genannten Kohlenstoffatom, da die Kohlenstoffatome des Pyrazolringes zu weit vom Phosphoratom entfernt sind, als dass eine Kopplung beobachtet werden könnte. Die Signale des zweiten *ipso*-Kohlenstoffatoms sind bei 145.8 und 146.0 ppm zu finden. Hier ist die Separierung der beiden Isomere wesentlich geringer ausgeprägt als beim Signal des ersten *ipso*-Kohlenstoffatoms. Weiterhin ist hier zwar eine P,C-Kopplung in Form einer Linienverbreiterung erkennbar, jedoch ist die Auflösung des Spektrums zu gering um das Signal als Dublett darstellen zu können. Die Signale der Kohlenstoffatome des Allylfragmentes lassen sich nun ebenfalls analysieren. Durch die tiefe Temperatur können auch für diese Atome die Signale der beiden Isomere getrennt beobachtet werden. Aufgrund der Lage und der Größe der P,C-Kopplungskonstanten können die Signale auch den entsprechenden Atomen des C3-Fragmentes zugeordnet werden. Die Signale des Kohlenstoffatoms in der *trans*-Position zum Stickstoff sind bei 53.1 und 55.9 ppm zu erkennen. Die ${}^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten betragen 5.4 bzw. 4.1 Hz. Im Vergleich zu den zuvor besprochenen Signalen ist hier die Separierung auf 2.8 ppm angestiegen, was auch der Erwartung entspricht, da dieses Kohlenstoffatom direkt an das Metallzentrum koordiniert und direkt an der Isomerenbildung beteiligt ist. Das Kohlenstoffatom in der *trans*-Position zum Phosphor tritt als zwei Dubletts bei 81.2 und 84.4 ppm in Resonanz. Hier ist die Separierung der Signale der beiden Isomere mit 3.2 ppm noch deutlicher. Durch die Orientierung des Kohlenstoffatoms *trans* zum Phosphor-Donoratom ist die ${}^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstante mit 44.9 und 43.0 Hz um eine Größenordnung höher als bei den zuvor besprochenen Signalen. Dies ist eine Beobachtung die für Verbindungen dieses Typs und auch bei anderen Komplexen bekannt ist. Die Kopplung des Liganden in der *trans*-Position zum Phosphor zeigt stets eine deutlich größere Kopplung als der in *cis*-Position. Dies kann für die Zuordnung der Signale

zum entsprechenden Kohlenstoffatom herangezogen werden. Weiterhin ist auch die Lage des Signals charakteristisch für das Kohlenstoffatom in der *trans*-Position zum P-Donor. Im Vergleich zum Kohlenstoff in *trans*-Position zum Stickstoffdonor beobachtet man eine Tieffeldverschiebung von ca. 18 ppm. Dies ist auch plausibel, da es sich beim Phosphit-P um einen starken π -Akzeptor handelt, während das Pyrazol-Stickstoffatom nur ein schwacher π -Akzeptor ist. Außerdem wird durch den *trans*-Einfluss des Phosphors die Pd-C-Bindung verlängert und es kommt zu einer partiellen Lokalisierung der Doppelbindung auf dieser Seite. Der gleiche Effekt wurde, wie zuvor diskutiert, auch im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Die Signale des Methin-Kohlenstoffatoms können auf Grundlage des ^{13}C -NMR-Spektrums nicht eindeutig zugeordnet werden, da diese Signale im Aromatenbereich zu erwarten sind und dieser bedingt durch die hohe Anzahl an aromatischen Signalen ohnehin sehr komplex ist. Zieht man jedoch das ^{13}C -*HMQC*-Spektrum (Abb. 131) heran, so ist eine Zuordnung möglich.

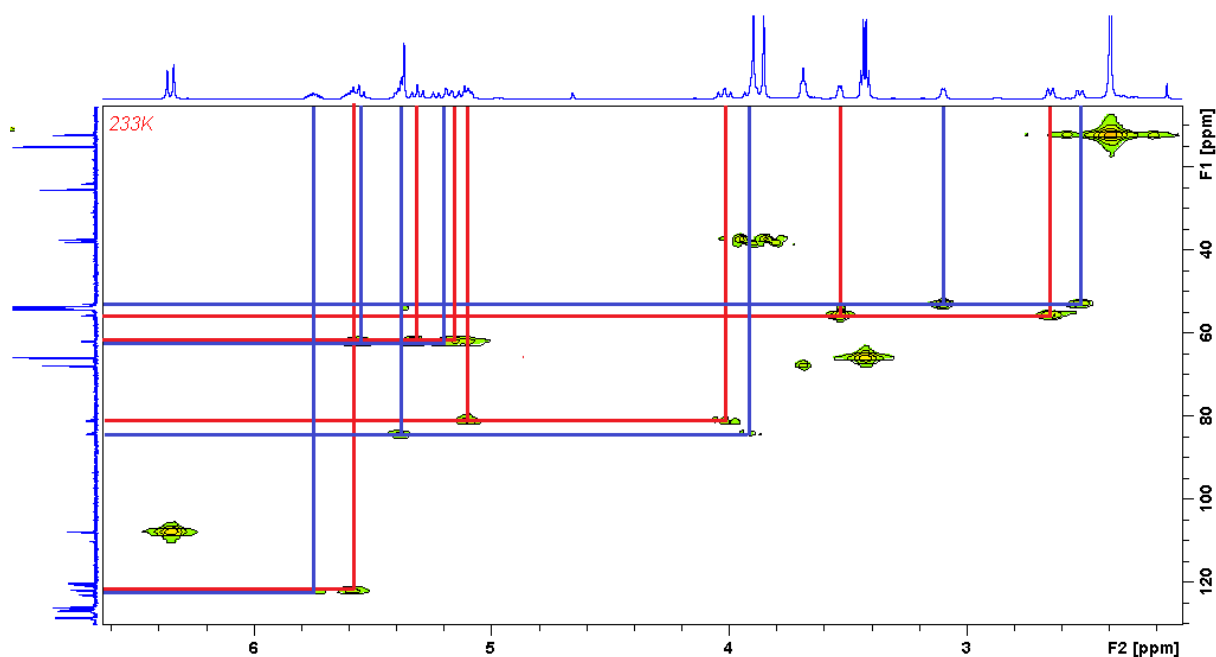


Abbildung 131. *HMQC*-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Es ist je ein Korrelationssignal der beiden Multipletts der Methinprotonen zu einem Multipllett bei 121.9-122.3 ppm zu erkennen. Im Gegensatz zu den Methylengruppen ist hier eine deutlich geringere Separierung der Signale der beiden Isomere zu beobachten. Es ist offensichtlich auch eine Kopplung zum Phosphordonor zu erkennen, jedoch verhindert die Überlagerung der beiden Signale die Auswertung der Kopplungskonstanten. Die Rotation der Allylgruppe hat offensichtlich einen deutlich geringen Einfluss auf das Methin-

kohlenstoffatom, als auf die beiden terminalen Kohlenstoffatome. Da sich dieses Kohlenstoffatom im Zentrum des Komplexes befindet tritt es, im Vergleich zu den beiden terminalen Kohlenstoffatomen, nur wenig mit dem *P,N*-Liganden in Wechselwirkung. Somit hat die Reorientierung einen deutlich geringeren Einfluss auf diesen Kern. Für das Methinproton hingegen ist, wie zuvor beschrieben, eine deutliche Verschiebung der Signale zu finden. Mit den vorliegenden Daten kann keine eindeutige Begründung für diese Diskrepanz gegeben werden. Eine mögliche Erklärung wäre jedoch, dass sich die Protonen im Ringstrom eines der aromatischen Ringe oder in einem Anisotropiekegel befinden. Ein ähnlicher Effekt ist bei den Methylengruppen zu beobachten. Eines der beiden Protonen zeigt in beiden Fällen eine deutlich größere Separierung der Signale als das Andere.

Zur Untersuchung der Umlagerung der beiden Isomere wurde ein *NOESY*-NMR-Experiment mit einer Mischzeit von 1s durchgeführt (Abb. 132). Neben den NOE-Wechselwirkungen sollten hier Austauschpeaks zu beobachten sein, wenn Protonen des einen Isomeres durch Umlagerung in ein Proton des anderen Isomers überführt werden.

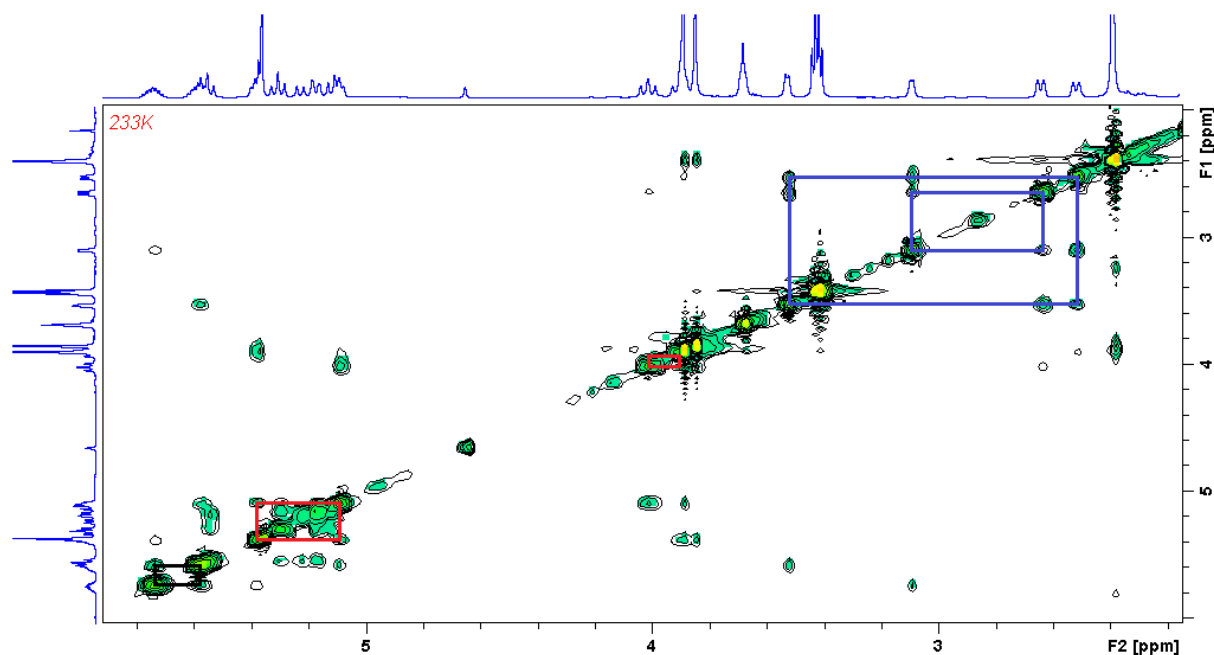


Abbildung 132. *NOESY*-NMR-Spektrum von **51** in CD_2Cl_2 bei 233 K.

Wie dem Spektrum zu entnehmen ist, wird dieser Effekt bei der vorliegenden Verbindung auch beobachtet. So sind zum Beispiel Austauschpeaks zwischen den Methinprotonen der beiden Isomere zu beobachten. Bei den Protonen des Pyrazols und der *N*-Methylgruppe sind die Austauschpeaks hingegen nur sehr schwach ausgeprägt. Zwischen den Protonen der

Methylengruppen der beiden Isomere werden ebenfalls Austauschpeaks beobachtet. Die *anti*-ständigen Protonen der Methylengruppen *trans* zum Stickstoff zeigen ein Korrelationssignal mit dem Signal der *syn*-ständigen Protonen der gleichen Methyleneinheit im anderen Isomer. Die Protonen der Methylengruppen *trans* zum Phosphoratom zeigen ein anderes Verhalten: Hier ist kein *syn-anti*-Austausch zu beobachten. Die beiden *syn*-ständigen Protonen zeigen hingegen einen Austausch. Bei den *anti*-ständigen Protonen ist vermutlich ebenfalls ein Austauschpeak vorhanden, jedoch wird hier die Analyse durch die Überlagerung mit dem Signal der *N*-Methylgruppe erschwert. Zwischen den Signalen der Protonen der Methylengruppe *trans* zum Phosphor und denen *trans* zum Stickstoff sind ebenfalls keine Austauschpeaks zu beobachten. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den in der Literatur beobachteten Ergebnissen und dem dadurch postulierten Umlagerungsmechanismus^[18,145,152]. Hierfür wird eine $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Isomerisierung beschrieben (Abb. 133), wobei selektiv die Pd-C-Bindung zur Methyleneinheit in *trans*-Position zum Phosphoratom gebrochen wird, da diese durch den starken *trans*-Einfluss geschwächt ist. Anschließend erfolgt eine Rotation um die C-C-Einfachbindung und erneute Bildung eines η^3 -Allylkomplexes, in welchem nun das Allylfragment seine Orientierung geändert hat.

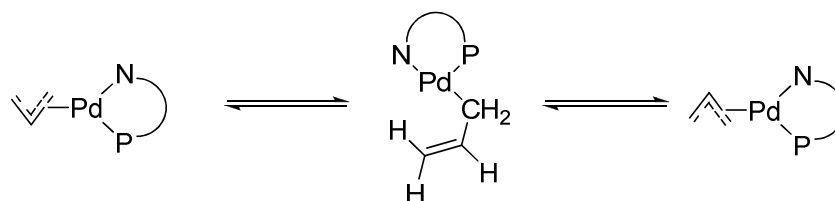


Abbildung 133. $\eta^3\text{-}\eta^1\text{-}\eta^3$ -Isomerisierung des Allylfragments.

Durch die Rotation um die C-C-Einfachbindung ändern die Protonen an C1 ihre Position relativ zu H2. Das *syn*-ständige Proton wird zum *anti*-ständigen und umgekehrt. Aus diesem Grund ergeben sich wie zuvor beschrieben Austauschsignale zwischen den *syn*-ständigen Protonen des einen und den *anti*-ständigen Protonen des anderen Isomers, während ein *syn-syn*- bzw. *anti-anti*-Austausch der Protonen nicht zu beobachten ist (Abb. 134). Bei Protonen an C3 ist die Situation umgekehrt, hier zeigen die *syn*- bzw. *anti*-ständigen Protonen der beiden Isomere untereinander Austauschsignale, da durch die Doppelbindung die Positionen der Protonen relativ zueinander fixiert ist.

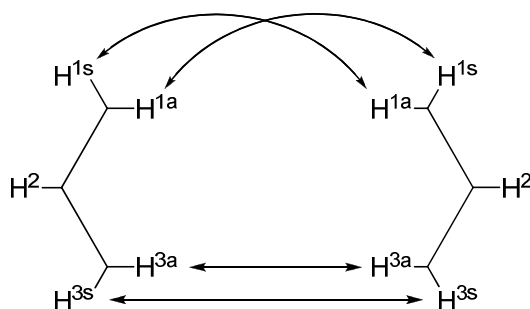


Abbildung 134. Beobachtete Austauschsignale.

Austauschpeaks, die einem Bindungsbruch zu C3 entsprechen würden, werden nicht beobachtet. Daraus kann geschlossen werden, dass dieser Prozess nicht oder nur in einem so geringen Maße stattfindet, dass er mit dieser Methode nicht nachweisbar ist. Auch werden keine Hinweise auf eine Umwandlung der Isomere durch Bindungsbruch zum Liganden beobachtet. Dieser Mechanismus führt nicht zu einem *syn-anti* Austausch, da sich an der Bindungsweise des Allylfragmentes nichts verändert, sondern der Ligand seine relative Orientierung ändert. Somit sind Austauschsignale zwischen den *syn*-Protonen *trans* zum Stickstoff des einen Isomers mit den *syn*-Protonen *trans* zum Phosphor des anderen Isomers und umgekehrt zu erwarten. Gleiches gilt für die *anti*-Protonen. Im Spektrum der Verbindung **51** sind diese Austauschsignale nicht zu beobachten, somit kann dieser Mechanismus als Ursache für die scheinbare Allylrotation ausgeschlossen werden.

Die aufgenommene ³¹P-NMR-Temperaturreihe zwischen 233 und 295 K (Abb. 135) zeigt bei tiefen Temperaturen zwei deutlich separierte Signale. Bei Erhöhung der Temperatur verringert sich der Abstand der beiden Signale. Die Koaleszenztemperatur liegt bei ca. 273 K. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur beobachtet man nur noch ein Signal. Bei Raumtemperatur ist nur noch ein scharfes Singulett zu erkennen, da die Isomerisierung im Vergleich zur NMR-Zeitskala schnell verläuft. Im ¹H-NMR-Spektrum hingegen befindet sich das System bei Raumtemperatur erst am Koaleszenzpunkt, da hier aufgrund der höheren Messfrequenz noch schnellere Prozesse aufgelöst werden können. Da die beiden Isomere nicht in einem Verhältnis von 1:1 vorliegen und durch die enthaltenen Chloridspuren eine Umlagerung nach einer Kinetik zweiter Ordnung angenommen werden muss, konnte ΔG^\ddagger nicht berechnet werden.

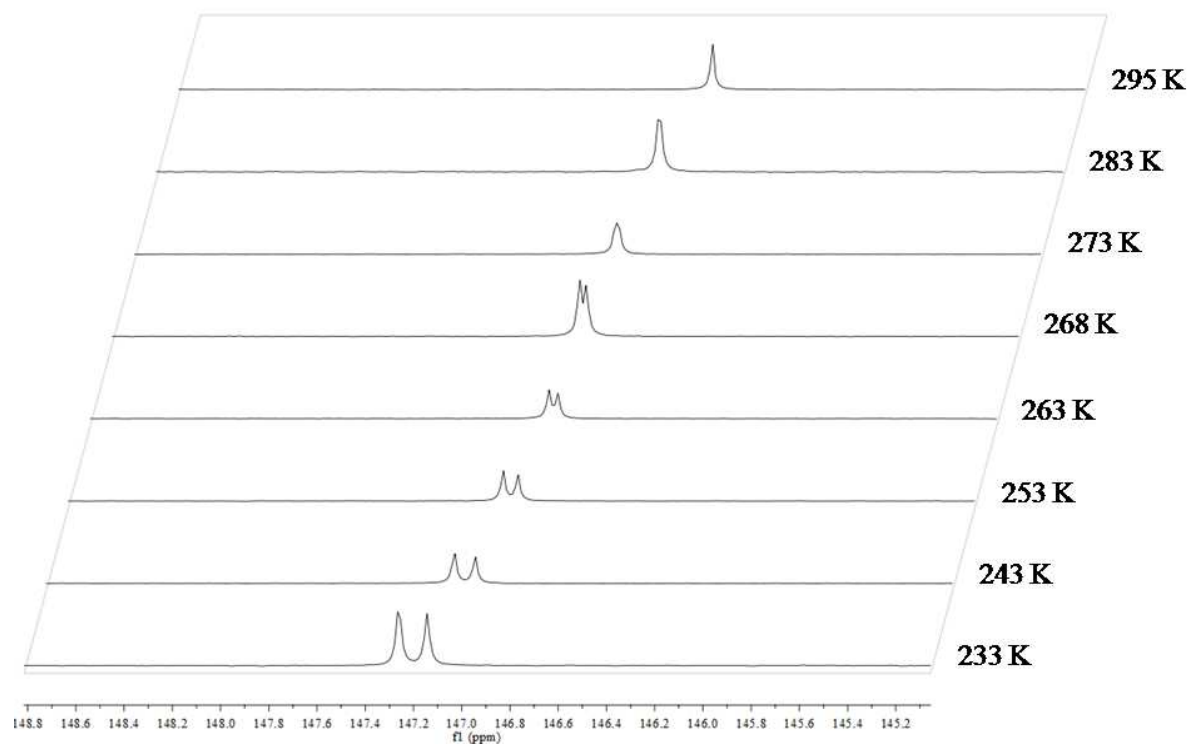


Abbildung 135. ^{31}P -NMR-Temperaturreihe von **51**.

Durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan mit Diethylether konnten röntgenstrukturtaugliche, farblose Kristalle erhalten werden. Die erhaltene Festkörperstruktur ist in der folgenden Abbildung dargestellt. Die Kristalle enthielten pro Formeleinheit zwei Äquivalente Dichlormethan wovon eines fehlgeordnet war. Das Lösungsmittel und das Anion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

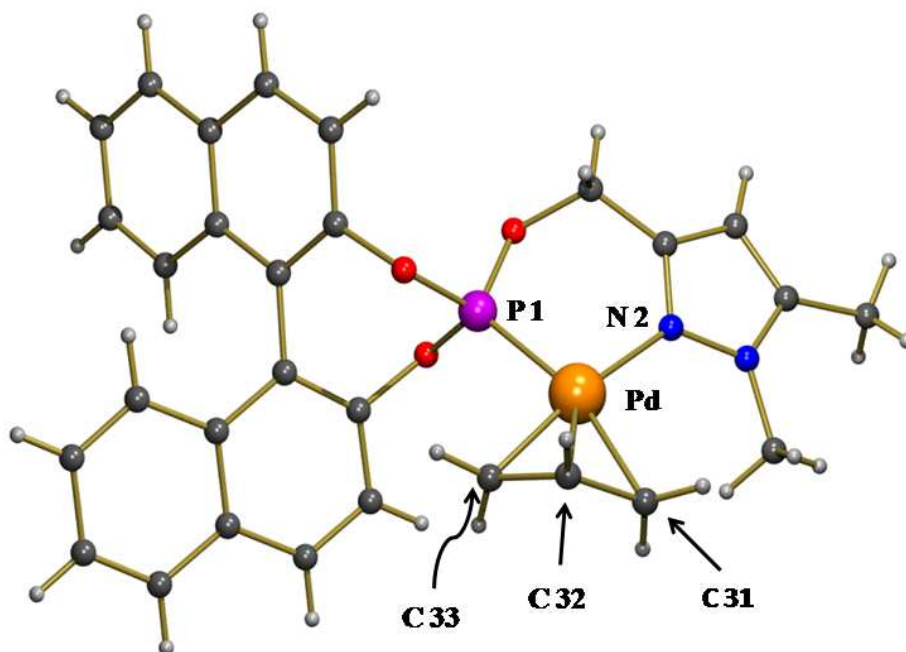


Abbildung 136. Festkörperstruktur des Komplexations von **51**.

Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt die vorgeschlagene Struktur. Der Ligand koordiniert zweizählig an das Palladium-Allyl-Fragment, wodurch ein quadratisch planarer Komplex erhalten wird. Hierbei ist nur eines der beiden möglichen Isomere im Kristallverband enthalten, bei welchem das Palladium eine (*R*)-Konfiguration aufweist^[150]. Die *endo-exo*-Nomenklatur^[18] ist auf dieses System nur schwierig anzuwenden, da das Pyrazol planar ist und auch kaum aus der Koordinationsebene gedreht ist. Es lässt sich auch erkennen, dass kaum eine sterische Wechselwirkung zwischen dem Allylsystem und dem Liganden vorhanden ist. Dies ist eine mögliche Erklärung für die nahezu statistische Verteilung der beiden Isomere, welche in den NMR-Spektren beobachtet wurden. Offensichtlich ist die Energiedifferenz zwischen den beiden Anordnungen des Allylsubstituenten nur sehr gering. Der sechsgliedrige Metallacyclus weist eine Wanne-Konformation auf. Weiterhin lässt sich erkennen, dass der Pyrazolring leicht aus der P-Pd-N-Ebene herausgedreht ist, wodurch die *N*-Methylgruppe ebenfalls aus dieser Ebene gedreht wird. Bei Verwendung eines sterisch aufwendigeren Substituenten am Pyrazolstickstoffatom könnte es somit zu einer Blockierung dieses Quadranten kommen. Dies sollte sich positiv auf die Isomerenverteilung auswirken, welche bei der Trost-Tsuji-Allylierung den Enantiomerenüberschuss bestimmt^[153-155]. In Tabelle 9 sind die wichtigsten Bindungsparameter zusammengestellt.

51	Å	51	°
Pd (1) - N (2)	2.105(3)	P(1)-Pd(1)-N(2)	90.16(9)
Pd (1) - P (1)	2.240(1)	P(1)-Pd(1)-C(31)	162.68(13)
Pd (1) - C (31)	2.232(4)	P(1)-Pd(1)-C(32)	128.79(14)
Pd (1) - C (32)	2.168(4)	P(1)-Pd(1)-C(33)	95.84(13)
Pd (1) - C (33)	2.108(4)	N(2)-Pd(1)-C(31)	106.98(16)
		N(2)-Pd(1)-C(32)	138.00(16)
		N(2)-Pd(1)-C(33)	172.64(16)

Tabelle 9 Bindungslängen und –winkel von **51**.

Die Bindungslängen liegen im zu erwartenden Bereich. Ein genauer Vergleich ist jedoch nicht möglich da dies der erste strukturell charakterisierte Palladium(II)-allylkomplex mit einem *P,N*-Liganden mit Phosphitdonor ist. Der Pd-P Abstand ist vergleichbar mit literaturbekannten Palladiumallyl-Komplexen, wobei es sich in diesen Fällen um *P,P*- und *P,P'*-Liganden oder um einzähnige Phosphitliganden und einem Chloridoliganden handelt^[156-158]. Jedoch konnten trotz der geringen Einschränkungen bei der Struktursuche nur elf Beispiele gefunden werden. Die Bindungslänge Pd-N ist ebenfalls sehr ähnlich zu analogen Verbindungen mit *P,N*-Liganden^[159-161], sowohl mit Pyrazolen als Stickstoffdonoreinheit als auch anderen *N*-Donorliganden. Für pyrazolhaltige Liganden sind allerdings nur wenige Beispiele mit substituierten Allylliganden von Huttner und Togni bekannt^[71,123,162,163]. Auch die Pd-C Bindungslängen sind vergleichbar mit denen bekannter Verbindungen. Hierbei ist ein typischer Unterschied der Bindungslängen zu beobachten. Der Abstand zum terminalen Kohlenstoff in der *trans*-Position zum Stickstoff ist um 12.4 pm kürzer als der Abstand zum Kohlenstoffatom *trans* zum Phosphordonor^[164-166]. Dies ist wieder im *trans*-Einfluss der Phosphit-Einheit begründet. Die Bindungslänge zum zentralen Kohlenstoffatom liegt zwischen denen der beiden terminalen. Dieser Abstand wird auch wesentlich durch den Winkel bestimmt, welcher das Allylfragment relativ zur Ebene P-Pd-N einnimmt (Abb. 137). Dieser beträgt 116.1° und liegt hiermit im Bereich vergleichbarer Verbindungen.

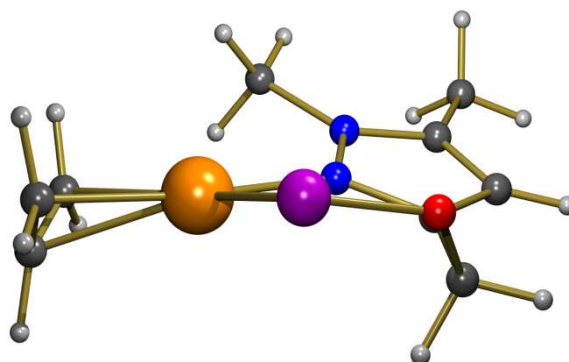


Abbildung 137. Seitenansicht der Kristallstruktur von **51**.

Der Winkel τ (N-P-C33-C31) beträgt 1.9° . Dieser Winkel nimmt bei einer η^3 -Koordination des Allylsystems einen Wert von 0° an, während für eine olefinische η^2 -Bindungsweise ein Wert $\tau \approx 28^\circ$ zu erwarten ist^[167]. Somit ist ersichtlich, dass es sich in diesem Fall um ein nahezu ideal η^3 -gebundenes Allylsystem handelt. Die Bindungswinkel liegen auch im Bereich vergleichbarer Verbindungen. Der Winkel P-Pd-N entspricht mit 90.16° fast exakt dem idealen Wert für eine quadratisch planare Koordinationsumgebung. Die anderen Bindungswinkel weichen von den Idealwerten ab, da die Kohlenstoffatome nicht in mit dem Metallzentrum und dem *P,N*-Liganden in einer Ebene liegen. Außerdem ist das Allylfragment zu klein, um mit den beiden terminalen Kohlenstoffatomen einen Winkel von 90° am Palladium zu bilden. Hierzu wäre eine große Aufweitung des Winkels innerhalb des Allylsystems nötig. Dies ist jedoch durch die sp^2 -Hybridisierung nicht möglich. Dieser Winkel entspricht mit 119.9° nahezu dem Idealwert, d.h. die sp^2 -Hybridisierung am zentralen Kohlenstoffatom bleibt erhalten. Jedoch ist ein Bindungslängenunterschied zu beobachten. Die Bindungslänge C31-C32 ist ca. 4 pm gegenüber C32-C33 verkürzt. Dies deutet auf eine partielle Lokalisierung der Doppelbindung in der *trans*-Position zum Phosphor hin. Der gleiche Trend wurde bereits in der Literatur beobachtet^[156-168]. Die Bindungswinkel zu den Wasserstoffatomen sind an C33 ebenfalls kleiner als an C31 und die Wasserstoffatome sind aus der Allylebene herausgedreht. Die Aussagekraft dieser Bindungswinkel ist jedoch aufgrund der hohen Unsicherheit bei der Lokalisierung der Wasserstoffatome nur gering.

3.2.5 $[(\eta^3\text{-Allyl})(4\text{-}(1\text{-phenyl-5-methylpyrazol-3-yl)methoxy)3,5\text{-dioxaphosphacyclohepta-}[2,1\text{-}a;3,4\text{-}a']\text{dinaphthalin}]$ palladium(II) hexafluorophosphat (**52**)

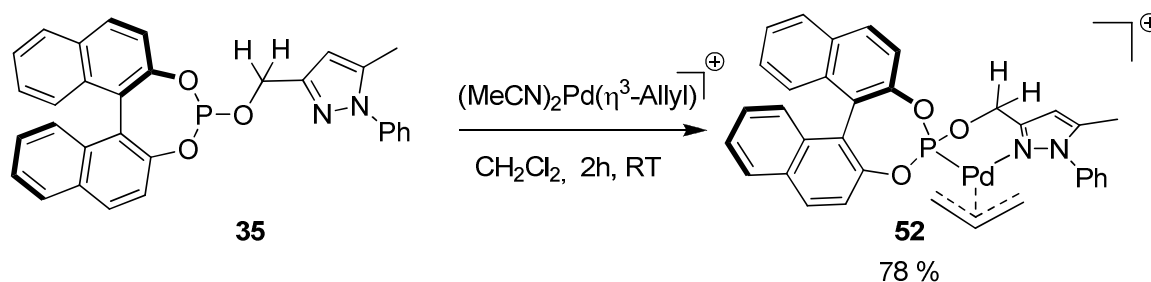


Abbildung 138. Darstellung von **52**.

Der analoge Komplex mit dem Liganden **35**, welcher am Pyrazolstickstoffatom mit einer Phenylgruppe anstelle der Methylgruppe substituiert ist, konnte ebenfalls in guter Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden. Durch die Phenylgruppe sollte der Ligand einen höheren sterischen Anspruch besitzen. Dies sollte sich positiv auf die Isomerenverteilung und somit auf die Enantioselektivität bei der Trost-Tsuji-Allylierung auswirken.

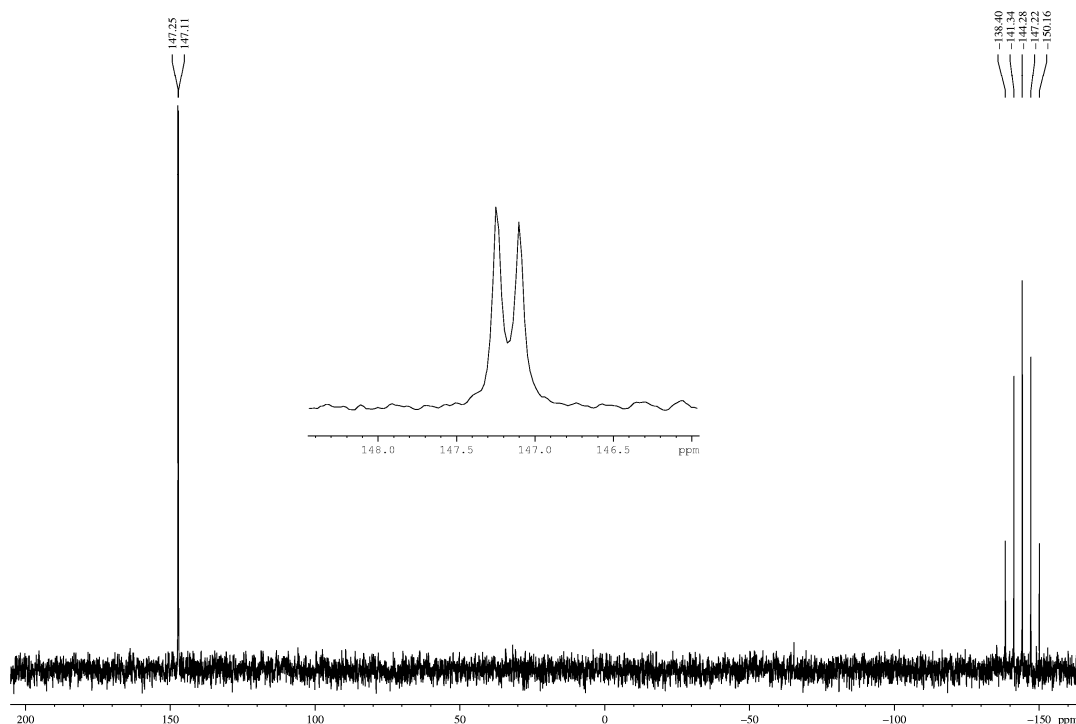


Abbildung 139. ^{31}P -NMR-Spektrum von **52** in CDCl_3 bei 295 K.

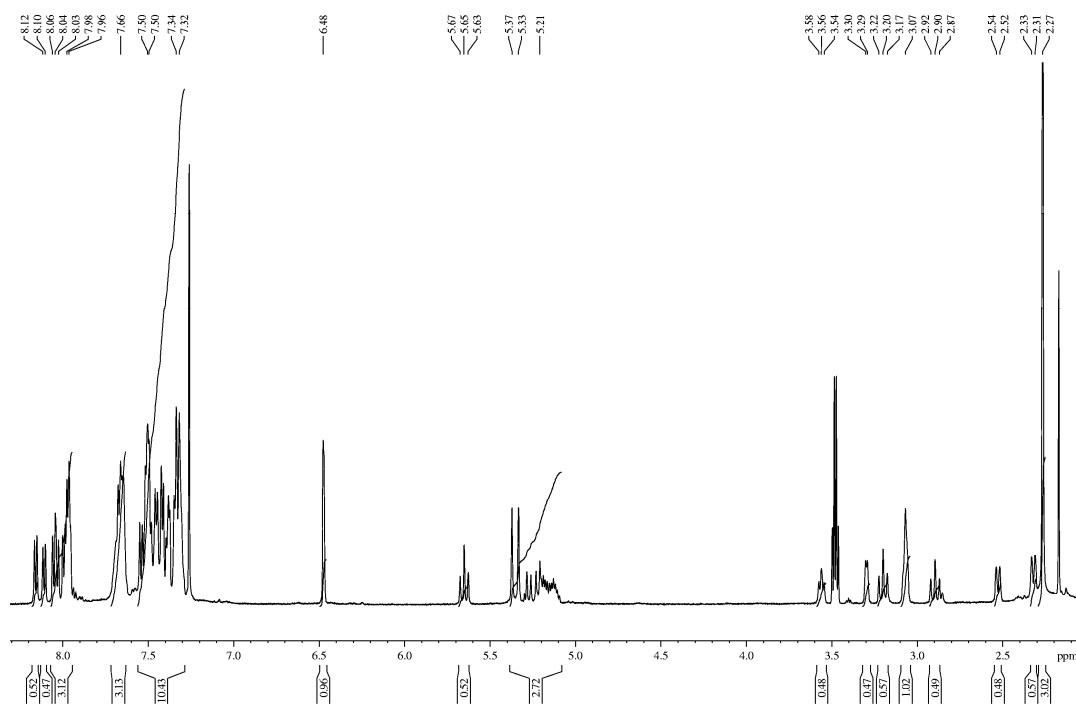


Abbildung 140. ^1H -NMR-Spektrum von **52** in CDCl_3 bei 295 K.

Im Gegensatz zu Verbindung **51** können hier auch bei Raumtemperatur beide Isomere getrennt beobachtet werden. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 139) werden zwei Singulets bei 147.3 und 147.1 ppm beobachtet. Diese Werte sind mit denen von **51** nahezu identisch, da der Ligand nur geringfügig modifiziert wurde. Auch im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 140) sind beide Isomere in einem Verhältnis von ca. 1:1 zu detektieren. Auch die Feinaufspaltung der Signale ist vorhanden. Da dieses Spektrum ebenfalls sehr ähnlich zu dem von **51** ist, welches zuvor detailliert diskutiert wurde, erfolgt hier nur eine kurze Diskussion der Unterschiede. Das Signal des Pyrazolprotons ist bei 6.48 ppm als breites Singulett zu beobachten. Bei stärkerer Vergrößerung ist eine Schulter zu erkennen, jedoch keine vollständige Separierung der beiden Signale. Eines der Methylenprotonen des Liganden ist als Pseudotriplett bei 5.65 ppm zu finden, die anderen Signale dieser Gruppe überlagern sich zusammen mit den Allylmethinprotonen zu einem Multiplett bei 5.15-5.40 ppm. Für die terminalen Allylprotonen sind folgende Signale zu beobachten: Ein Pseudotriplett bei 3.56 ppm, ein Dublett bei 3.30 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz), zwei Triplets bei 3.20 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 14.9$ Hz), und 2.90 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 15.1$ Hz), ein Multiplett von zwei Signalen bei 3.07 ppm, sowie zwei Dubletts bei 2.53 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz) und 2.32 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz). Aus der Lage, der Multiplizität und der

Größe der Kopplungskonstanten kann man die beiden Dubletts bei 2.53 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 12.1$ Hz) und 2.32 ppm ($^2J_{\text{H,H}} = 12.2$ Hz) den *anti*-ständigen Protonen der Methylengruppe *trans* zum Stickstoff zuordnen. Die beiden Pseudotriplets bei 3.20 ppm und 2.90 ppm sind den *anti*-ständigen Protonen der Methylengruppe *trans* zum Phosphor zuzuordnen. Hier liegen die $^2J_{\text{H,H}}$ - und die $^3J_{\text{P,H}}$ Kopplungskonstanten im gleichen Bereich von ca. 15 Hz. Eines der *syn*-ständigen Methylenprotonen *trans* zum Stickstoffatom tritt als Dublett bei 3.30 ppm mit einer $^2J_{\text{H,H}}$ -Kopplungskonstanten von 5.9 Hz in Resonanz. Eines der *syn*-ständigen Methylenprotonen *trans* zum Phosphor ist als Pseudotriplett bei 3.56 ppm zu erkennen. Die beiden anderen *syn*-ständigen Methylenprotonen überlagern sich zu einem Multiplett bei 3.07 ppm. Die Methylgruppe am Pyrazol ergibt ein Singulett für beide Isomere bei 2.27 ppm. Vergleicht man diese Werte mit denen von Verbindung **51**, so fällt auf, dass die Protonen *trans* zum Stickstoff Signale bei ähnlichen chemischen Verschiebungen zeigen. Die Signale der Protonen *trans* zum Phosphor hingegen zeigen eine deutliche Hochfeldverschiebung von 0.8-1.0 ppm für die *anti*-ständigen Protonen und 1.8-2.0 ppm für die *syn*-ständigen Protonen. Auch die Methinprotonen erfahren einen Hochfeldshift, jedoch ist dieser mit 0.4-0.6 ppm deutlich geringer. Dies kann auf den Ringstromeffekt der *N*-Phenylgruppe zurückgeführt werden. Daher sind die Allylprotonen in *trans*-Position zum Phosphordonor am stärksten betroffen, während die Signale der anderen Methylengruppe nahezu unverändert bleiben. Die *syn*-Protonen sind stärker verschoben, da sie direkt in Richtung des Ringmittelpunktes der Phenylgruppe zeigen, während die *anti*-Protonen nach außen orientiert sind. Weiterhin ist wieder ein halbes Äquivalent Diethylether enthalten. Im Gegensatz zum methylsubstituierten Liganden konnte hier das Triethylammoniumchlorid vollständig entfernt werden. Dies ist vermutlich auch der Grund weshalb schon bei Raumtemperatur beide Isomere beobachtet werden können, da nun die Umlagerung im Vergleich zur NMR-Zeitskala langsam verläuft. Dies steht auch im Einklang mit dem zuvor diskutierten Mechanismus der Umlagerung und mit Beobachtungen, welche bei analogen Verbindungen gemacht wurden^[18,145152].

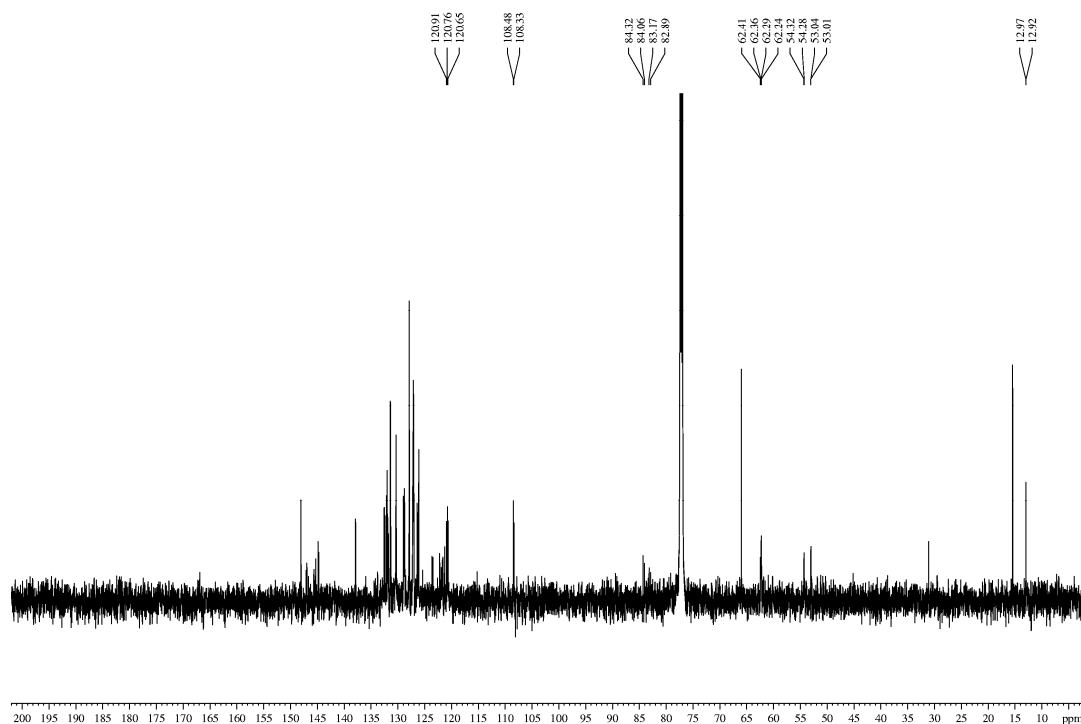
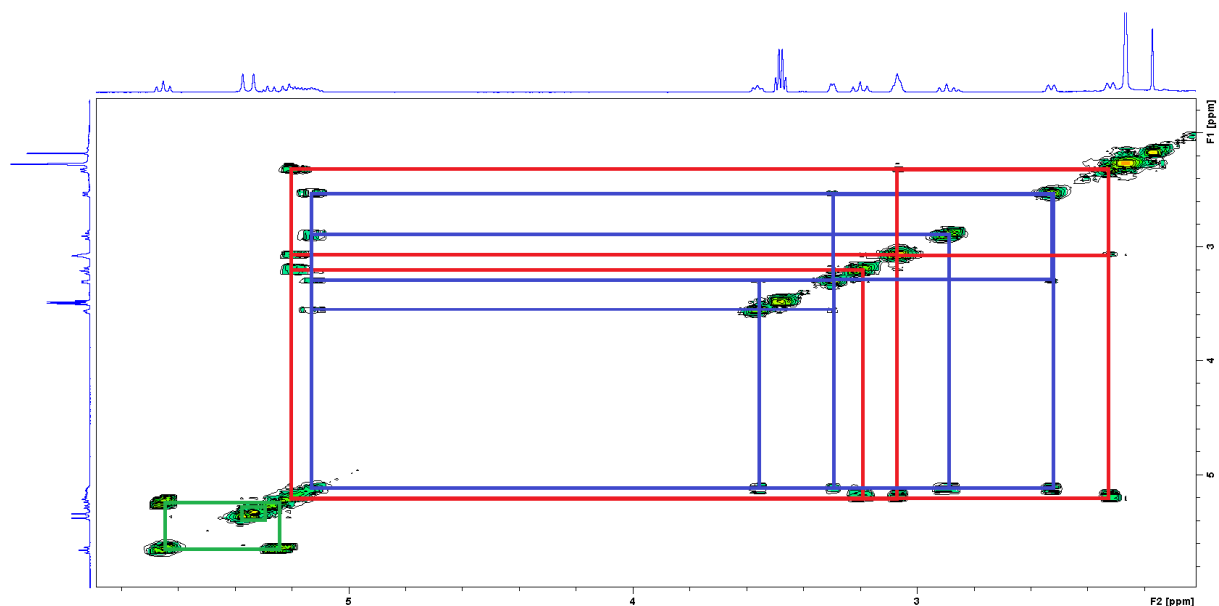
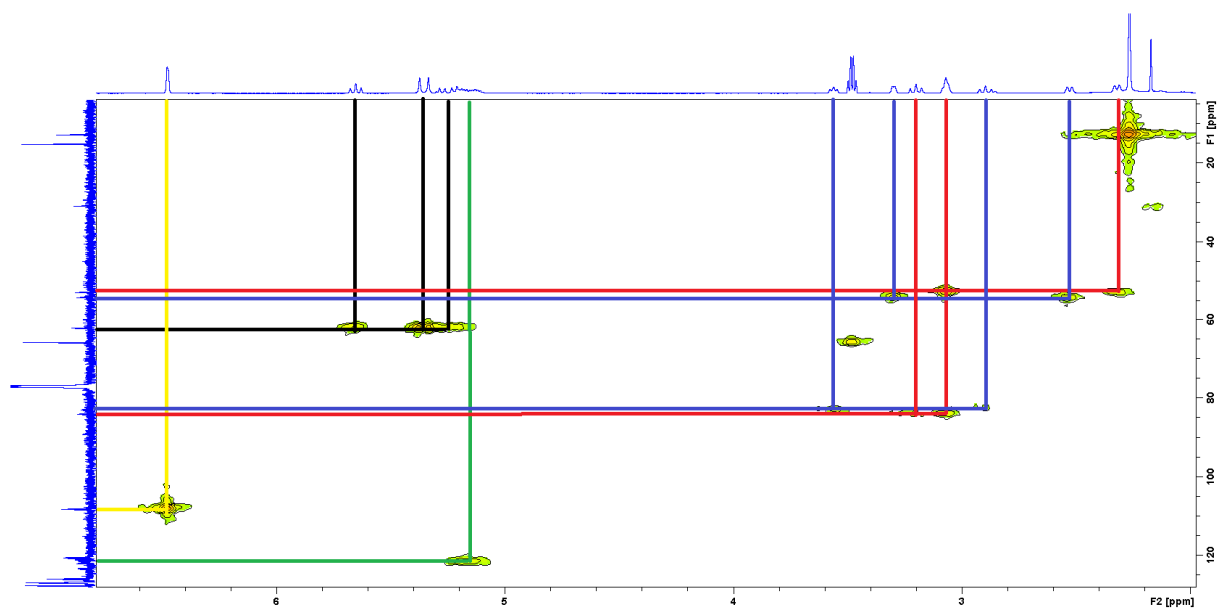


Abbildung 141. ^{13}C -NMR-Spektrum von **52** in CDCl_3 bei 295 K.

Das ^{13}C -NMR-spektrum (Abb. 141) zeigt bei 108.5 und 108.3 ppm zwei Singulets für das Pyrazolkohlenstoffatom in Position 4. Das Methylenkohlenstoffatom des Liganden verursacht zwei Dubletts bei 62.4 und 62.3 ppm mit $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 7.6 bzw. 7.1 Hz. Die Methylgruppe am Pyrazol tritt bei 13.0 bzw. 12.9 ppm in Resonanz. Die Separierung der Signale beider Isomere ist zu beobachten, jedoch sind die Unterschiede nur gering. Das Methinkohlenstoffatom des Allylfragmentes führt zu einem Multipllett bei 120.5-121.0 ppm. Das Methylenkohlenstoffatom *trans* zum Phosphor ist den beiden Dubletts bei 84.2 und 83.0 ppm mit $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten von 40.9 und 43.1 Hz zuzuordnen. Die Signale bei 54.3 und 53.0 ppm sind dem Methylenkohlenstoffatom *trans* zum Stickstoff zuzuordnen.

Abbildung 142. H,H -COSY-NMR-Spektrum von **52**.

Das H,H -COSY-NMR-Spektrum (Abb. 142) lässt eine Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren zu. Die beiden Methinprotonen fallen zu einem Multipllett bei 5.05-5.20 ppm zusammen, welches von den Methylenprotonen des Liganden überlagert ist. Isomer 1 zeigt vier Korrelationssignale, Isomer 2 drei, da wie zuvor angesprochen zwei Signale zu einem Multipllett zusammenfallen. Auch die Kopplung der Methylenprotonen der beiden Isomere ist zu erkennen.

Abbildung 143. $HMQC$ -NMR-Spektrum von **52**.

Das ^{13}C -*HMQC*-Spektrum (Abb. 143) bestätigt die zuvor aufgrund der Lage und Multiplizität getroffene Zuordnung der Signale. Auch wird bestätigt, dass das Multipllett bei 3.07 ppm zwei Protonen der Allylgruppe entspricht. Die erhaltene Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Protonen ist in Tabelle 10 zu finden.

Isomer / Proton	Methin	<i>trans</i> N <i>syn</i>	<i>trans</i> N <i>anti</i>	<i>trans</i> P <i>syn</i>	<i>trans</i> P <i>anti</i>
1	m 5.1-5.2	d 3.30	d 2.53	pt 3.56	pt 2.90
2	m 5.1-5.2	m 3.07	d 2.32	m 3.07	pt 3.20

Tabelle 10 Zuordnung der Signale der Allylprotonen zu den beiden Isomeren.

Durch Überschichten einer Lösung des Komplexes in Dichlormethan mit Diethylether konnten farblose Kristalle erhalten werden, welche eine Röntgenstrukturanalyse zuließen (Abb. 144).

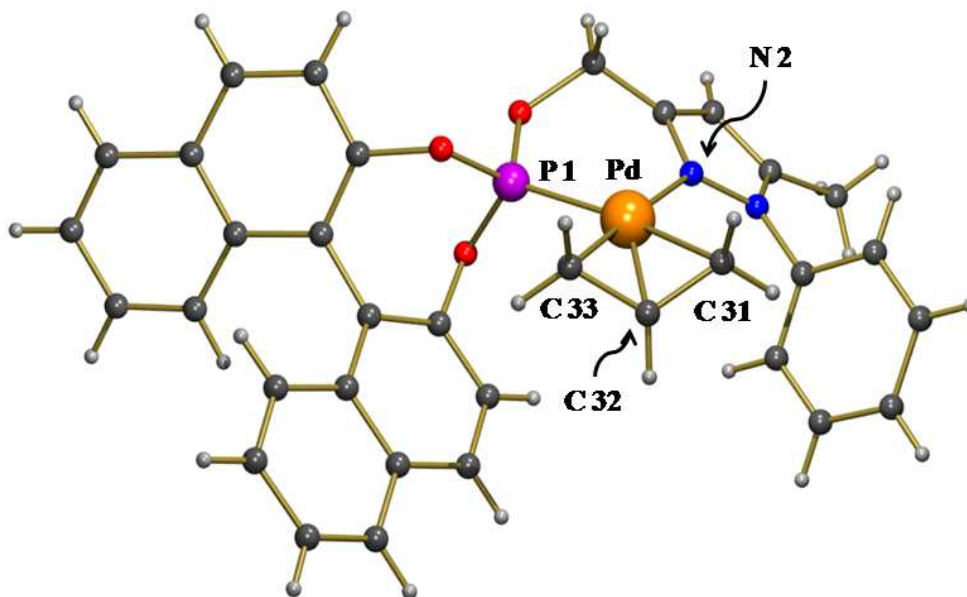


Abbildung 144. Festkörperstruktur des Komplexations von **52**.

Die Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Modifikation in der Raumgruppe $P2_1$. Der Kristallverband enthielt mehrfach fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle, welche durch den SQUEEZE-Prozess entfernt wurden. Wie bei Verbindung **51** wird nur ein Isomer beobachtet, in diesem Fall die (*S*)-Konfiguration am Palladium. Die Koordinationsumgebung ist ebenfalls

verzerrt quadratisch planar und der sechsgliedrige Metallacyclus liegt in der Wannekonformation vor. Es zeigt sich, dass das Binaphthylrückgrat und der Phenylring am Pyrazolstickstoffatom zwei Quadranten unterhalb des Metalls blockieren. Für eine enantioselektive Katalyse wird allgemein eine Blockierung von zwei gegenüberliegenden Quadranten als vorteilhaft angesehen. Die wichtigsten Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst.

52	Å	52	°
Pd (1) - N (2)	2.106(4)	P(1)-Pd(1)-N(2)	90.05(11)
Pd (1) - P (1)	2.2364(12)	P(1)-Pd(1)-C(31)	161.66(15)
Pd (1) - C (31)	2.235(4)	P(1)-Pd(1)-C(32)	128.30(18)
Pd (1) - C (32)	2.153(6)	P(1)-Pd(1)-C(33)	94.24(14)
Pd (1) - C (33)	2.093(5)	N(2)-Pd(1)-C(31)	107.76(17)
		N(2)-Pd(1)-C(32)	137.7(2)
		N(2)-Pd(1)-C(33)	175.51(19)

Tabelle 11 Bindungslängen und -winkel von **52**.

Die Bindungslängen zum Palladium sind nahezu identisch mit denen von Verbindung **51**. Die Bindungswinkel am Palladium sind ebenfalls sehr ähnlich. Abweichungen treten hier vor allem bei den Winkeln zu den terminalen Kohlenstoffatomen der Allylgruppe auf, während die Winkel zum zentralen Kohlenstoffatom nahezu unverändert sind. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass es sich um die beiden verschiedenen möglichen Isomere handelt. Der Winkel zwischen der Ebene P1-Pd-N2 und der Allylebene beträgt 113.9° und ist somit kleiner als im zuvor besprochenen Fall. Der Winkel τ (N-P-C33-C31) beträgt ebenfalls 1.9° . Dieses Ergebnis zeigt auch, dass wie in der Einleitung angesprochen die Modifikation des Liganden keine wesentlichen Änderungen der Koordinationsumgebung des Metalls hervorrufen.

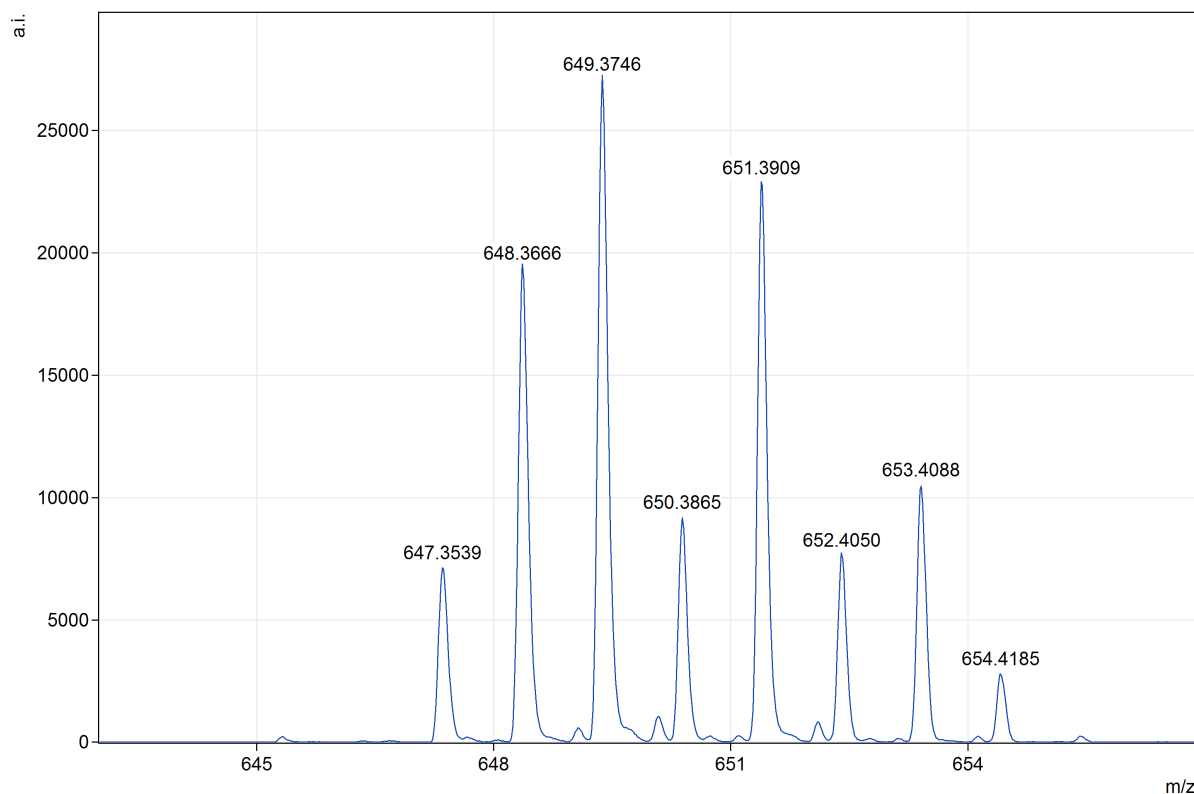


Abbildung 145. MALDI-TOF-Spektrum von **52**.

Das MALDI-TOF-Spektrum (Abb. 145) zeigt ein Signal bei 649 m/z welches dem Fragment **[52-PF₆]** entspricht und das typische Palladium Isotopenpattern aufweist.

Mit den anderen synthetisierten Phosphitliganden wurden analoge Komplexe synthetisiert. Da die spektroskopischen Daten ähnlich sind wird nicht näher darauf eingegangen. In der Tabelle 12 sind die Ausbeuten der entsprechenden Verbindungen zusammengestellt.

Ligand	Komplex	Gegenion	Ausbeute
30	53	Cl ⁻	71%
31	54	BF ₄ ⁻	76%
34	55	PF ₆ ⁻	74%
36	56	PF ₆ ⁻	74%
47	57	PF ₆ ⁻	64%

Tabelle 12 Vergleich der Ausbeuten der Palladium(II)-allylkomplexe.

3.2.6 Dichlorido[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin tris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (**58**)

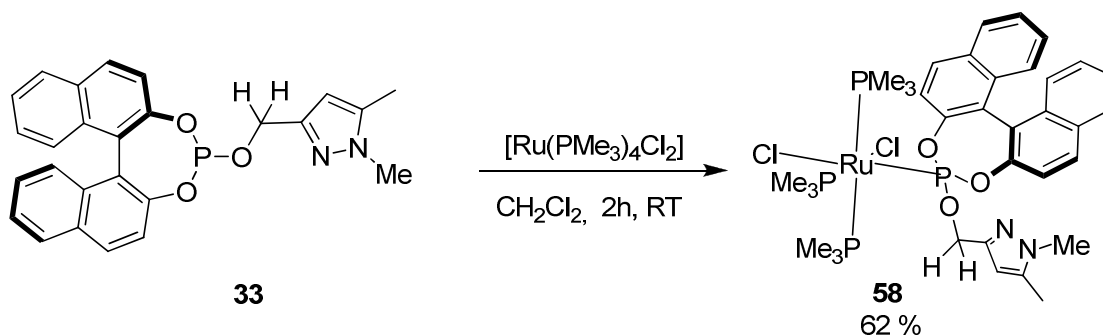


Abbildung 146. Darstellung von **58**.

Reaktion des Liganden **33** mit $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur lieferte einen Umsatz von 65%. Auch durch Refluxieren in THF konnte der Umsatz nicht weiter gesteigert werden. Man beobachtet ein Hauptprodukt und ca. 10% Nebenprodukte. Die Edukte konnten säulenchromatographisch von der Produktfraktion getrennt werden. Hierzu wurde das Rohprodukt auf Aluminiumoxid gegeben und mit Methylenchlorid der überschüssige Ligand entfernt. Anschließend wurde das Produkt mit Ethylacetat eluiert. Die Nebenprodukte konnten auf diese Weise jedoch nicht entfernt werden. Der erhaltene orange-rote Feststoff wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 147) zeigt drei Signale in Verhältnis 1:2:1. Ein triplettiertes Dublett bei 146.2 ppm kann der Phosphiteinheit zugeordnet werden. Die Kopplungskonstanten zu den anderen Phosphoraten betragen 524.3 und 50.7 Hz. Bei -6.8 ppm ist ein Pseudotriplett zu beobachten und bei -11.4 ppm ein weiteres triplettiertes Dublett mit Kopplungskonstanten von 524.3 und 41.2 Hz. Aus diesem Signalmuster lässt sich folgende Struktur des Komplexes ableiten: Aufgrund der großen Kopplungskonstante von über 500 Hz zwischen dem Phosphitsignal und einem der Signale der Trimethylphosphane kann auf eine *trans*-Anordnung dieser beiden Liganden geschlossen werden. Aufgrund der doppelten Signalintensität, sowie der Aufspaltung der anderen Signale zu Tripletts müssen noch zwei weitere Trimethylphosphaneinheiten am Metallzentrum koordiniert sein. Diese beiden Liganden befinden sich ebenfalls in einer *trans*-Anordnung zu einander. Dies kann aus der gegenüber dem Ausgangskomplex nahezu unveränderten Lage des Signals geschlossen

werden, sowie aus der Tatsache, dass nur ein Signal zu beobachten ist. Ein Trimethylphosphan in *trans*-Position zu einem Chlorid wäre bei deutlich tieferem Feld zu erwarten^[169]. Es ist nur ein Signal zu beobachten, da bei der zuvor beschriebenen Anordnung der Liganden die beiden Phosphane nicht diastereotop sind. Würde eines der beiden durch einen anderen Liganden ersetzt werden, wären die beiden erhaltenen Komplexe durch eine 180°-Drehung um die Phosphit-Ruthenium-Phosphan-Achse in einander überführbar. Bei jeder anderen möglichen Orientierung der Liganden zueinander ist dies jedoch nicht mehr möglich, wodurch die Phosphane diastereotop wären und somit zwei Signale liefern müssten, welche ebenfalls untereinander eine Kopplung aufweisen. Daher kann auch eine Koordination des Pyrazolstickstoffatoms ausgeschlossen werden.

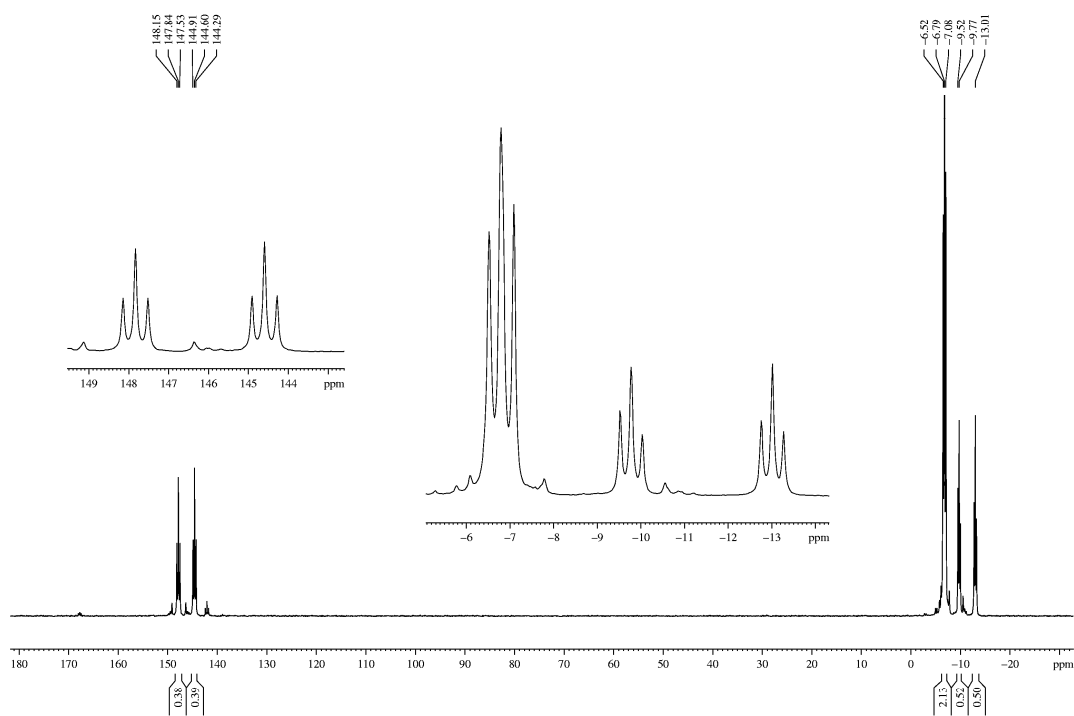


Abbildung 147. ^{31}P -NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 .

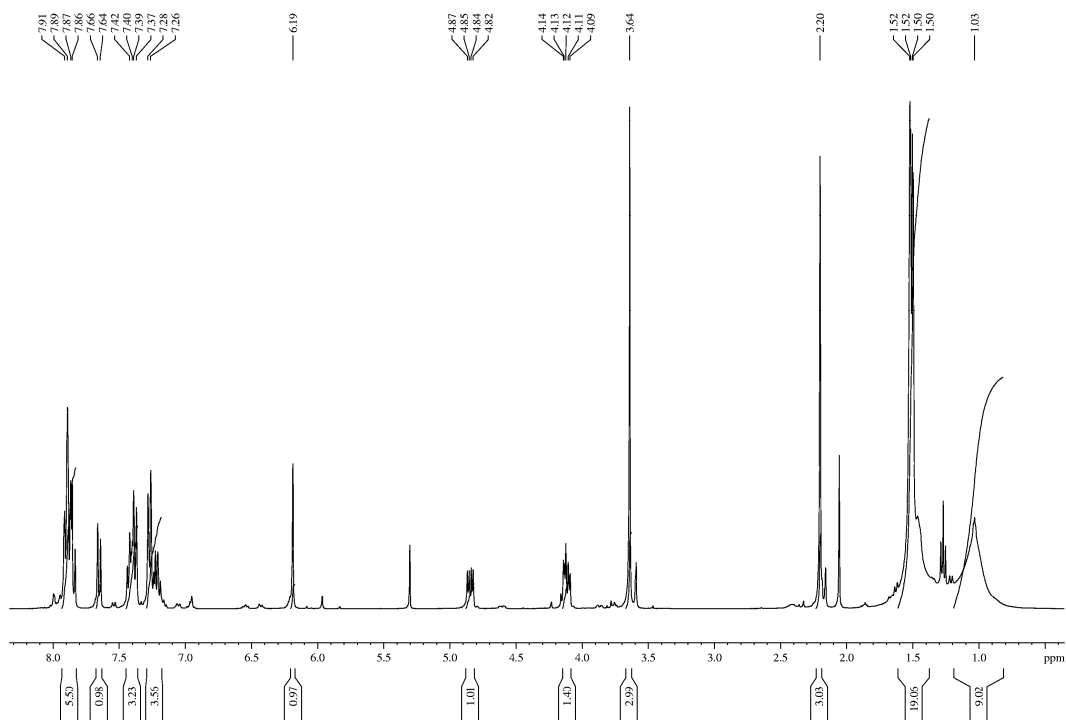


Abbildung 148. ^1H -NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 148) zeigt die Signale des Liganden und von drei Trimethylphosphanliganden. Im Aromatenbereich sind Signale von zwölf Protonen des Binaphthylrückgrats zu erkennen. Das Pyrazolproton tritt bei 6.19 ppm in Resonanz und ist damit gegenüber dem freien Liganden um 0.15 ppm tieffeldverschoben. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke treten bei 4.85 und 4.11 ppm als dublettierte Dubletts in Erscheinung. Die geminale Kopplungskonstante der beiden Protonen beträgt 12.3 Hz. Die kleineren Kopplungskonstanten von 5.7 bzw. 5.0 Hz sind der $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung zuzuordnen. Eines der beiden Protonen erfährt einen deutlichen Hochfeldshift von 0.6 ppm im Vergleich zum freien Liganden, während das andere nur um 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben wird. Die *N*-Methylgruppe tritt als Singulett bei 3.64 ppm in Resonanz. Das Singulett bei 2.20 ppm ist der Methylgruppe in der Position 3 des Pyrazolringes zuzuordnen. Die Signale sind im Vergleich zum freien Liganden um ca. 0.1 ppm zu höherem Feld verschoben. Die drei Trimethylphosphanliganden treten als breite Signale bei 1.34-1.65 und 0.85-1.23 ppm in Resonanz, wobei die Signalverbreiterung bei einem der drei Phosphate geringer ist und dieses als verbreitertes Multiplett zu erkennen ist. Womit diese Signalverbreiterung zu begründen ist, ist nicht klar. Möglicherweise ist die Rotation gehindert. Die geringe Verschiebung der

Signale des Pyrazols unterstützt ebenfalls die Annahme, dass der Ligand lediglich über das Phosphoratom koordiniert, da bei einer zweizähligen Bindungsweise eine stärkere Verschiebung der Signale, vor allem der *N*-Methylgruppe zu erwarten wäre.

Das Rohprodukt enthielt noch ca. 10% Verunreinigungen, wobei es sich hierbei um isomere Komplexe mit dem Phosphitliganden handelt, wie aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum zu erkennen ist. Aus diesem Grund wurde ein Reinigungsversuch mittels Kristallisation aus Chloroform/Pentan unternommen. Das isolierte orangefarbene kristalline Produkt wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Die erhaltene Struktur ist in Abbildung 149 dargestellt.

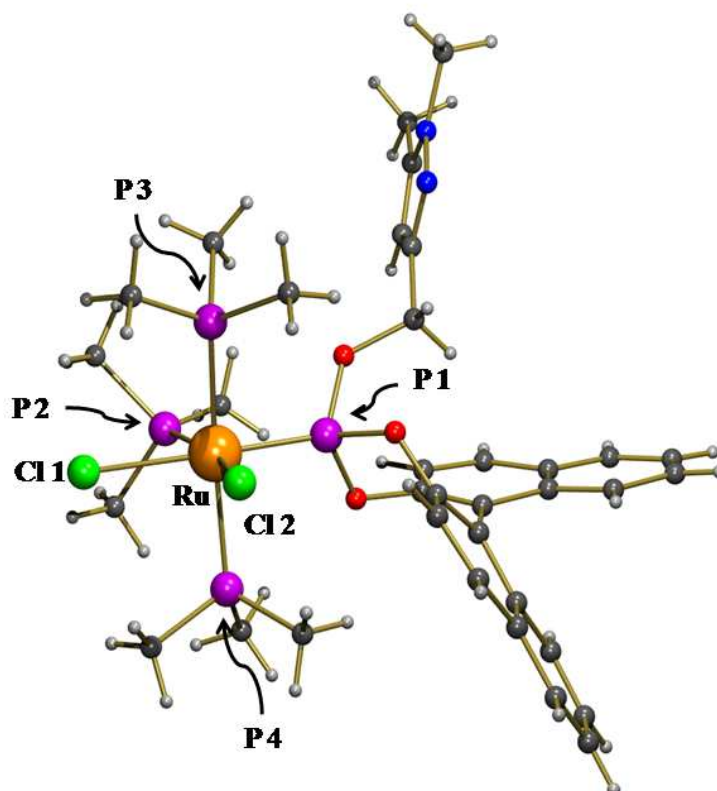


Abbildung 149. Festkörperstruktur von **58**.

Die erhaltene Struktur entspricht nicht der zuvor diskutierten Verbindung, sondern einem isomeren Komplex. Wie erwartet handelt es sich um einen oktaedrischen Komplex mit zwei Chloridoliganden, drei Trimethylphosphanen und dem einzähligen *P,N*-Liganden. Jedoch befindet sich kein Trimethylphosphan in der *trans*-Position zum Phosphit. Diese

Liganden sind *cis* zueinander angeordnet, ebenso wie die beiden Chloridoliganden. Da dieses Ergebnis nicht mit den zuvor diskutierten NMR-spektroskopischen Daten im Einklang steht, wurde das erhaltene kristalline Material ebenfalls mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Die erhaltenen Spektren stimmten nicht mit denen des Rohproduktes überein. Offensichtlich findet in Lösung eine langsame Isomerisierung des Komplexes statt. Daraus muss geschlossen werden, dass es sich bei dem als Rohprodukt erhaltenen Isomer um das kinetische Produkt handelt, während das bei der Kristallisation erhaltene Isomer das thermodynamische Produkt darstellt. In diesem Fall wird vermieden, dass sich das Phosphan und das Phosphit in *trans*-Position zueinander anordnen. Somit stehen diese beiden Akzeptorliganden jeweils *trans* zu einem Chlorid, welches ein wesentlich schwächerer π -Akzeptor ist. In der Tatsache, dass das Phosphit seine Orientierung ändert und nicht mehr *trans* zu einem Phosphan angeordnet ist, spiegelt sich dessen stärkerer Akzeptorcharakter im Vergleich zum Phosphan wieder^[170]. Eine analoge Umlagerung von Komplexen dieses Typs wurde im Arbeitskreis auch von K. Müller bei der Verwendung von Pyrazolylpyridinen beobachtet. In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Bindungsparameter zusammengestellt.

58	Å	58	°
Ru - P(1)	2.1783(17)	P(1)-Ru-P(2)	97.79(7)
Ru - P(2)	2.2851(18)	P(1)-Ru-P(3)	88.69(6)
Ru - P(3)	2.3737(19)	P(2)-Ru-P(3)	94.65(7)
Ru - P(4)	2.3957(18)	P(1)-Ru-P(4)	91.11(6)
Ru - Cl(1)	2.5020(18)	P(2)-Ru-P(4)	95.99(8)
Ru - Cl(2)	2.4657(18)	P(3)-Ru-P(4)	169.28(7)
		P(1)-Ru-Cl(2)	96.52(6)
		P(2)-Ru-Cl(2)	165.59(7)
		P(3)-Ru-Cl(2)	83.98(6)
		P(4)-Ru-Cl(2)	85.40(7)
		P(1)-Ru-Cl(1)	178.70(7)
		P(2)-Ru-Cl(1)	81.20(7)
		P(3)-Ru-Cl(1)	90.58(7)
		P(4)-Ru-Cl(1)	89.81(6)
		Cl(2)-Ru-Cl(1)	84.47(6)

Tabelle 13 Bindungslängen und –winkel von **58**.

Beim Vergleich der Bindungslängen ist festzustellen, dass der Abstand Ru-P(1) zum Phosphitdonor, um 10.6 pm kürzer ist, als der Abstand Ru-P(2), dem Phosphan *trans* zum Chloridoliganden. Dies ist auf den stärkeren Akzeptorcharakter des Phosphits

zurückzuführen. Die gleiche Beobachtung lässt sich für die Bindungslängen zu den Chloridoliganden machen. Der *trans*-Einfluss des Phosphits ist größer, wodurch die Ru-Cl(1)-Bindung verlängert wird. Auch die Bindungslängen zu den Phosphanen welche *trans* zueinander stehen, sind im Vergleich zum Phosphan in *trans*-Position zum Chlorid um ca. 10 pm verlängert. Dies ist auch verständlich da beide Phosphane um die Rückbindung zum Metallzentrum konkurrieren, wodurch die Bindung geschwächt wird. Ein Vergleich mit bekannten Verbindungen ist nur eingeschränkt möglich, da nur wenige Komplexe dieses Typs strukturell charakterisiert wurden. So konnte für das Fragment RuCl_2P_4 nur fünf Beispiele gefunden werden. Mit Trimethylphosphanliganden ist neben der Ausgangsverbindung^[171] nur die Kristallstruktur eines weiteren Komplexes mit einem dreizähligen Phosphanliganden bekannt^[169]. Die Bindungslänge der *trans*-ständigen Trimethylphosphane liegt zwischen denen dieser Verbindungen (2.35 bzw. 2.41 Å), wobei beachtet werden muss, dass es sich im ersten Fall um einen *trans*-Dichloridokomplex handelt und im zweiten Fall um ein einen stärkeren Akzeptor, welcher eine kürzere Ru-P-Bindung aufweist. Für Phosphite konnten nur zwei Beispiele diesen Typs gefunden werden, in einem ist aber das Phosphit *trans* zu einem Phosphan lokalisiert^[169]. Hierdurch ist der Abstand ca. 10 pm länger als bei Verbindung **58**. Beim anderen ist ein Phosphit *trans* zu einem Chlorid lokalisiert und zeigt ähnliche Bindungslängen^[172]. Die Ru-Cl Abstände liegen ebenfalls im Bereich vergleichbarer Komplexe^[169,173,174]. Die Bindungswinkel entsprechen denen eines verzerrten Oktaeders. Der Winkel P(1)-Ru-Cl(1) entspricht nahezu dem Idealwert von 180°, während der Winkel P(3)-Ru-P(4) um 10° kleiner ist als der Idealwert. Dies dürfte vor allem auf die sterische Wechselwirkung mit dem Trimethylphosphan in *cis*-Position zurückzuführen sein, denn die beiden Liganden zeigen von diesem Phosphan weg, während sie weder zum Phosphit noch zu Cl(1) hin geneigt sind. Auch zwischen P(1) und P(2) kommt es zu einer sterischen Wechselwirkung, wodurch dieser Winkel auf fast 98° aufgeweitet wird. Generell lässt sich sagen, dass es zwischen den Phosphorliganden zu starken sterischen Wechselwirkungen kommt, wodurch diese Winkel aufgeweitet sind. Die Wechselwirkungen zwischen den Phosphanen und den Chloridoliganden sind offensichtlich deutlich kleiner, denn diese Winkel sind deutlich verkleinert.

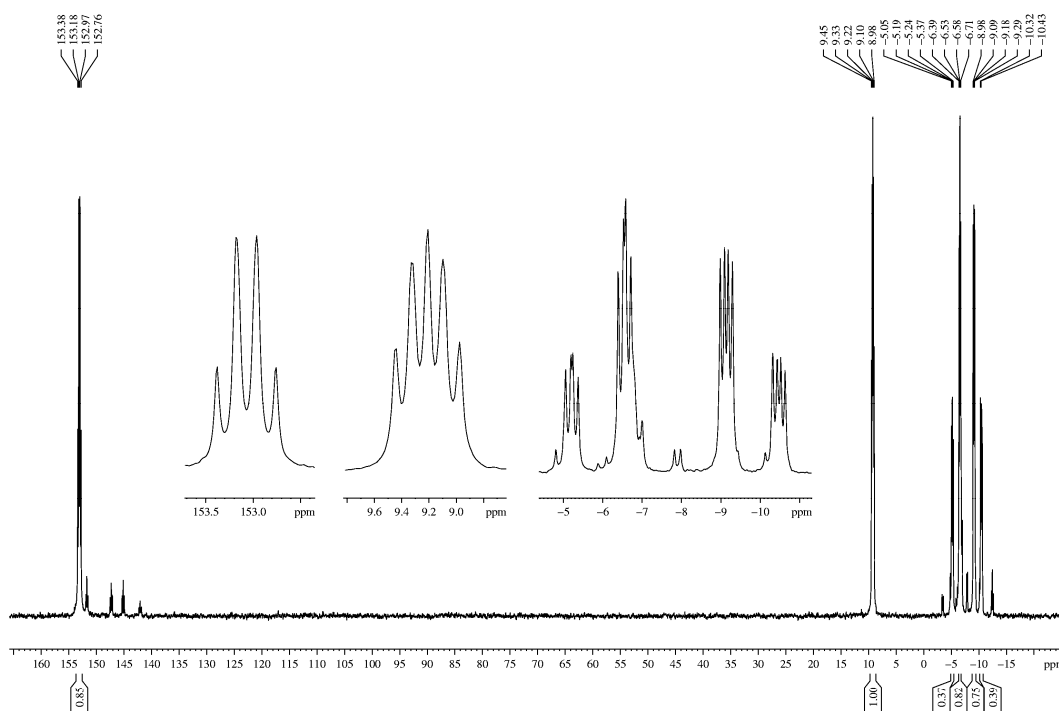


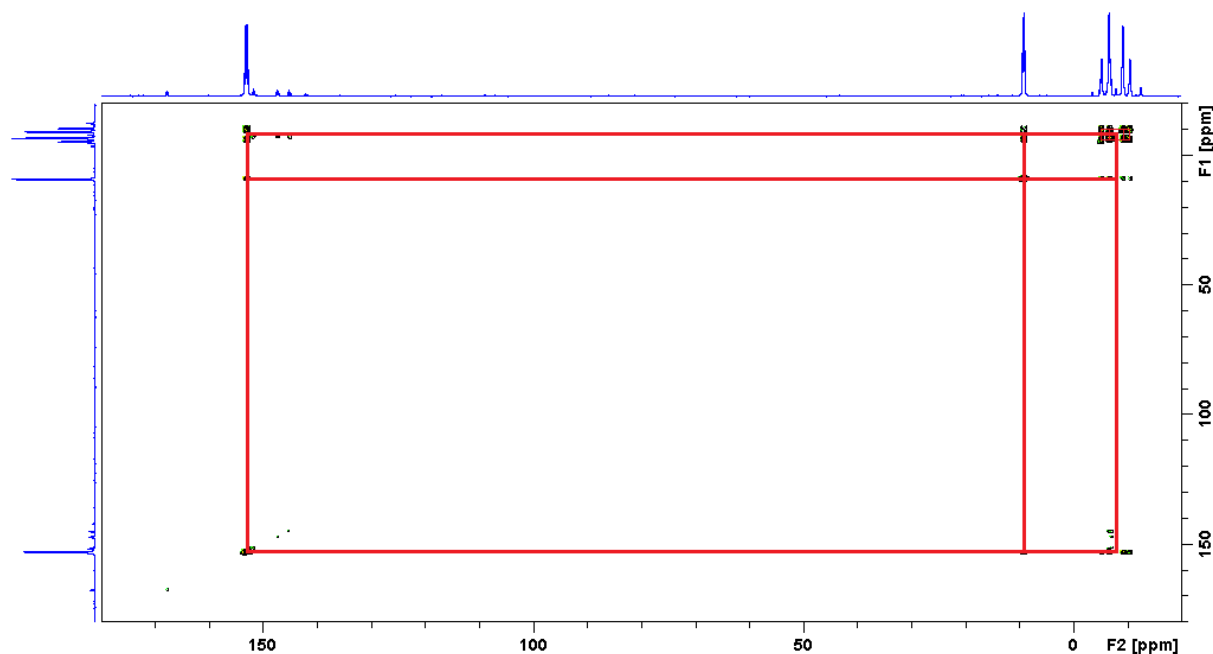
Abbildung 150. ^{31}P -NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 .

Das Phosphor-NMR-Spektrum (Abb. 150) zeigt bei einer Messfrequenz von 243 MHz vier Signale im Verhältnis 1:1:1:1. Ein zentriertes Multiplett bei 153.1 ppm, welches dem Phosphit des *P,N*-Liganden zuzuordnen ist. Ein zweites zentriertes Multiplett bei 9.2 ppm ist dem Phosphan in der *trans*-Position zum Chlorid zuzuordnen. Weiterhin beobachtet man zwei Dubletts von Dubletts von Dubletts bei -5.9 und -9.8 ppm. Diese Signale werden durch die beiden zueinander *trans*-ständigen Phosphane verursacht. Durch die Isomerisierung geht, aufgrund der Symmetrierniedrigung die C_2 -Achse verloren, wodurch diese beiden Phosphane nun diastereotop sind und somit zwei getrennte Signale zeigen. Eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Phosphanen ist jedoch nicht möglich. Zur Bestimmung der Kopplungskonstanten wurde auch ein Spektrum bei einer Messfrequenz von 81 MHz aufgenommen. Bei dieser Messfrequenz sind die Linien der Signale, außer denen des Multipletts bei 9.2 ppm, separiert und lassen eine Bestimmung der einzelnen Kopplungskonstanten zu. Die erhaltenen Werte sind Tabelle 14 zu entnehmen.

ppm	Hz	Hz	Hz
153.1	55.6	48.8	46.1
9.2	55.6	31.1	27.9
-5.9	326.7	46.1	31.1
-9.8	326.7	48.8	27.9

Tabelle 14 Kopplungskonstanten der Phosphorresonanzen.

Die Kopplungskonstanten bestätigen die zuvor getroffene Zuordnung der Signale. Die beiden Signale bei -5.6 und -9.8 ppm zeigen eine Kopplungskonstante von 327 Hz. Diese ist damit um einen Faktor 10 größer als die Kopplungskonstante zum dritten Phosphanliganden. Dies ist charakteristisch für eine *trans*-Kopplung. Außerdem ist zu erkennen, dass die Kopplungskonstanten zum Phosphit fast doppelt so groß sind als die *cis*-Kopplungskonstanten zwischen den Phosphanen. Um zu zeigen, dass die Signale zu einer Verbindung gehören und nicht zu zwei Isomeren, wurde ein *P,P*-COSY-Spektrum (Abb. 151) aufgenommen.

Abbildung 151. *P,P*-COSY-Spektrum von **58**.

Es ist zu erkennen, dass alle Signale Korrelationssignale zueinander zeigen und jedes der vier Phosphoratome mit jedem anderen koppelt. Somit kann es sich nicht um Isomere handeln, da ansonsten nur Kopplungen zwischen einzelnen Signalen zu erwarten wären.

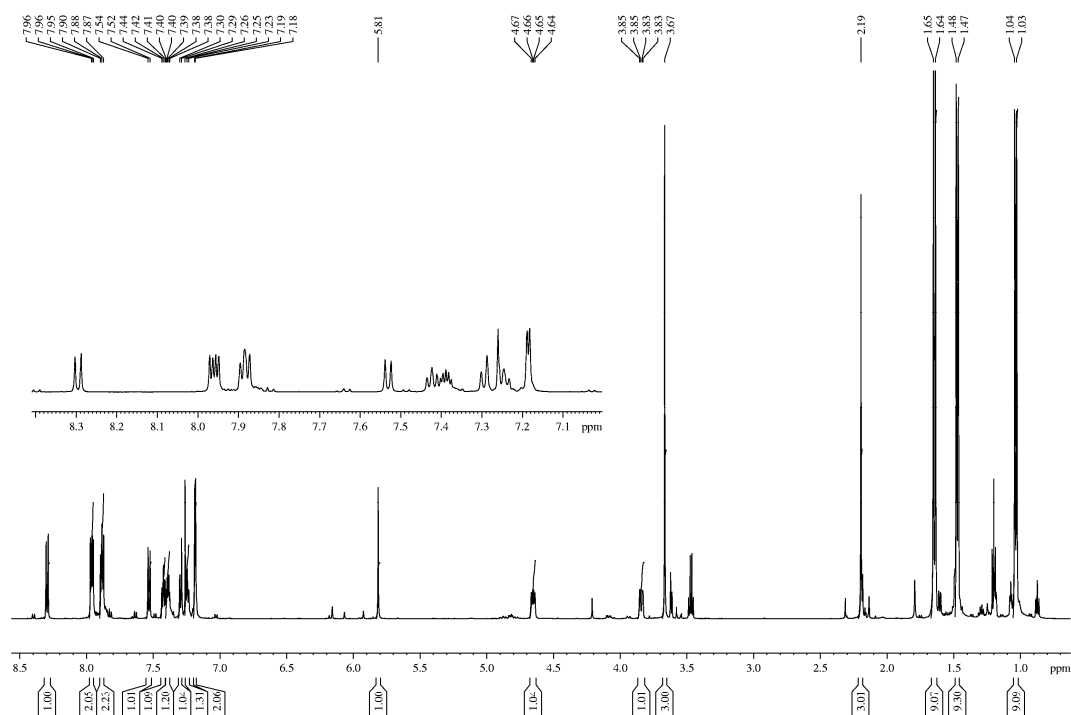


Abbildung 152. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **58** in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 152) zeigt in Aromatenbereich Signale von zwölf Protonen des Binaphthylsystems. Im Vergleich zum Spektrum des als Rohprodukt erhaltenen Isomers, ist eine deutlich stärkere Separierung der einzelnen Signale zu beobachten. Mit Hilfe des $H,H\text{-COSY}$ -Spektrums (Abb. 153) ist eine teilweise Zuordnung der Signale zu den einzelnen Protonen möglich. Die beiden Dubletts bei 8.30 und 7.53 ppm, welche jeweils einem Proton entsprechen, sowie das Multiplett bei 7.94-7.97 ppm mit einem Integral von zwei lassen sich den Protonen in den Positionen 3, 3' sowie 4 und 4' zuordnen. Eine genauere Zuordnung ist jedoch nicht möglich. Eine Betrachtung der Festkörperstruktur legt die Vermutung nahe, dass die Separierung der Signale durch die unterschiedliche Orientierung der beiden Naphthyleinheiten zu den Phosphanliganden zustande kommt. Bei einem der Naphthylringe kommt es zur Wechselwirkung mit den Phosphanen, während der andere nahezu senkrecht zur Ru-P_3 -Ebene steht und von dieser weg zeigt. Somit ist hier nur eine geringfügige Wechselwirkung zu erwarten. Für die restlichen Signale ist eine Zuordnung nicht möglich. Das Signal des Pyrazolprotons ist bei 5.81 ppm zu beobachten und ist somit im Vergleich zum *trans*-Isomer um 0.38 ppm hochfeldverschoben. Auch in diesem Fall kann die Kristallstruktur eine mögliche Begründung für diese Beobachtung liefern. Durch die sterische

Wechselwirkung des Pyrazolringes mit den Phosphanen ist dieser so angeordnet, dass er sich im Ringstrom des Naphthylringes befindet. Dies führt zu einer Hochfeldverschiebung des Signals. Die Signale der Protonen der Methylengruppe sind als dublettierte Dubletts bei 4.65 und 3.84 ppm zu erkennen. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 11.5 Hz. Die Kopplungskonstanten zum Phosphor betragen 6.1 bzw. 3.2 Hz. Im Vergleich zum *trans*-Komplex sind hier zwei signifikant unterschiedliche Kopplungskonstanten zu beobachten. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass die Winkel P-C-H deutlich unterschiedlich sind. Auch ist festzustellen, dass eines der beiden Signale einen deutlich stärkeren Tieffeldshift erfährt als das andere. Hierfür dürften die zuvor diskutierten Gründe verantwortlich sein. Die Signale der beiden Methylgruppen sind bei 3.67 und 2.19 ppm zu erkennen und sind somit nahezu identisch mit den Signalen des *trans*-Komplexes. Dies steht ebenfalls mit der Annahme einer Vorzugsorientierung, ähnlich der im Festkörper, in Einklang. Durch sterische Wechselwirkung der Methylgruppen mit dem Naphthylring sollten sich diese so orientieren, dass sie von ihm weg zeigen. Somit ist die Entfernung zu groß um einen Einfluss des Ringstroms zu beobachten.

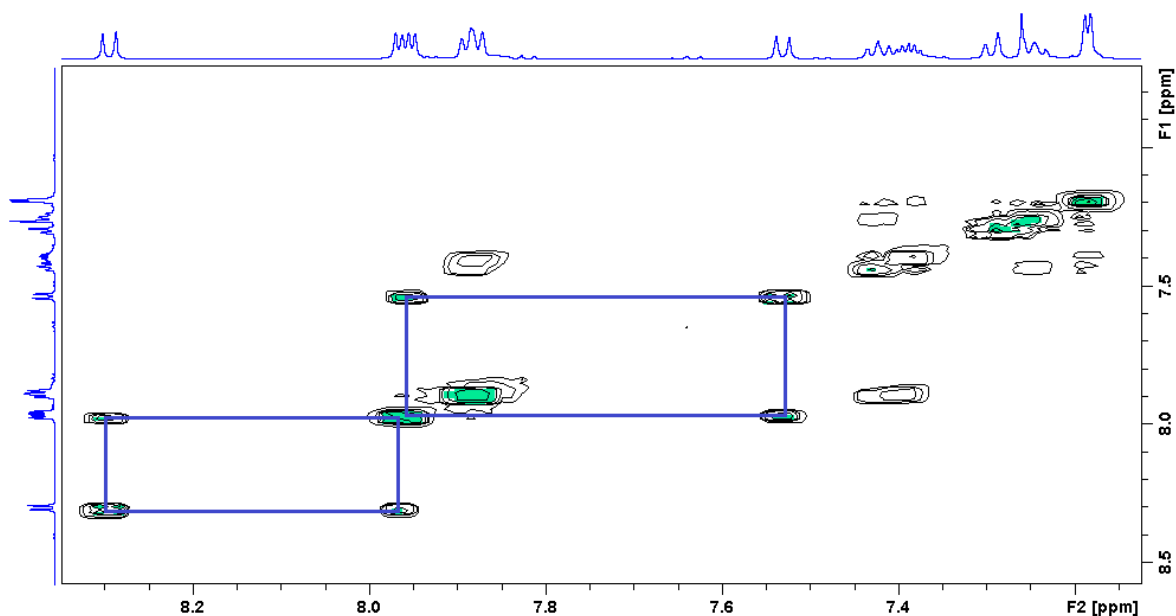


Abbildung 153. H,H -COSY-Spektrum von **58**.

Die Trimethylphosphane treten als drei Dubletts in Resonanz. Eines bei 1.64 ppm mit einer ${}^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante von 9.5 Hz und zwei bei 1.47 und 1.03 ppm mit einer Kopplungskonstante von 8.7 Hz. Um diese drei Signale den Phosphanen zuordnen zu können wurde ein ${}^{31}\text{P}$ -*HMQC*-Spektrum (Abb. 154) vermessen.

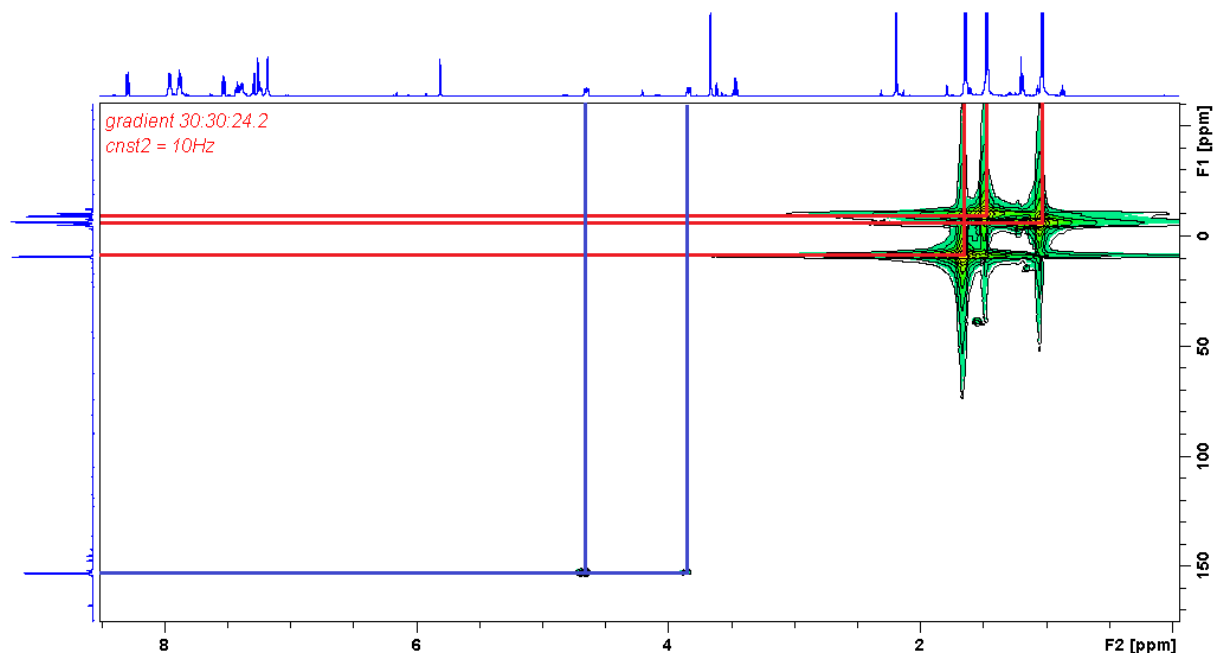


Abbildung 154. ${}^{31}\text{P}$ -*HMQC*-Spektrum von **58**.

Das Signal bei 1.64 ppm ist dem Phosphan in *cis*-Position zu den beiden anderen Phosphanen zuzuordnen und die beiden anderen den Phosphanen, welche *trans* zueinander angeordnet sind. Eine eindeutige Unterscheidung dieser beiden Liganden ist nicht möglich. Nimmt man jedoch wieder eine Konformation ähnlich der Festkörperstruktur an, so lässt sich vermuten, dass das Signal bei 1.03 ppm dem Phosphan zuzuordnen ist, welches sich in der Nähe zum Naphthylteil des *P,N*-Liganden befindet. Wie zuvor diskutiert zeigt einer der beiden Naphthylringe in Richtung dieses Phosphans. Somit ist wieder eine Hochfeldverschiebung durch den Einfluss des Ringstromes zu erwarten. Im Vergleich zu den beiden anderen Signalen ist dieses Signal deutlich zu höherem Feld verschoben. Dies kann als Hinweis auf einen Ringstromeffekt angesehen werden. Die Signale der beiden *trans*-ständigen Phosphane zeigen auch eine größere Linienbreite als das dritte Dubletts und bei stärkerer Vergrößerung sind Schultern an den Signalen zu erkennen. Dies könnte durch die Kopplung zum Phosphoratom des *trans*-ständigen Liganden verursacht werden, auch die ${}^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten sind entsprechend kleiner. Bei stärkerer Vergrößerung kann man auch

Korrelationssignale zu den beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke erkennen. Deren Intensität ist jedoch wesentlich geringer, da jedes Signal nur einem Proton entspricht und bei der Messung die Parameter auf die Kopplungskonstanten der Phosphane optimiert wurde, welche wesentlich größer sind als die $^3J_{P,H}$ -Kopplungskonstanten.

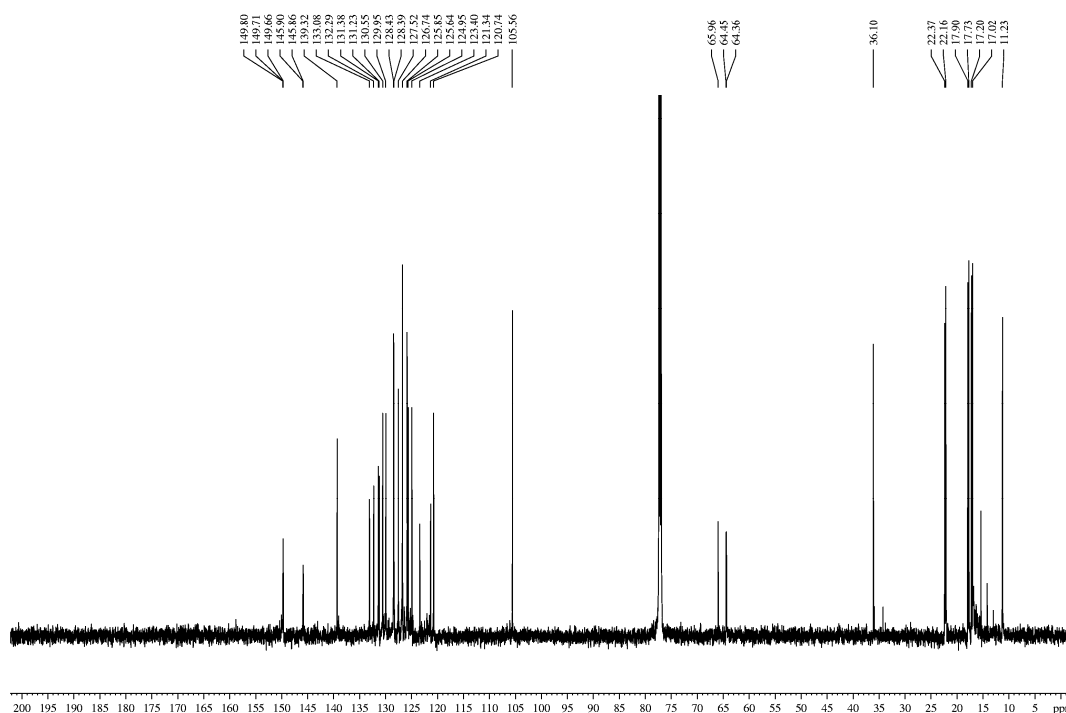
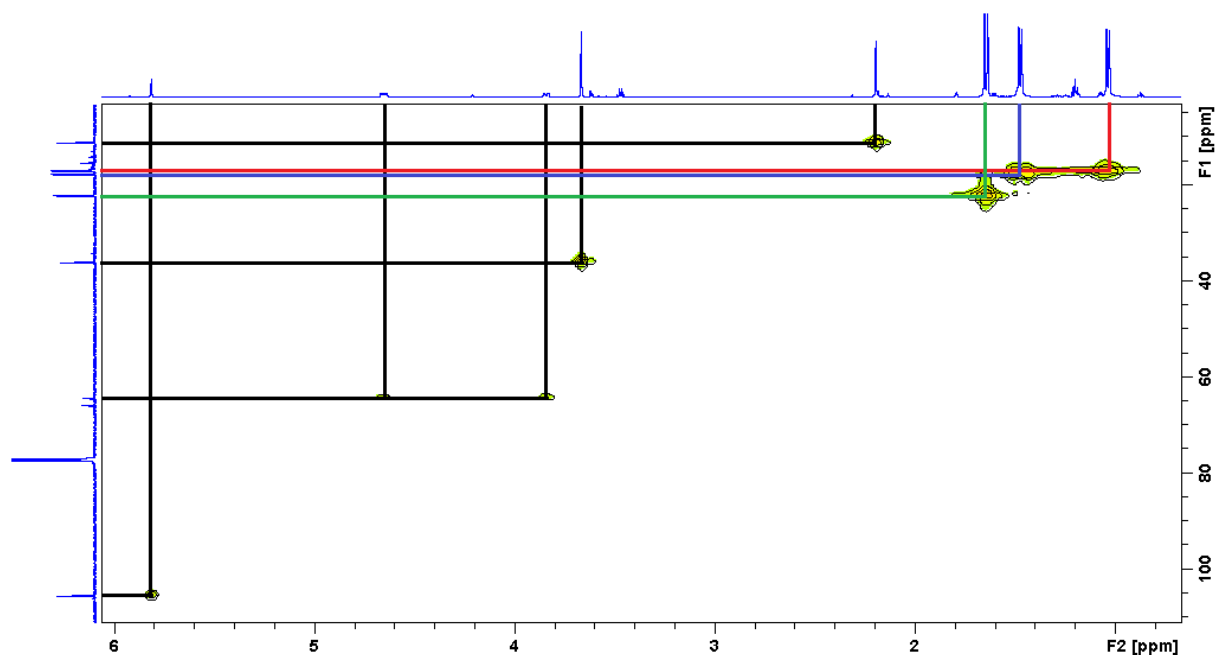


Abbildung 155. ^{13}C -NMR-Spektrum von **58** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 155) zeigt im aliphatischen Bereich fünf Signale. Die beiden Methylgruppen treten bei 11.3 und 36.1 ppm in Resonanz, die Methylengruppe ist dem Dublett bei 64.4 ppm mit einer $^2J_{P,C}$ -Kopplungskonstanten von 13.4 Hz zuzuordnen. Die Methylgruppen der drei Trimethylphosphanliganden verursachen drei Dubletts bei 22.3 ($^1J_{P,C} = 32.5$ Hz), 17.8 ($^1J_{P,C} = 26.4$ Hz) und 17.1 ($^1J_{P,C} = 27.8$ Hz) ppm. Anhand des ^{13}C -*HMQC*-NMR-Spektrum (Abb. 156) ist eine Zuordnung zu den entsprechenden Phosphanliganden möglich.

Abbildung 156. ^{13}C -HMQC-NMR-Spektrum von **58**.

Das Signal bei 22.3 ppm ist somit dem Phosphan in der *trans*-Position zum Chlorid zuzuordnen. Die beiden anderen Signale korrespondieren mit den beiden Phosphanen in *trans*-Position zueinander, welche sich von der Lage und der Größe der Kopplungskonstanten vom anderen Phosphan unterscheiden. Auch ist bei diesen beiden Signalen jeweils eine Schulter zu beobachten, welche der $^3J_{\text{P,C}}$ -Kopplung zum *trans*-ständigen Phosphan zuzuordnen sind. Im Gegensatz zum ^1H -NMR-Spektrum ist hier eine deutlich geringere Separierung der Signale zu erkennen. Dies ist vermutlich durch den schwächeren Ringstromeffekt am Kohlenstoffkern zu erklären. Das Pyrazolkohlenstoffatom in Position 4 ist bei 105.5 ppm zu erkennen. Es werden 22 weitere aromatische Signale beobachtet, welche sich jedoch nicht eindeutig zuordnen lassen.

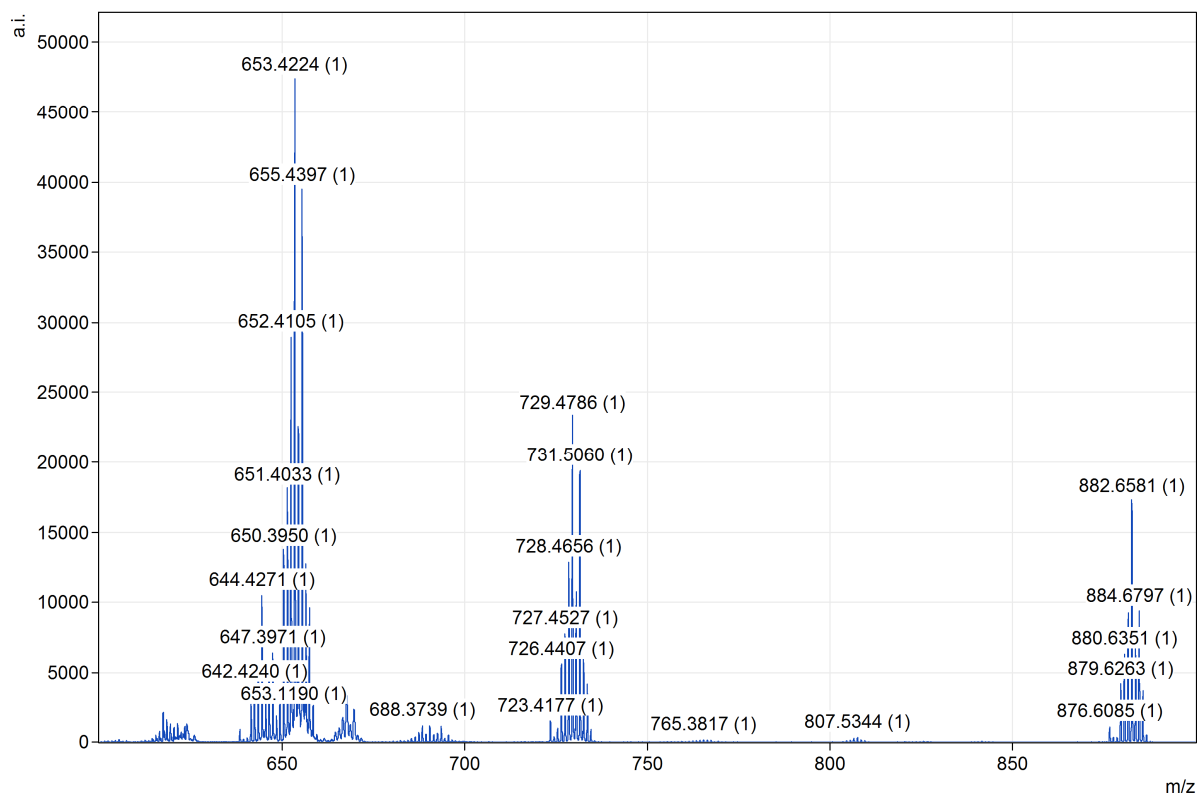


Abbildung 157. MALDI-TOF-Massenspektrum von **58**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 157) zeigt das erwartete Signal von $[\mathbf{58}\text{-Cl}]^+$ bei 805 m/z nur in Spuren. Stattdessen werden zwei Signale annähernd gleicher Intensität bei 729 und 882 m/z beobachtet. Die Massendifferenz zum erwarteten Signal entspricht mit 76 einem Trimethylphosphan. Bei 653 m/z ist das Signal höchster Intensität zu beobachten, welches nochmals eine Massenverringerng von einem Phosphanliganden entspricht.

3.2.7 Chlorido[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]tris (trimethylphosphan) ruthenium(II)-hexafluorophosphat (59)

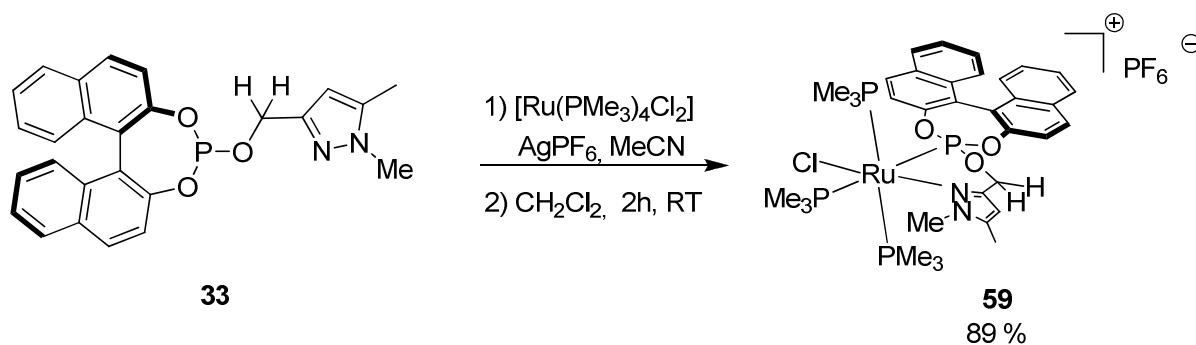


Abbildung 158. Darstellung von **59**.

Bei der zuvor beschriebenen Umsetzung wird im Gegensatz zu den Pyrazolylpyridinen keine zweizählige Bindungsweise beobachtet, sondern lediglich eine Koordination des Phosphordonors. Um einen analogen Komplex mit bidentater Koordination des Liganden zu erhalten, wurde der Ausgangskomplex zunächst mit AgPF_6 umgesetzt, um einen Chloridliganden zu entfernen und eine freie Koordinationsstelle zu schaffen. Anschließend wurde der grüne Solvenskomplex mit dem Liganden in Dichlormethan umgesetzt. Der erhaltene orange-gelbe Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

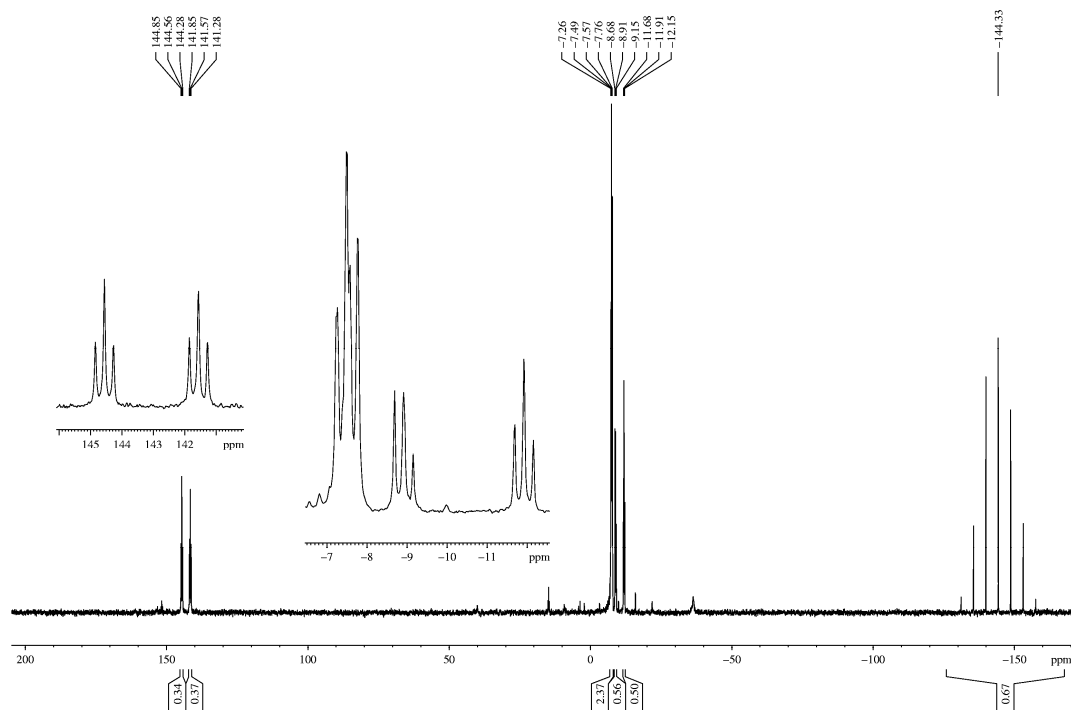


Abbildung 159. ^{31}P -NMR-Spektrum von **59** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 159) zeigt vier Signale. Bei 143.1 ppm beobachtet man ein triplettiertes Dublett, welches dem Phosphitdonor zuzuordnen ist. Bei -7.5 ppm ist ein Multiplett zu beobachten, welches zwei Trimethylphosphanliganden entspricht. Bei -10.4 ppm ist ein weiteres triplettiertes Dublett zu erkennen, welches einem Trimethylphosphan entspricht. Bei -144.3 tritt das Hexafluorophosphat als Septett in Resonanz. In Tabelle 15 sind die Kopplungskonstanten der Signale zusammengestellt.

ppm	Hz	Hz	Hz
143.1	485.6	46.7	46.4
-7.5	-	-	-
-10.4	485.6	37.9	37.5

Tabelle 15 Kopplungskonstanten der Phosphorresonanzen.

Aus diesem Spektrum ist zu ersehen, dass sich nur ein Isomer des Komplexes gebildet hat, obwohl noch weitere Isomere möglich sind. Anhand der Aufspaltungsmuster der Signale kann auch auf dessen Struktur zurückgeschlossen werden. Die große Kopplungskonstante zwischen dem Phosphit und einem der Phosphane zeigt, dass diese beiden Liganden sich in *trans*-Position zu einander befinden müssen, während sich die beiden anderen Phosphane in der *cis*-Position befinden. Das Signal bei -10.4 ppm ist dem Phosphan in der *trans*-Position zum Phosphit zuzuordnen, das Multipllett bei -7.5 ppm somit den beiden anderen Phosphanen. Das Signal bei -10.4 ppm und die Tatsache, dass die Signale der beiden Phosphane zusammenfallen, führt zum Schluss, dass diese ebenfalls *trans* zueinander stehen müssen. Ansonsten würde sich eines *trans* zum Chlorid und das andere *trans* zum Stickstoff befinden. Wäre dies der Fall müssten zwei separate Signale im Bereich von 10-12 ppm zu beobachten sein. Daraus ergibt sich dass sich der Chloridoligand und das Pyrazolstickstoffatom ebenfalls in *trans*-Position zueinander befinden. Der erhaltene Komplex leitet sich somit aus dem Primärprodukt der vorangegangenen Reaktion ab, indem ein Chlorid gegen das Stickstoffatom ausgetauscht wird.

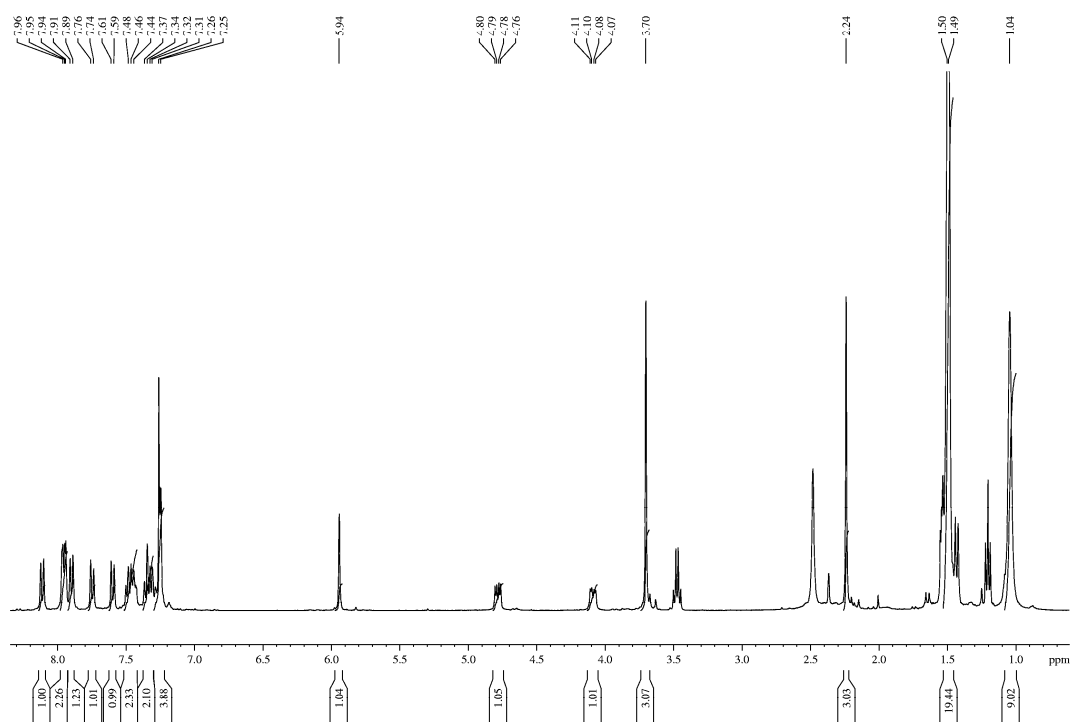


Abbildung 160. ^1H -NMR-Spektrum von **59** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 160) zeigt bei 1.04 und 1.49 ppm zwei breite Signale. Ersteres entspricht einem Trimethylphosphan und ist somit dem Phosphan in *trans*-Position zum Phosphit zuzuordnen. Das andere Signal korrespondiert folglich mit den beiden anderen Phosphanen. Die *P,H*-Kopplung ist hier ebenfalls nicht mehr aufgelöst, allerdings sind die Signale deutlich schärfer als beim ungeladenen Komplex. Bei 2.24 ppm treten die Protonen der Methylgruppe am Pyrazol in Resonanz. Das Signal der *N*-Methylgruppe ist bei 3.70 ppm zu beobachten. Beide Signale sind geringfügig zu tieferem Feld verschoben. Die beiden dublettierten Dubletts bei 4.09 und 4.79 ppm sind den beiden Methylenprotonen zuzuordnen. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 11.4 Hz, die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstante beträgt 4.4 bzw. 5.1 Hz. Die Werte sind geringfügig kleiner als beim ungeladenen Komplex. Das Signal des Pyrazolprotons ist bei 5.94 ppm zu erkennen. Hier ist im Vergleich zum ungeladenen Komplex eine Hochfeldverschiebung von 0.23 ppm zu beobachten. Diese deutliche Verschiebung bestätigt die erfolgreiche Komplexierung des Liganden. Im Aromatenbereich sind Signale von 12 Protonen des Binaphthylsystems zu finden. Eine Zuordnung der Signale ist aufgrund der starken Überlagerung der Signale nicht möglich.

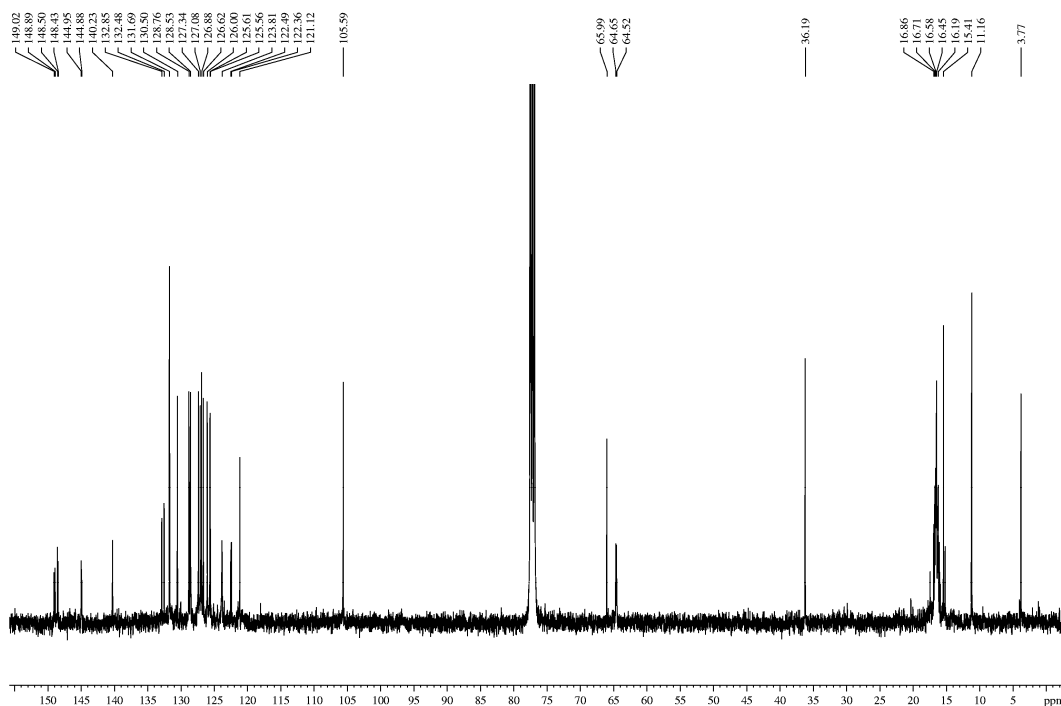


Abbildung 161.

 ^{13}C -NMR-Spektrum von **59** in CDCl_3 .

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 161) zeigt im aliphatischen Bereich bei 11.2 und 36.2 ppm zwei Signale der Methylgruppen am Pyrazol. Die Kohlenstoffatome der Trimethylphosphane treten als Multipllett bei 16-17 ppm in Resonanz. Dies ist darauf zurückzuführen, dass drei verschiedene Phosphane im Komplex vorhanden sind und alle Kohlenstoffatome mit dem Phosphoratom koppeln. Für die beiden *trans*-ständigen Phosphane ist auch nicht ausgeschlossen, dass eine Kopplung zum Phosphoratom in der *trans*-Position zu beobachten ist. Das Kohlenstoffatom der Methylengruppe tritt als Dublett bei 64.6 ppm in Resonanz. Die $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstante beträgt 13.1 Hz. Das Pyrazolkohlenstoffatom in Position 4 verursacht ein Signal bei 105.6 ppm. Im Aromatenbereich sind 22 Signale zu erkennen, welche den Kohlenstoffatomen des Binaphthylrückgrats sowie dem Pyrazolring zuzuordnen sind.

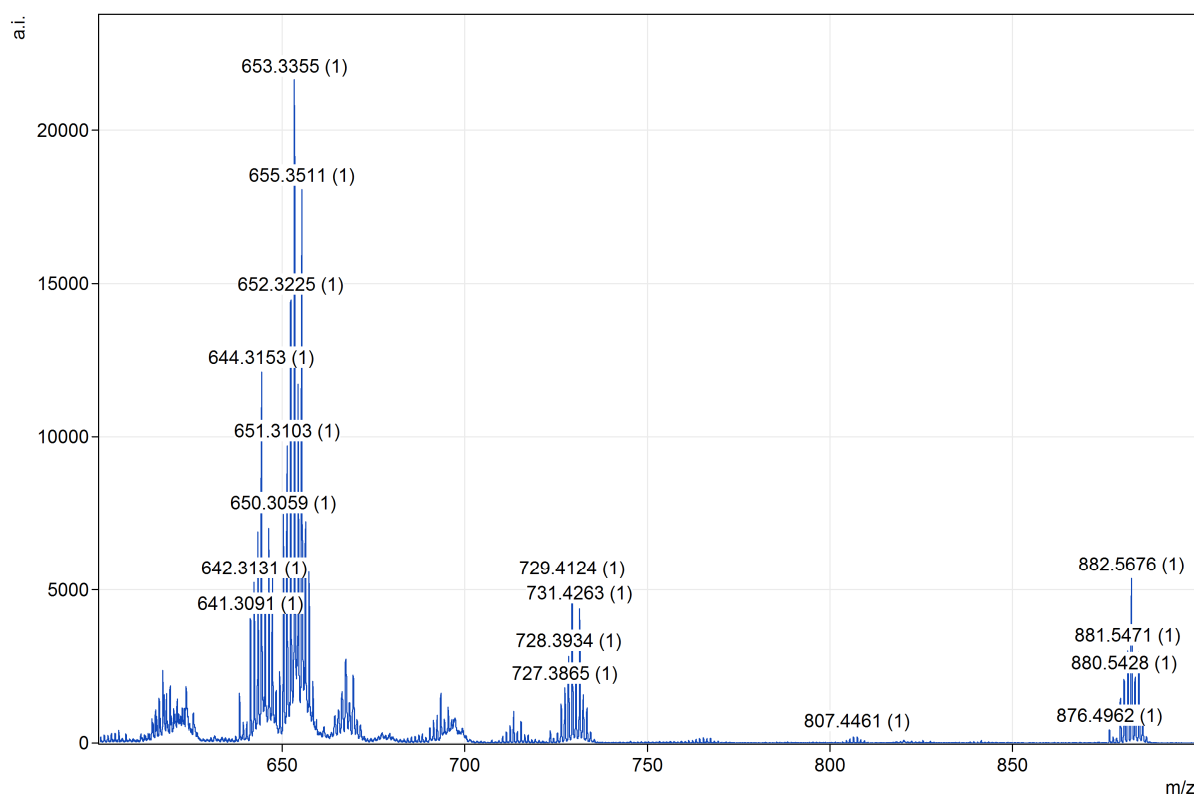


Abbildung 162. MALDI-TOF-Massenspektrum von **59**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 1602) zeigt die gleichen Signale wie der zuvor diskutierte Neutralkomplex. Die gleiche Beobachtung wurde bereits beim Ruthenium-cymolkomplex gemacht.

3.2.8 (Carbonyl)(hydrido)[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (**60**)

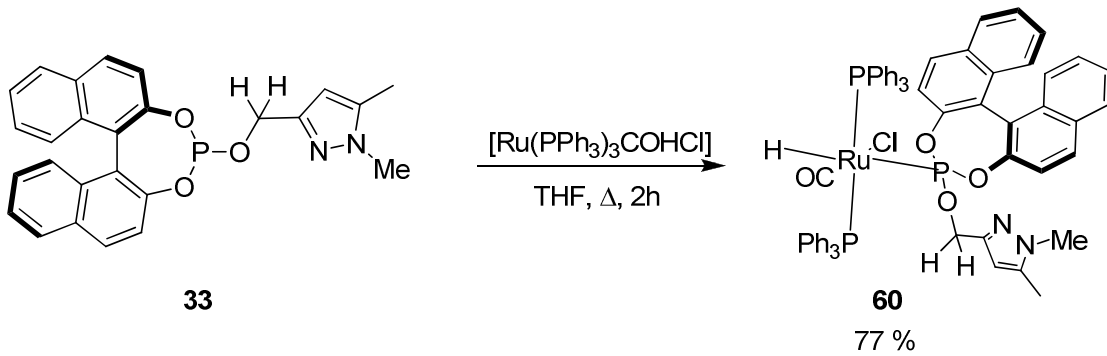


Abbildung 163. Darstellung von **60**.

Da Hydridokomplexe bei der Ruthenium-katalysierten Hydrierung als Intermediat auftreten, wurde der Ligand mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{HCl}]$ umgesetzt. Zur Reinigung des leicht grünen Feststoffes wurde eine Gelfiltration über Aluminiumoxid durchgeführt. Zunächst wurde mit Dichlormethan die Verunreinigungen entfernt und danach das Produkt mit Ethylacetat eluiert. Der erhaltene farblose Feststoff wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert.

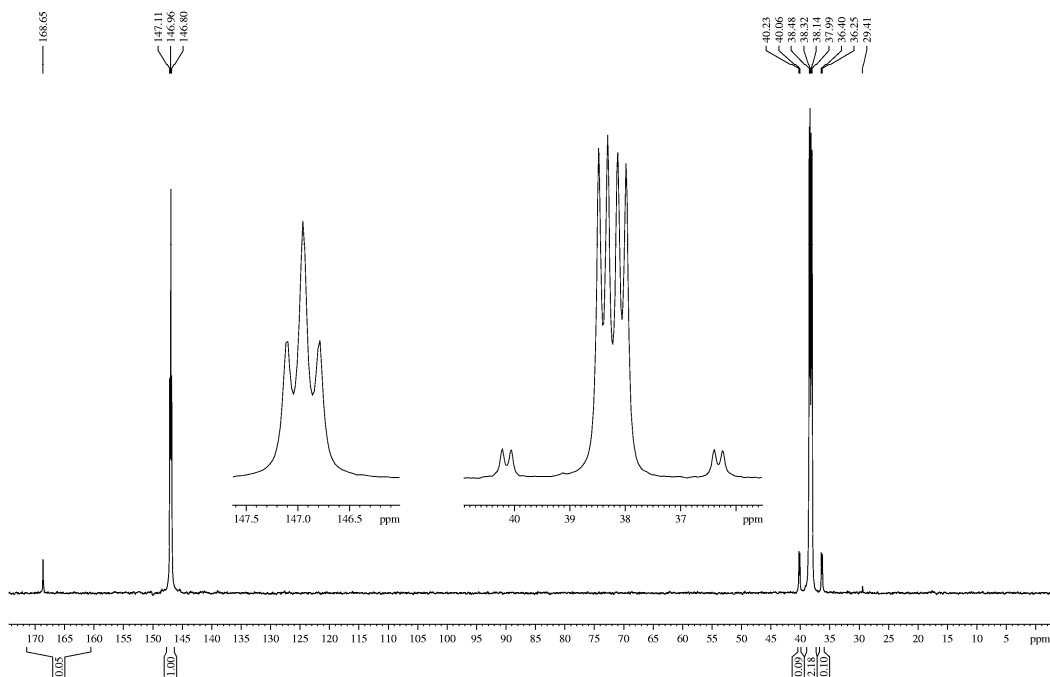


Abbildung 164. ^{31}P -NMR-Spektrum von **60** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 164) zeigt drei Signale. Ein Multiplett bei 146.1-147.5 ppm, welches dem Phosphit zuzuordnen ist. Bei niedrigerer Messfrequenz beobachtet man für dieses Signal ein Pseudotriplett mit Kopplungskonstanten von 25.8 bzw. 24.8 Hz. Des Weiteren sind zwei dublettierte Dubletts bei 39.0 und 37.4 ppm zu beobachten. Diese Signale sind zwei Triphenylphosphanliganden zuzuordnen. Somit ergibt sich hier ebenfalls eine einzählige Koordination des Liganden über das Phosphordonoratom. Die kleinere Kopplungskonstante beträgt 25.7 bzw. 23.9 Hz, wobei hier zu berücksichtigen ist, dass aufgrund des großen Messbereichs die Werte nahe an der Auflösungsgrenze liegen und die Signale auch leicht verbreitert sind, wodurch die Werte von den zu vorgenannten leicht abweichen. Diese ist der *cis*-Kopplung zum Phosphitliganden zuzuordnen. Die größere Kopplungskonstante beträgt 281.8 Hz. Somit müssen die beiden Phosphane *trans* zueinander angeordnet sein. Aufgrund des chiralen Liganden sind die beiden Phosphane diastereotop und ergeben daher zwei getrennte Signale.

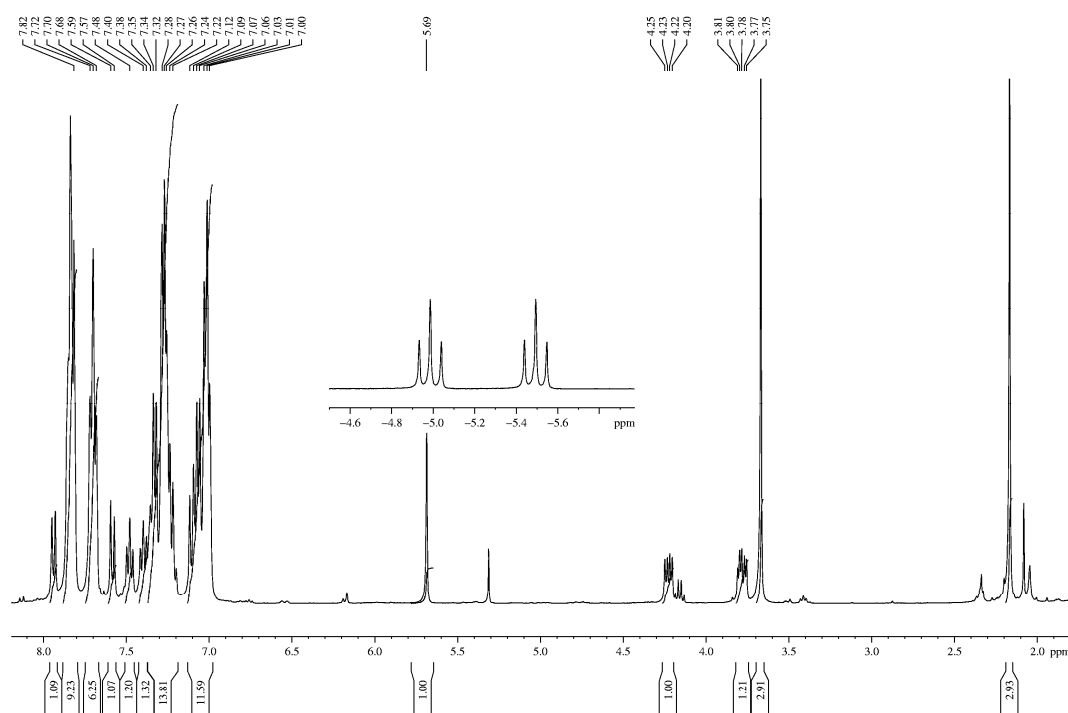


Abbildung 165. ^1H -NMR-Spektrum von **60** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 165) zeigt bei -5.29 ppm ein triplettiertes Dublett welches dem Hydridoliganden zuzuordnen ist. Die Aufspaltung ist in der $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplung begründet. Somit ist zu erkennen, dass das Hydrid mit drei Phosphoratomen koppelt. Die größere Kopplungskonstante beträgt 203.2 Hz und ist der *trans*-Kopplung zuzuordnen, während die kleinere Kopplungskonstante mit 21.3 Hz der *cis*-Kopplung zu den beiden Phosphanliganden zuzuordnen ist. Daraus ergibt sich, dass das Hydrid *trans* zum Phosphit koordiniert ist. Somit ergibt sich das oben dargestellte Isomer. Andere Isomere sind offensichtlich nicht entstanden.

Die beiden Methylgruppen der Pyrazoluntereinheit treten bei 2.14 und 3.64 ppm in Resonanz. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylenbrücke ergeben zwei dublettierte Dubletts bei 3.73 und 4.19 ppm. Die geminale Kopplungskonstante beträgt 11.8 Hz. Die $^2J_{\text{P,H}}$ -Kopplungskonstanten betragen 4.9 bzw. 5.8 Hz und liegen somit im gleichen Bereich wie bei den zuvor diskutierten Komplexen. Das Pyrazolproton tritt bei 5.65 ppm in Resonanz, dies entspricht einer Hochfeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden von 0.4 ppm. Diese ist größer als bei den Trimethylphosphankomplexen und könnte möglicherweise auf den Ringstrom der Triphenylphosphaneinheiten zurückzuführen sein. Der Aromatenbereich ist durch die große Anzahl an aromatischen Protonen zu komplex um eine Zuordnung der Signale treffen zu können. Es können insgesamt Signale für die erwarteten 42 Protonen beobachtet werden, 30 von den beiden Phosphanen und zwölf vom Binaphthylgerüst.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 166) zeigt im aliphatischen Bereich drei Signale der beiden Methylgruppen, sowie der Methyleninheit. Bei 105.2 ppm beobachtet man C4 des Pyrazolringes. Die Kohlenstoffatome in Position 3 und 5 des Heterocylus werden bei 146.8 und 146.9 ppm beobachtet. Die beiden *ipso*-Kohlenstoffatome des Binaphthols treten als Dubletts bei 149.2 und 149.6 ppm mit $^2J_{\text{P,C}}$ -Kopplungskonstanten von 7.4 bzw. 10.9 Hz in Resonanz. Das Kohlenstoffatom des Carbonylliganden ist als Multiplett bei 199.6 ppm zu erkennen. Aufgrund der geringen Intensität dieses Signals und der Kopplung zu drei Phosphorzentren können nicht alle Signale des Multipletts detektiert werden, wodurch die Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Für das Binaphthylgerüst sind im Bereich zwischen 121 und 139 ppm 18 weitere Signale zu finden. Für die *ipso*-Kohlenstoffatome der beiden diastereotopen Triphenylphosphane werden zwei Multipletts bei 136.3 und 135.8 ppm zu beobachten. Diese resultieren vermutlich aus der Kopplung zu allen drei Phosphoratomen im Komplex, wodurch sich ein ddd-Pattern ergibt. Allerdings ist eine genaue Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht Möglich, da hierfür die Auflösung des Spektrums nicht mehr ausreicht und einige Signale zudem verbreiterte sind. Die *ortho*-

Kohlenstoffatome werden als dublettierte Dubletts bei 134.7 und 134.3 ppm beobachtet hier ist nur noch die Kopplung zum Phosphan in der *trans*-Position zu beobachten. Die Kopplungskonstanten betragen in beiden Fällen 8.3 und 2.8 Hz. Die Kohlenstoffatome in *para*-Position sind bei 129.4 und 129.1 ppm zu erkennen. Die *meta*-Kohlenstoffatome treten bei 127.7 und 127.5 ppm in Resonanz. Es handelt sich hierbei um Dubletts, bei welchen aber noch ansatzweise eine weitere Aufspaltung zu erkennen ist. Die Kopplungskonstante liegt bei 7.6 Hz.

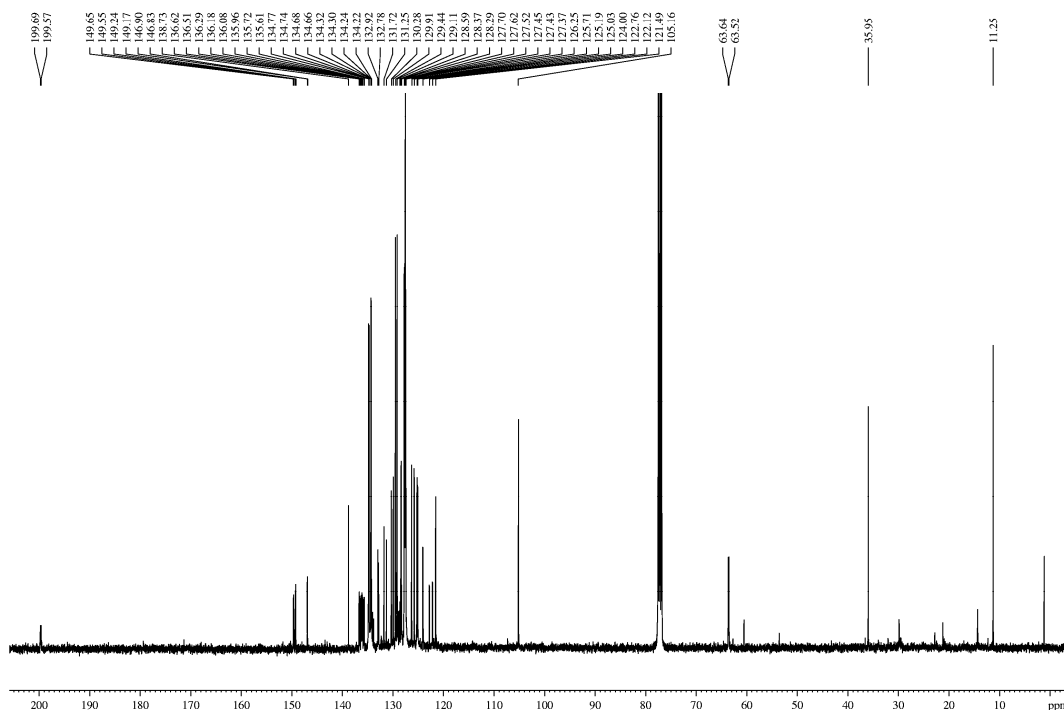


Abbildung 166. ^{13}C -NMR-Spektrum von **60** in CDCl_3 .

Der Carbonylligand verursacht im IR-Spektrum eine charakteristische Bande bei 1994 cm^{-1} in KBr bzw. 1996 cm^{-1} in Chloroform.

3.2.9 Dichlorido-bis-[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]ruthenium(II) (**61**)

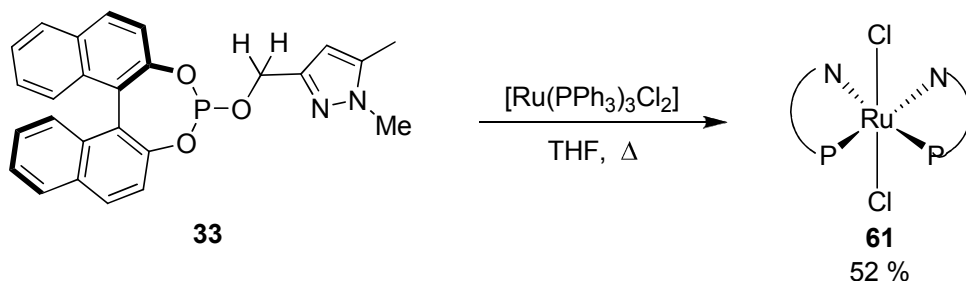


Abbildung 167. Darstellung von **61**.

Setzt man $RuCl_2(PPh_3)_3$ in siedendem THF mit zwei Äquivalenten des Phosphitliganden um, so werden die Phosphane vollständig verdrängt und die Phosphitliganden sind bidentat an das Metallzentrum koordiniert. Hierbei ist ein Farbumschlag von rotbraun zu gelb-orange zu beobachten. Nach Entfernen des Triphenylphosphans durch Waschen mit Ether wurde ein NMR-Spektrum des erhaltenen Rohproduktes aufgenommen.

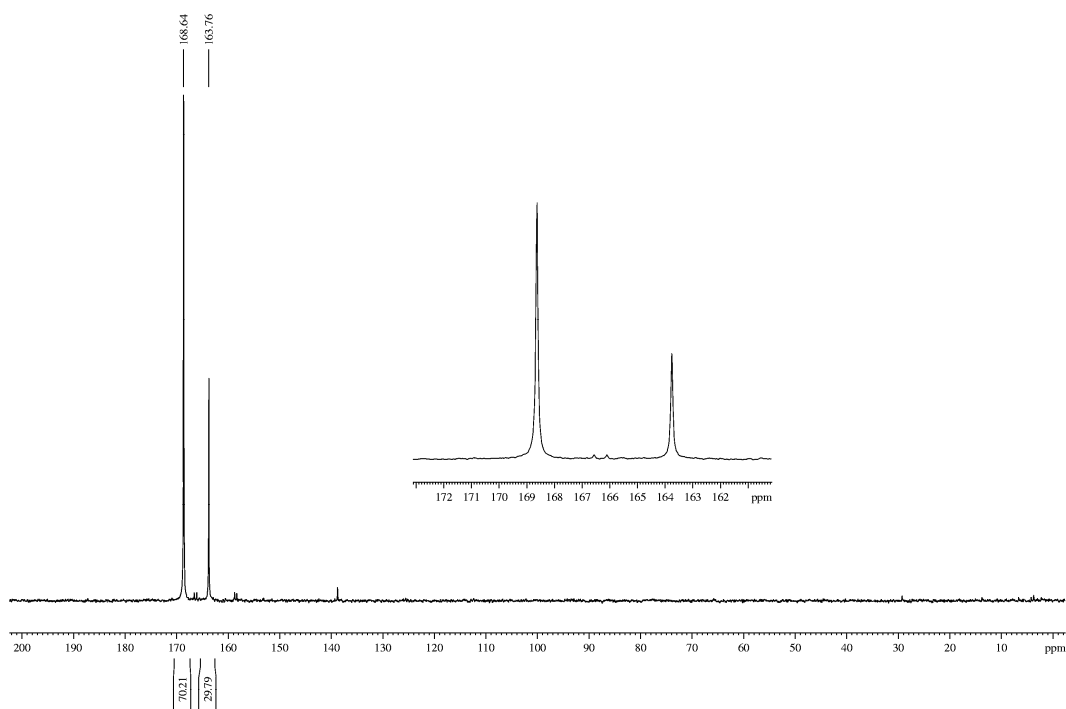


Abbildung 168. ^{31}P -Spektrum des Rohproduktes in $CDCl_3$.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 168) zeigt zwei Singulets bei 168.6 und 163.8 ppm in einem Verhältnis von ca. 5:2. Außerdem sind noch zwei Dubletts bei 166.3 und 158.5 ppm zu erkennen. Beide Signale zeigen eine Kopplungskonstante von 74.5 Hz, woraus zu schließen ist, dass sie zur gleichen Verbindung gehören. Ein *P,P*-COSY schien aufgrund der geringen Konzentration von 4%, bezogen auf das Hauptprodukt als wenig aussichtsreich. Da alle Signale in einem ähnlichen Bereich zu finden sind, handelt es sich vermutlich um Konfigurationsisomere. Die möglichen Isomere sind in Abbildung 169 zusammengestellt^[175].

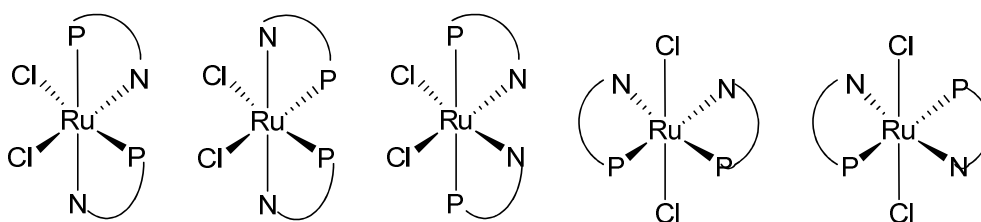


Abbildung 169. Mögliche Isomere.

Das Hauptisomer konnte in reiner Form durch Waschen mit Acetonitril erhalten werden, in welchem dieses Isomer im Gegensatz zu den anderen schwer löslich ist. Der so erhaltene gelb-orangefarbene Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert.

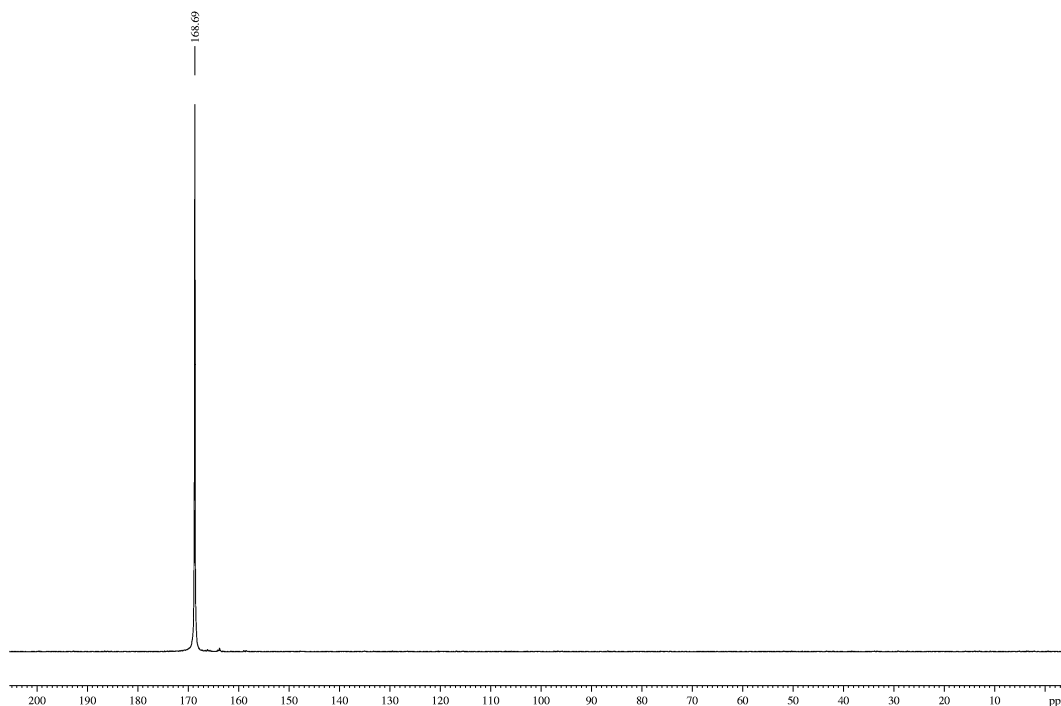


Abbildung 170. ^{31}P -NMR-Spektrum von **61** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 170) zeigt ein Singulett bei 168.7 ppm. Das Protonen-NMR-Spektrum (Abb. 171) zeigt ebenfalls nur Signale einer Verbindung.

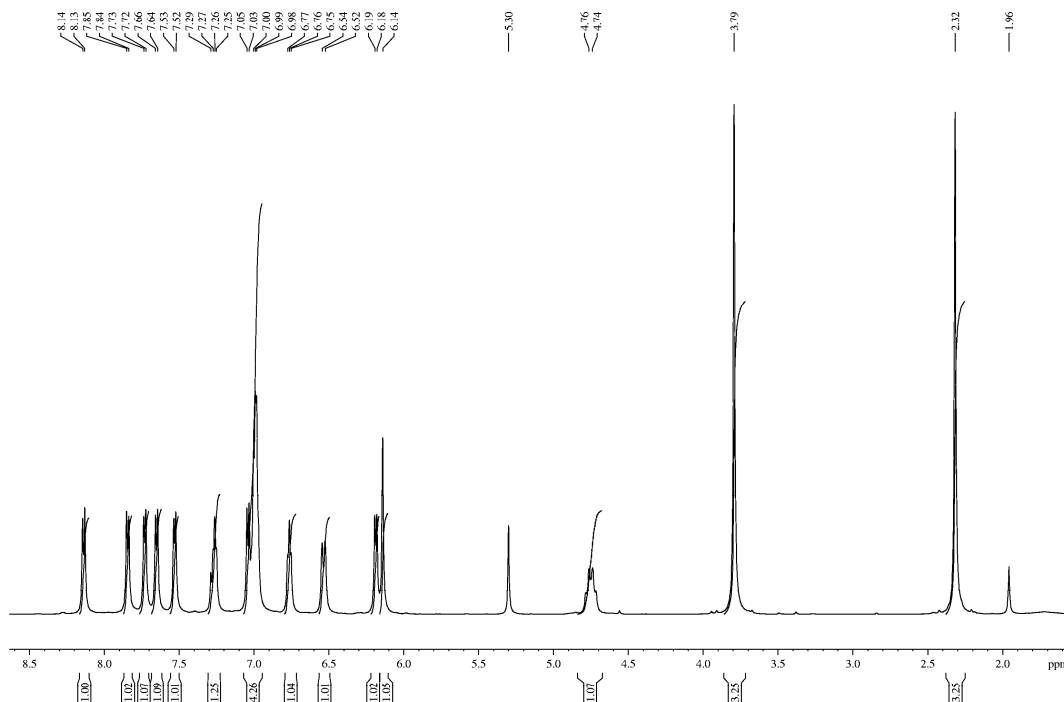
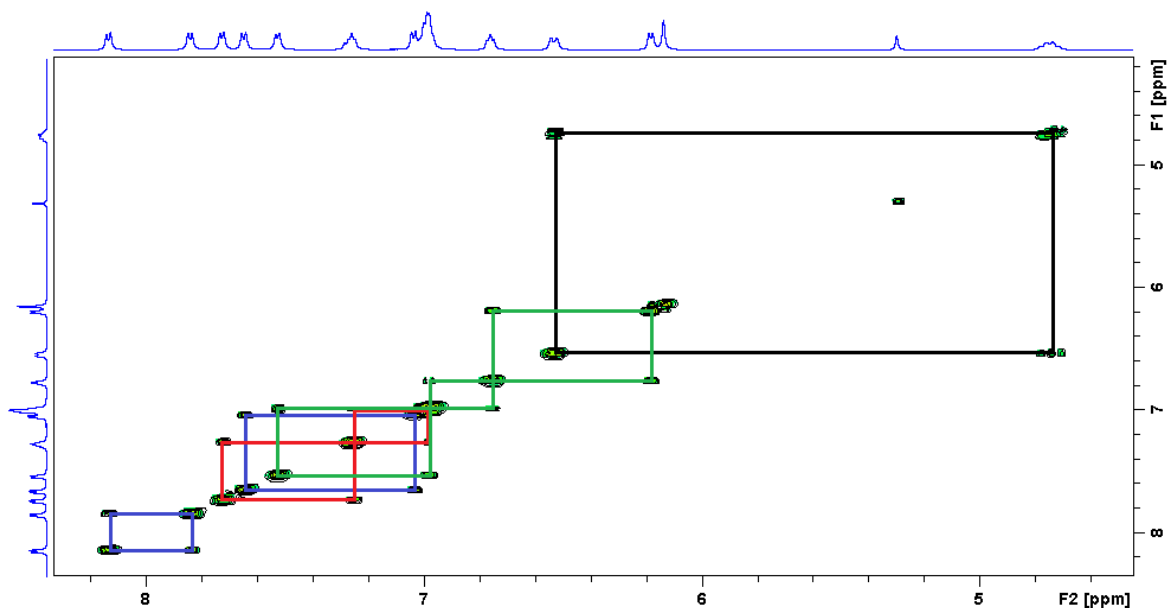


Abbildung 171. ^1H -NMR-Spektrum von **61** in CDCl_3 .

Im Aromatenbereich sind acht Dubletts, welche jeweils einem Proton entsprechen, zu beobachten. Weiterhin sind zwei Multipletts mit einem Integral von eins und eines mit einem Integral von drei zu erkennen. Dies entspricht 13 Protonen, zwölf vom Binaphthylsystem und ein weiteres von der Methylenbrücke. Das zweite diastereotope Methylenproton ist als dublettiertes Dublett bei 4.72 ppm zu erkennen. Das Pyrazolproton tritt bei 6.11 ppm in Resonanz und zeigt somit nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden. Das Singulett bei 3.77 ppm ist der *N*-Methylgruppe zuzuordnen. Das Singulett der Methylgruppe in der 5-Position des Pyrazolringes ist bei 2.29 ppm zu erkennen. Auch die Lage dieser beiden Signale ist im Vergleich zum freien Liganden nahezu unverändert. Um die aromatischen Protonen zuordnen zu können wurde ein *H,H*-COSY-Spektrum (Abb. 172) aufgenommen.

Abbildung 172. *H,H-COSY*-Spektrum von **61**.

Dieses erlaubt die Zuordnung des Dubletts bei 6.51 ppm zum zweiten Methylenproton. Weiterhin ist zu erkennen, dass die beiden Dubletts bei 8.11 und 7.82 ppm, sowie die Signale bei 7.62 und 7.01 ppm den Protonen in Position 3 und 4 bzw. 3' und 4' zuzuordnen sind, da sie keine weiteren Korrelationssignale zeigen. Die vier Signale des einen Naphthylringes sind den Dubletts bei 7.70 und 7.50 dem Multipllett bei 7.23 sowie einem der Protonen des Multiplletts bei 6.80-7.00 ppm zuzuordnen. Die vier Protonen des zweiten Naphthylringes sind dem Dublett 6.16 ppm sowie dem Multipllett bei 6.74 ppm und zwei der Protonen des Multiplletts bei 6.80-7.00 ppm zuzuordnen. Im Vergleich zum freien Liganden erfahren die einzelnen Signale eine deutliche Separierung. Auch ist bei einem der beiden Naphthylringe ein deutlicher Hochfeldshift im Vergleich zum anderen zu erkennen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 173) zeigt drei Signale im Aliphatenbereich sowie 23 Signale im Aromatenbereich.

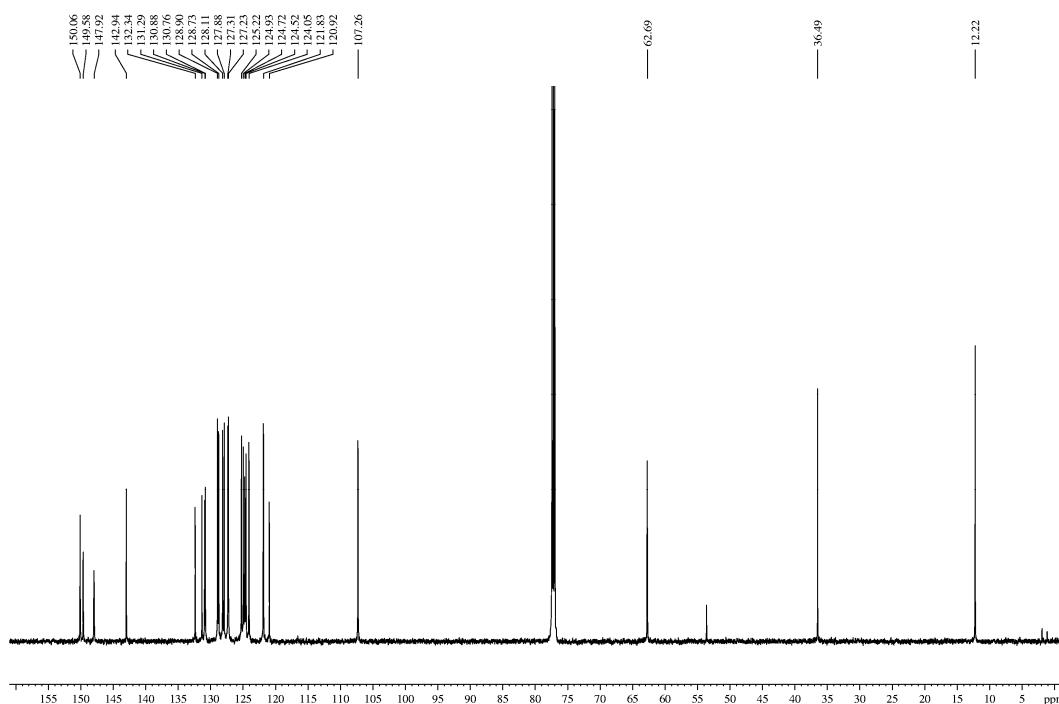
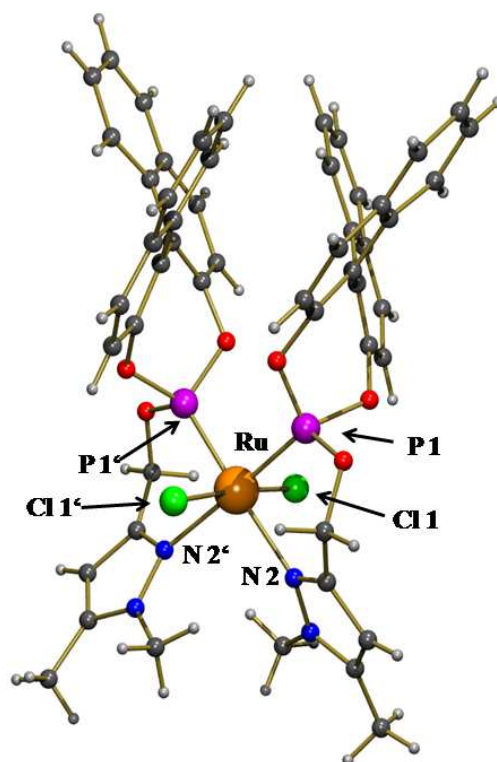


Abbildung 173. ^{13}C -NMR-Spektrum von **61** in CDCl_3 .

Durch Kristallisation aus Chloroform konnten röntgenstrukturtauglich Kristalle erhalten werden. Wie für Komplexe vergleichbarer Liganden bekannt, wird ein oktaedrischer Komplex erhalten (Abb. 174), in welchem die beiden *P,N*-Liganden in einer Ebene liegen und die beiden Chloroliganden *trans* zu einander angeordnet sind^[57,175-177]. Die beiden Phosphorzentren sind *cis* zueinander orientiert. In der Literatur sind zahlreiche Komplexe diesen Typs beschrieben und auch strukturell charakterisiert. Häufig wurde dabei das hier gezeigte Isomer erhalten und es handelt es sich dabei um eine Kombination aus einem *P,P*- und einem *N,N*-Liganden^[176-179], aber auch *P,N*-Liganden wurden verwendet^[175,180,181]. Mit Pyrazolen sind nur wenige Beispiele bekannt^[180-183] und Komplexe mit einem Phosphit wurden bislang nicht strukturell charakterisiert.

Abbildung 174. Festkörperstruktur von **61**.

Die wichtigsten Bindungslängen und –winkel sind in Tabelle 16 zusammengestellt.

61	Å
Ru - P(1)	2.211(2)
Ru - N(2)	2.232(8)
Ru - Cl(1)	2.4103(18)
Ru - P(1')	2.211(2)
Ru - N(2')	2.232(8)
Ru - Cl(1')	2.4103(18)

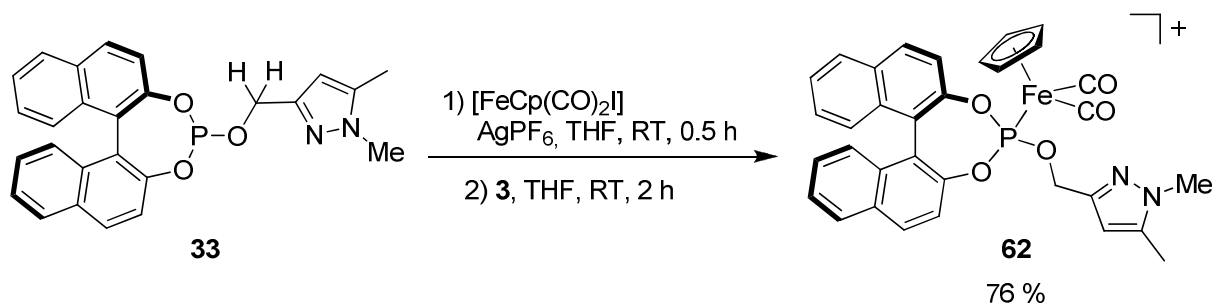
61	°
P(1)-Ru-N(2)	86.5(2)
P(1)-Ru-P(1')	92.48(13)
P(1)-Ru-N(2')	177.1(2)
P(1)-Ru-Cl(1)	92.27(7)
P(1)-Ru-Cl(1')	90.66(7)
N(2)-Ru-P(1')	177.1(2)
N(2)-Ru-N(2')	94.6(4)
N(2)-Ru-Cl(1)	86.63(19)
N(2)-Ru-Cl(1')	90.49(19)
Cl(1)-Ru-P(1')	90.66(7)
Cl(1)-Ru-N(2')	90.49(19)
Cl(1)-Ru-Cl(1')	175.76(11)
P(1')-Ru-N(2')	86.5(2)
P(1')-Ru-Cl(1')	92.27(7)
N(2')-Ru-Cl(1')	86.63(19)

Tabelle 16 Bindungslängen und –winkel von **61**.

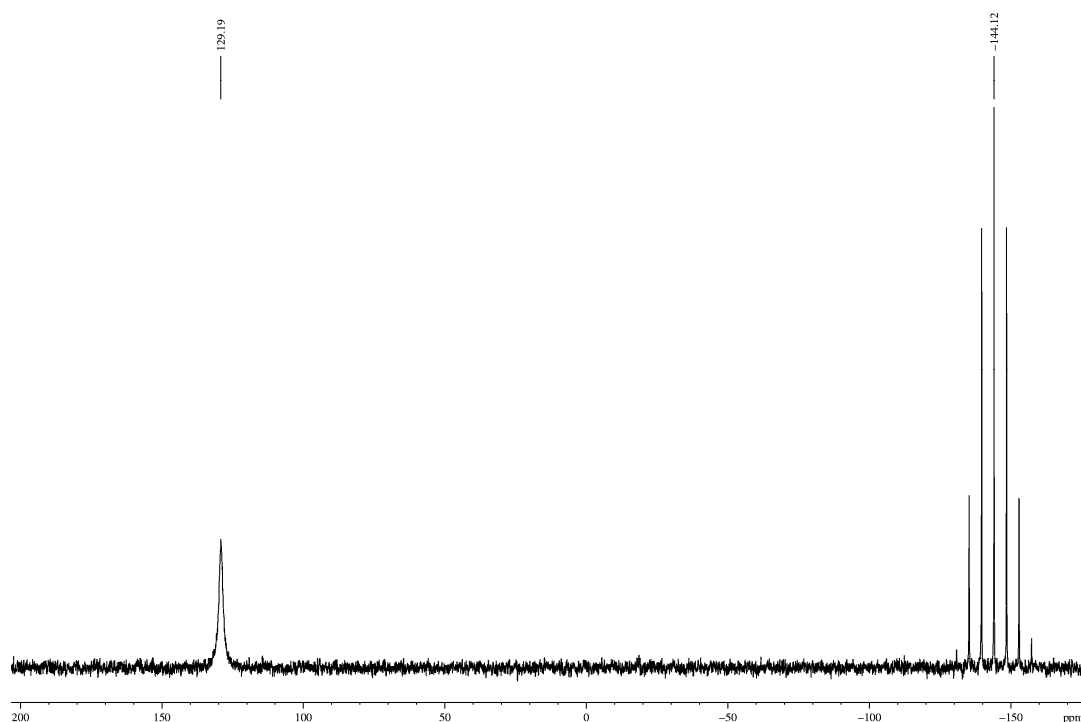
Die Bindungslängen sind vergleichbar mit denen analoger Verbindungen^[175-183]. Beim Vergleich mit den Bindungslängen im Ruthenium-cymolkomplex fällt auf, dass die Ru-P und Ru-Cl Abstände vergleichbar sind, während der Abstand Ru-N um über 10 pm größer ist. Dies kann auf den *trans*-Einfluss des Phosphordonors zurückgeführt werden. Aufgrund der enthaltenen C₂-Achse sind die Bindungslängen Ru-P, Ru-Cl und Ru-N für beide Liganden jeweils identisch.

Die Bindungswinkel entsprechen einem leicht verzerrten Oktaeder. Der Winkel P(1)-Ru-N(2) ist geringfügig kleiner als der Idealwert. Dies könnte auf die sterische Wechselwirkung der beiden Liganden zurückgeführt werden, denn die Winkel P(1)-Ru-P(1') und N(2)-Ru-N(2') sind leicht aufgeweitet. Daraus ergibt sich auch der kleinere Winkel P(1)-Ru-N(2'). Die Chloridoliganden sind jeweils vom Phosphoratom eines Liganden hin zum Stickstoff des anderen Liganden gewinkelt. Dies könnte durch die sterische Wechselwirkung mit dem Ligandenrückgrat verursacht werden. Allerdings sind alle Abweichungen relativ klein, so dass auch nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Verzerrung vollständig oder zumindest zum Teil durch Packungseffekte im Kristall verursacht werden. Die Bindungswinkel zwischen den Chloriden und den Phosphoratomen zeigen kaum Abweichungen vom idealen Oktaeder. Der Bindungswinkel N(2)-Ru-Cl(1') entspricht ebenfalls fast exakt dem Idealwert, während der Winkel N(2)-Ru-Cl(1) leichte Abweichungen zeigt. Der Bindungswinkel zwischen den beiden *trans*-ständigen Chloriden ist ebenfalls etwas verkleinert, da diese leicht von den beiden Phosphorzentren hin zu den Pyrazolen geneigt sind.

Der zurückbleibende farblose Feststoff enthielt das zweite im Rohprodukt vorhandene Isomer sowie Nebenprodukte, welche sich vermutlich beim Waschen gebildet hatten. Eine Reinigung des Rückstandes war nicht erfolgreich. Aus diesem Grund konnte keine detaillierte Charakterisierung dieses Isomers durchgeführt werden. Vermutlich handelt es sich aber um Isomer 5 in Abbildung 16969. Für Isomer 1 wären zwei Phosphorsignale zu erwarten. Die Isomere 2 und 3 erscheinen unwahrscheinlich, da für diese beiden Isomere jeweils zwei Diastereomere zu erwarten sind.

3.2.10 [(4-(1-phenyl-5-methylpyrazol-3-yl)methoxy)3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin] (cyclopentadienyl)eisen(II) dicarbonylhexafluorophosphat (62)Abbildung 175. Darstellung von **62**.

Die Darstellung eines weitem Halbsandwichkomplexes gelang ausgehend von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2]\text{I}$. Hierzu wurde der Ausgangskomplex in THF zunächst mit Silberhexafluorophosphat umgesetzt, um den Iodoliganden gegen ein nichtkoordinierendes Gegenion zu substituieren. Der Solvenskomplex wurde anschließend mit dem Liganden in THF bei Raumtemperatur umgesetzt. Der erhaltene braune Feststoff wurde mittels NMR-Spektroskopie untersucht.

Abbildung 176. ^{31}P -NMR-Spektrum von **62** in CDCl_3 .

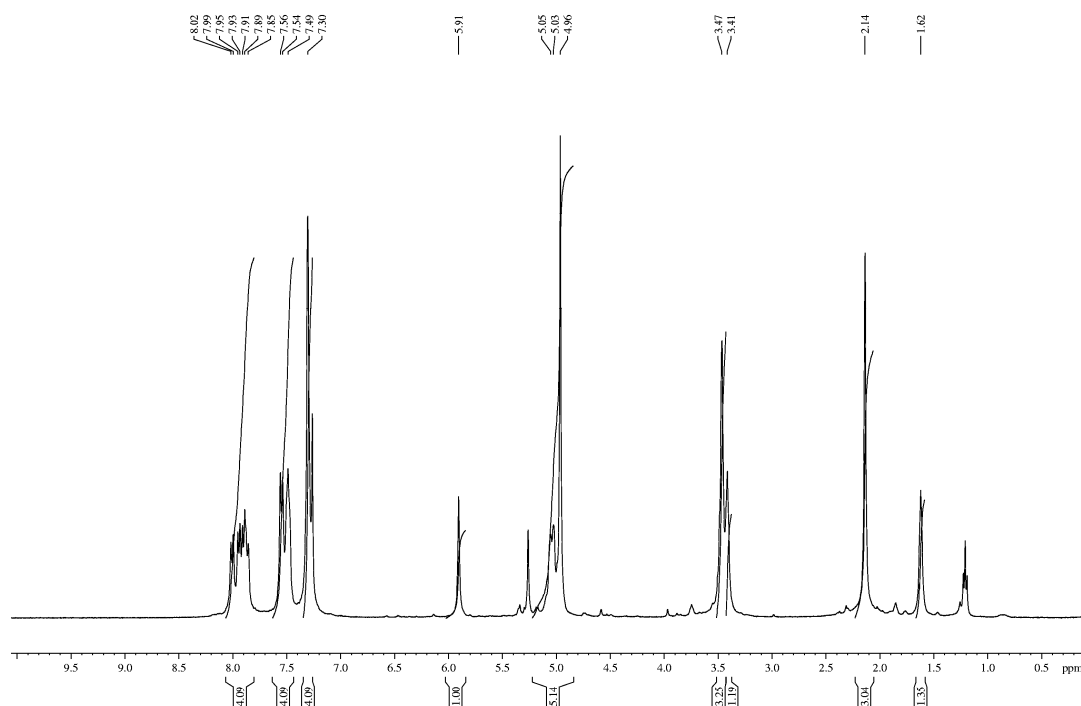
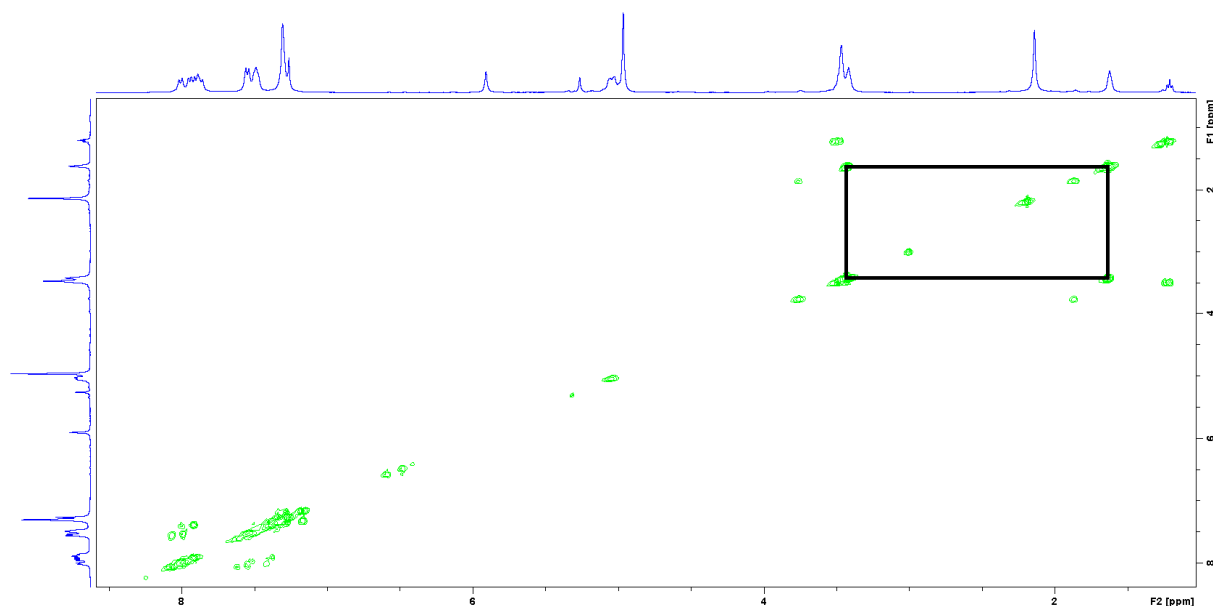


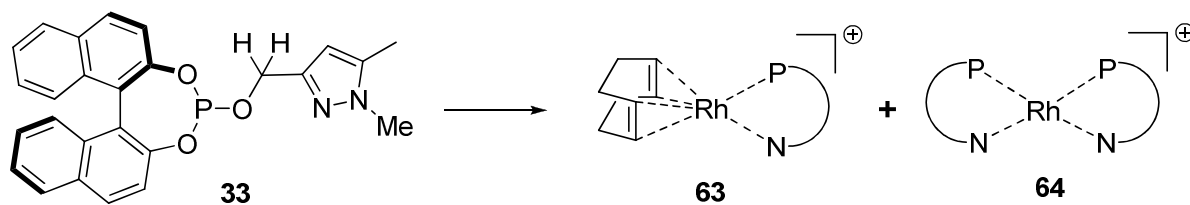
Abbildung 177. ^1H -NMR-Spektrum von **62** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 176) zeigt zwei Signale, ein Septett bei -144.1 ppm welches dem PF_6^- -Anion zuzuordnen ist. Das Phosphit tritt in Form eines breiten Signals bei 129.2 ppm in Resonanz. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 177) zeigt ebenfalls verbreiterte Signale. Im Aromatenbereich sind drei Multipletts zu beobachten, welche jeweils vier Protonen des Binaphthylsystems entsprechen. Im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Komplexen ist hier keine Separierung dieser Signale zu beobachten. Das Pyrazolproton tritt bei 5.91 ppm in Resonanz und ist somit gegenüber dem freien Liganden geringfügig zu höherem Feld verschoben. Das Multiplett bei 5.2-4.8 ppm ist in Übereinstimmung mit der Literatur den Protonen des Cyclopentadienytringes zuzuordnen^[184]. Die beiden Methylgruppen der Pyrazoleinheit sind als Singulets bei 3.47 und 2.14 ppm zu erkennen. Die beiden diastereotopen Protonen der Methylengruppe sind als leicht verbreiterte Singulets bei 3.41 und 1.62 ppm zu erkennen. Die Kopplung zum anderen Proton und zum Phosphor ist nicht zu erkennen. Um sicherzugehen, dass diese beiden Signale den Methylenprotonen zuzuordnen sind, wurde ein H,H -COSY-Spektrum (Abb. 178) vermessen.

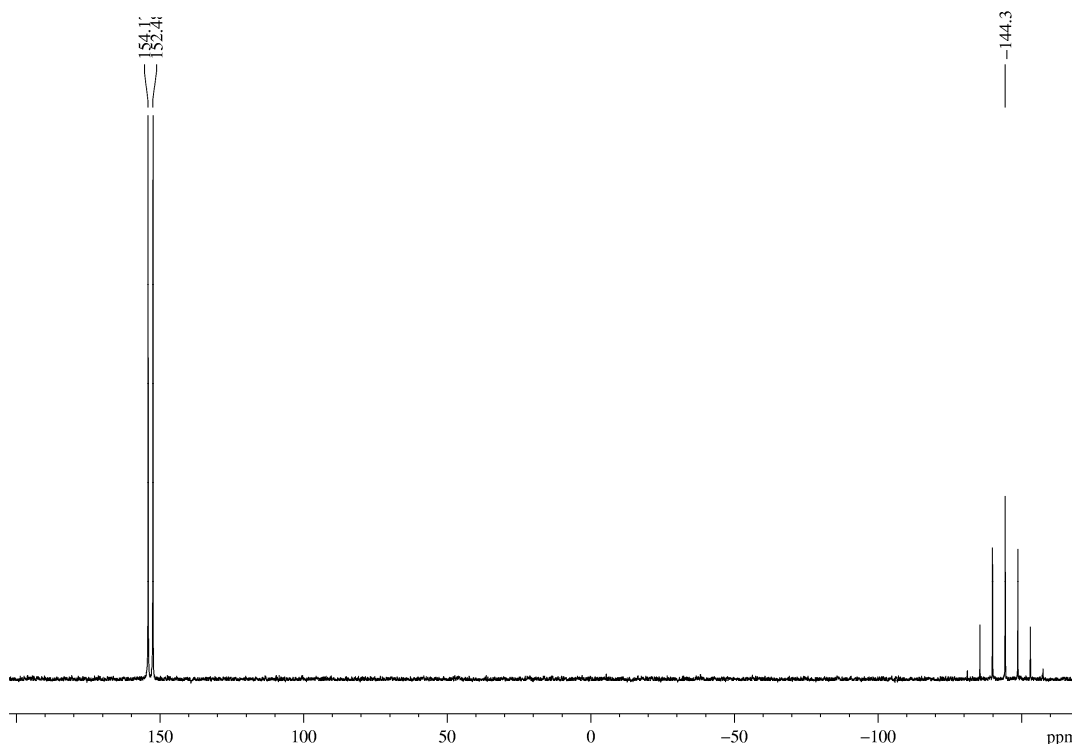
Abbildung 178. *H,H-COSY*-Spektrum von **62**.

Die beiden Signale zeigen Korrelationssignale, somit kann davon ausgegangen werden, dass es sich um die beiden Methylenprotonen handelt. Womit die extreme Hochfeldverschiebung von 1.5 bzw. 2.0 ppm zu erklären ist, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, dass sich die Methylenprotonen im Ringstrom des Binaphthylrückgrats oder des Cyclopentadienylliganden befinden. Das IR-Spektrum der Verbindung zeigt zwei Banden für die beiden Carbonylliganden bei 2045 und 1999 cm^{-1} in KBr bzw. bei 2044 und 2001 in Chloroform.

Während der Messung des ^{13}C -NMR-Spektrums kam es zur Zersetzung der Verbindung. Auch der Versuch das Rohprodukt mittels Kristallisation zu reinigen schlug fehl, es konnte nur die Zersetzung zu einem unbekanntem Produkt beobachtet werden.

3.2.11 Umsetzungen von mit $[\text{Rh}(\mu_2\text{-Cl})(\eta^4\text{-1,5-COD})]_2$ Abbildung 179. Darstellung von **63** und **64**.

Rhodium(COD)-Komplexe sind für die Hydrierung von Alkenen von Interesse, daher war die Darstellung einer solchen Verbindung mit dem *P,N*-Liganden ein weiteres Ziel. In der Literatur sind zahlreiche Vorgehensweisen beschrieben, um Verbindungen diesen Typs zu synthetisieren^[28,29,120,135]. Als erstes wurde der Ligand mit $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in Dichlormethan umgesetzt und anschließend ein Anionenaustausch mit Kaliumhexafluorophosphat vorgenommen. In einem ersten Versuch wurde hierzu in einer konzentrierten Lösung gearbeitet. Nach Waschen mit Diethylether konnte ein gelber Feststoff isoliert werden.

Abbildung 180. ^{31}P -NMR-Spektrum von **64** in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 180) zeigt wie erwartet zwei Signale, das Septett des PF_6^- -Anions sowie ein Dublett bei 153.3 ppm mit einer P,Rh -Kopplungskonstante von 272.9 Hz.

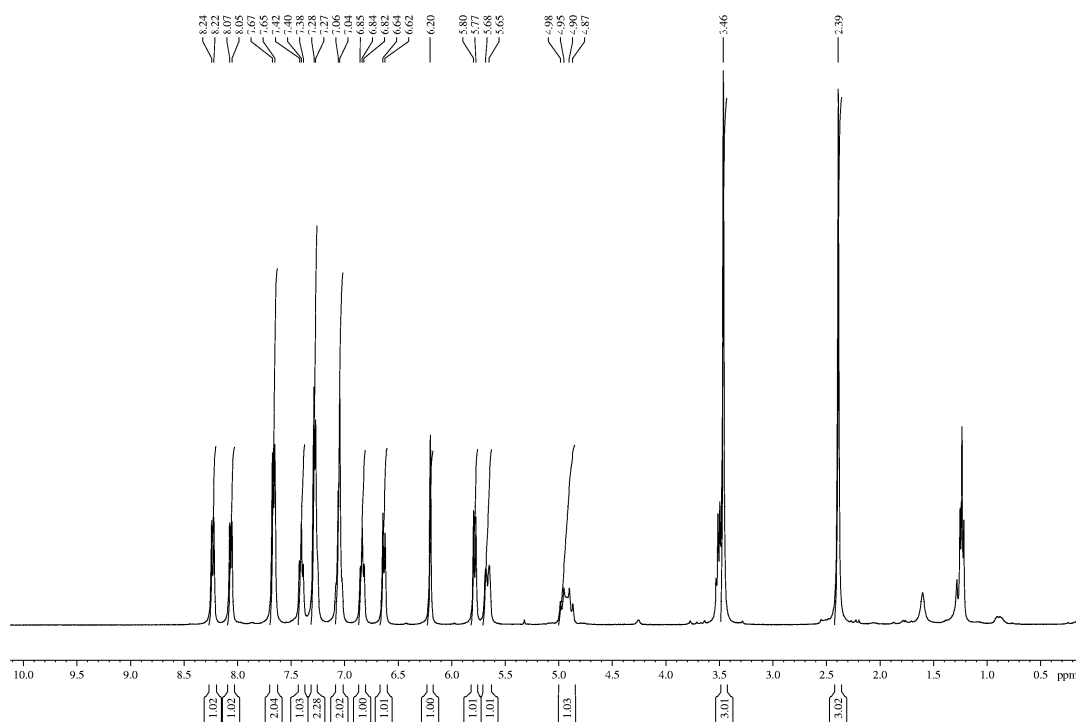


Abbildung 181. ^1H -NMR-Spektrum von **64**.

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 181) zeigt jedoch, dass es sich nicht um den erwarteten Komplex handelt. Zwar sind alle Signale des Liganden vorhanden, aber die Signale der Protonen des COD-Liganden fehlen vollständig. Daher kann von der Bildung eines Komplexes mit zwei Äquivalenten des Liganden ausgegangen werden. Im Aromatenbereich sind zwischen 8.3 und 6.6 ppm Signale von elf Protonen zu erkennen. Das zwölfte Proton des Binaphthylsystems ist als Dublett bei 5.79 ppm lokalisiert. Dies ist die stärkste Hochfeldverschiebung dieses Signals, welche bei den Komplexen dieses Liganden beobachtet wurde. Ein ähnlich starker Shift wurde für den Rutheniumkomplex $[\text{RuL}_2\text{Cl}_2]$ beobachtet, bei welchem die beiden Phosphiteinheiten *cis* zueinander angeordnet sind. Dies kann als Hinweis gewertet werden, dass die beiden Phosphordonoratome auch bei dieser Verbindung in einer *cis* Anordnung zueinander vorliegen. Diese Anordnung ist auch zu erwarten, da so nicht die beiden Phosphorzentren um die Rückbindung mit dem gleichen Orbital konkurrieren. Die

Methylenprotonen und das Pyrazolproton hingegen weisen eine Tieffeldverschiebung gegenüber dem freien Liganden auf.

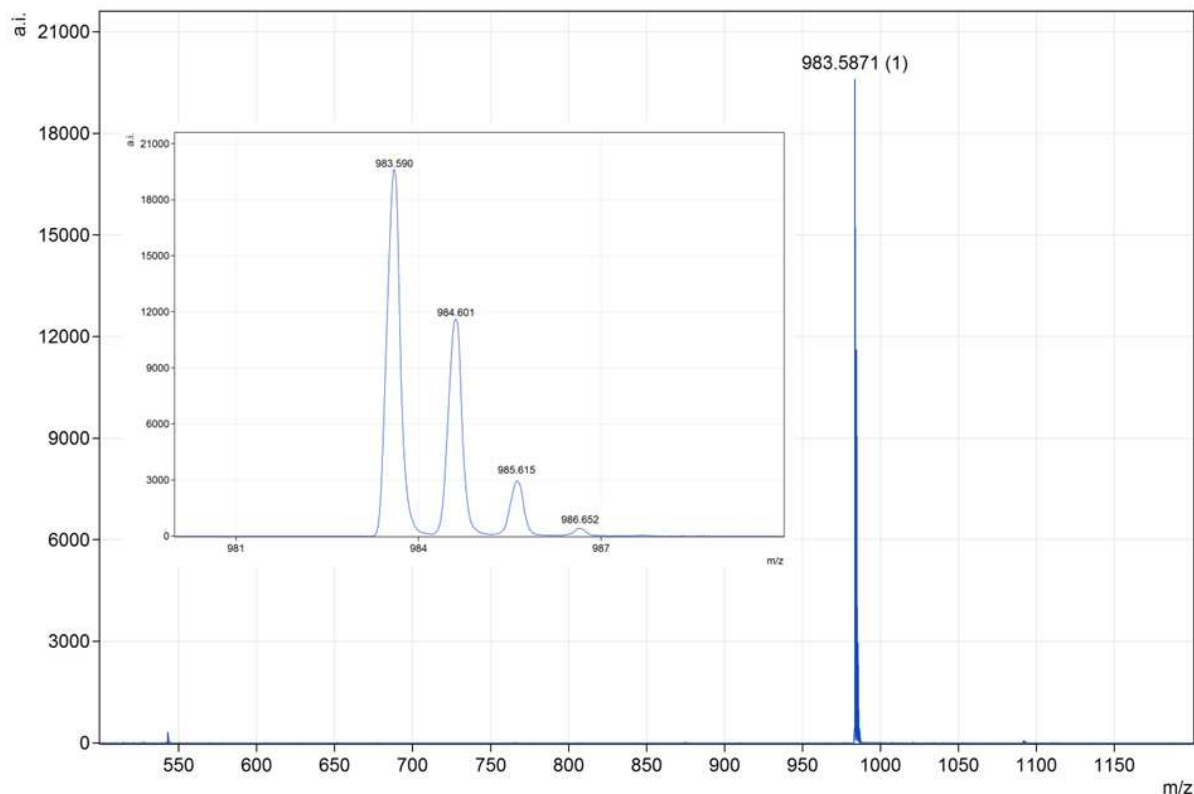
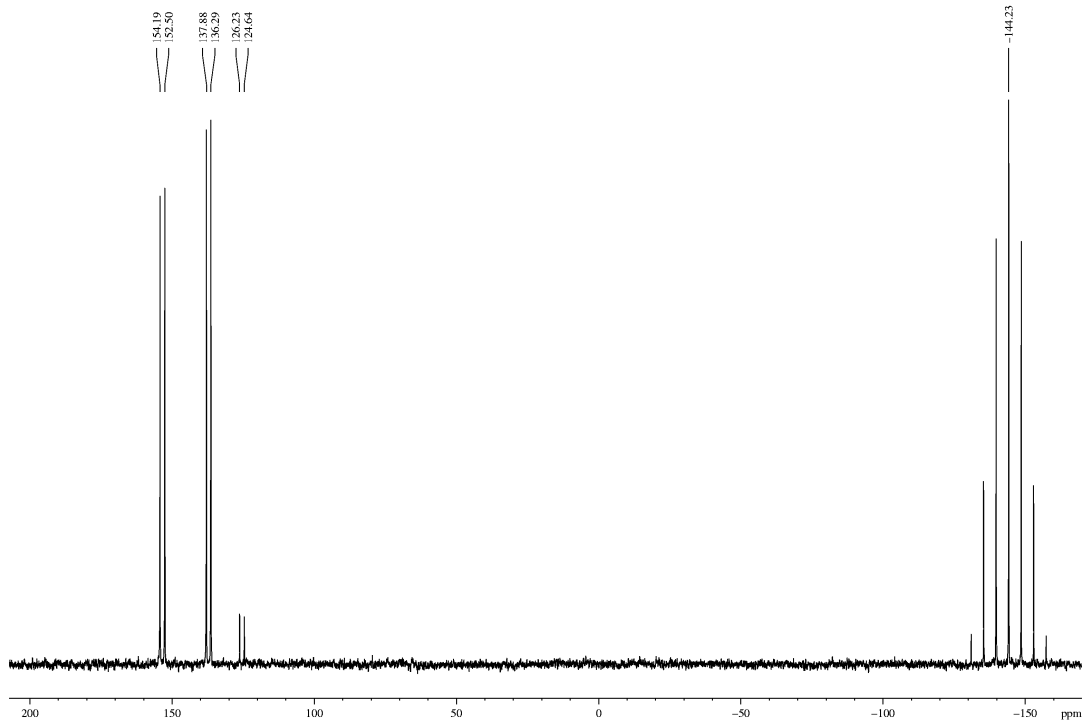
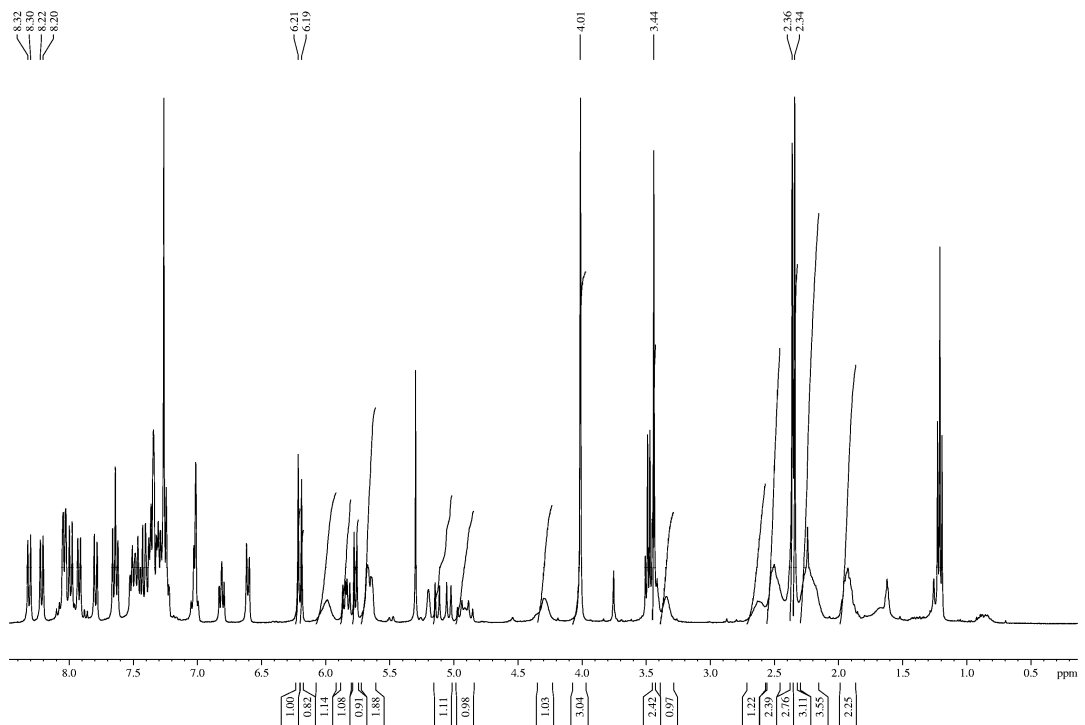


Abbildung 182. MALDI-TOF-Massenspektrum von **64**.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abb. 182) zeigt ebenfalls nur ein Signal bei 983.6 m/z, entsprechend der Verbindung $[\text{Rh}(\mathbf{33})_2]^+$ womit bestätigt wird, dass es sich um den zuvor genannten Komplex handelt. Da diese Synthesestrategie nicht zum gewünschten Produkt führte wurden alternative Synthesestrategien getestet. So wurde zunächst ein Anionenaustausch in THF mit AgPF_6 vorgenommen und danach der Ligand zugegeben. Im ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 183) sind neben dem Signal des Anions sind drei Dubletts bei 153.9, 137.1 und 125.4 ppm zu detektieren. Ersteres ist wiederum dem zuvor isolierten Komplex **64** zuzuordnen, letzteres ist vermutlich auf einen Komplex der Zusammensetzung $[\text{Rh}(\text{COD})\text{LCI}]$ zurückzuführen, welcher durch einen unvollständigen Anionenaustausch zurückzuführen ist. Da der Anteil aber nur ca. 3 % beträgt, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Das Dublett bei 137.1 ppm ist dem gewünschten Produkt zuzuordnen. Die Kopplungskonstante ist mit 257.3 Hz kleiner als beim Komplex mit zwei *P,N*-Liganden.

Abbildung 183. ^{31}P -NMR-Spektrum des Produktgemisches in CDCl_3 .Abbildung 184. ^1H -NMR-Spektrum des Produktgemisches in CDCl_3 .

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 184) zeigt neben den Signalen des Komplexes **64** noch einen weiteren Signalsatz. Im Aromatenbereich kann aufgrund der Überlagerung der Signale keine Zuordnung der Signale getroffen werden. Das Pyrazolproton tritt bei 6.21 ppm in Resonanz, die Methylenprotonen sind als Multipletts bei 5.85 und 5.08 ppm zu detektieren. Die *N*-Methylgruppe ist dem Singulett bei 4.01 ppm zuzuordnen und erfährt damit einen deutlichen Tieffeldshift im Vergleich zum Liganden und zum Komplex **64**. Die Zuordnung der Signale der COD-Protonen ist Tabelle 17 zu entnehmen.

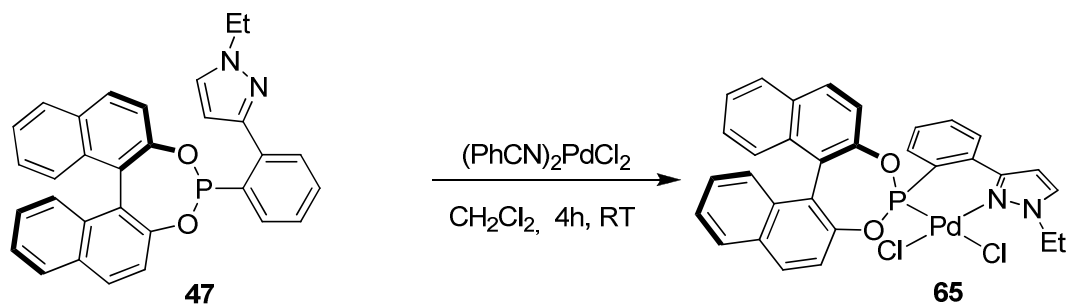
ppm	
6.00 (1H)	CH-trans P
5.65 (1H)	CH-trans P
4.30 (1H)	CH-trans N
3.35 (1H)	CH-trans N
2.60 (1H)	CH ₂
2.50 (2H)	CH ₂
2.25 (3H)	CH ₂
1.90 (2H)	CH ₂

Tabelle 17 Zuordnung der Resonanzsignale.

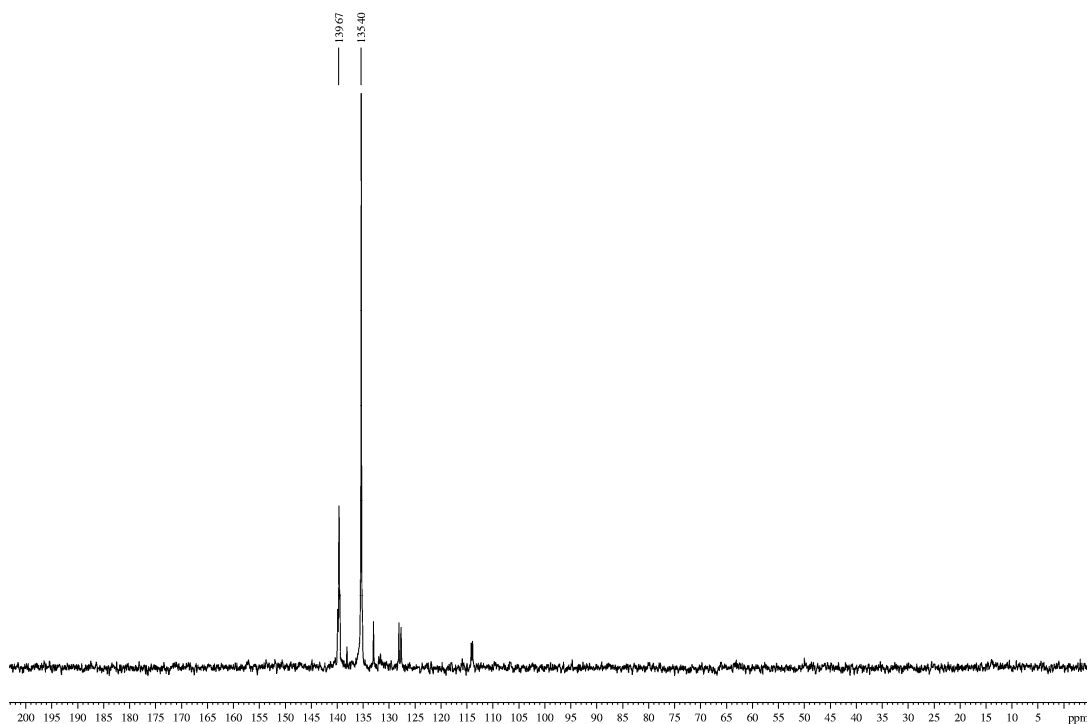
Der Versuch die Zielverbindung mittels Kristallisation zu reinigen schlug fehl, es konnten lediglich die Komplexe $[\text{Rh}(\mathbf{33})_2]^+$ und $[\text{Rh}(\text{COD})_2]^+$ isoliert werden.

Bei weiteren Versuchen wurde festgestellt werden, dass die Konzentration der Lösung eine wichtige Rolle für die Ausbeute des COD-Komplexes spielt. Bei höherer Verdünnung wurde ein höherer Anteil dieser Verbindung beobachtet. Die beste Ausbeute des Komplexes wurde erhalten wenn der Ausgangskomplex in 100 ml THF vorgelegt wurde und der Ligand in 50 ml THF über einen Zeitraum von zwei Stunden zugetropft wurde. Dabei konnte ein Verhältnis von ca. 3:1 zwischen $[\text{Rh}(\text{COD})(\mathbf{33})]^+$ und $[\text{Rh}(\mathbf{33})_2]^+$ erhalten werden. Auf das Arbeiten in noch höherer Verdünnung wurde verzichtet. Auch die Verwendung eines Bis-COD-Komplexes führte zu keiner Verbesserung der Ausbeute.

Bei der Umsetzung des Liganden mit $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]$ kam es ebenfalls zur Ausbildung eines unbekanntes Produktgemisches. Außerdem kam es in erheblichem Ausmaß zur Hydrolyse des Liganden. Wodurch die Hydrolyse zu erklären ist konnte jedoch nicht abschließend geklärt werden.

3.2.12 Dichlorido[(4-(2-(1-ethylpyrazol-3-yl))phenyl)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta [2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]palladium(II) (65)Abbildung 185. Darstellung von **65**.

Zur Überprüfung der Komplexierungseigenschaften des Phosphonitliganden wurde dieser mit $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan umgesetzt. Es konnte ein gelber Feststoff in einer Ausbeute von 70 % erhalten werden.

Abbildung 186. ^{31}P -NMR-Spektrum von **65** in CD_2Cl_2 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 186) zeigt, dass der Ligand komplexiert vorliegt. Es wird ein Signal bei 135.4 ppm beobachtet, wie beim analogen Phosphitkomplex kommt es durch die Komplexierung zu einem starken Hochfeldshift des Phosphorsignals. Allerdings sind noch mehrere Nebenprodukte zu erkennen. Reinigungsversuche mittels Kristallisation blieben erfolglos.

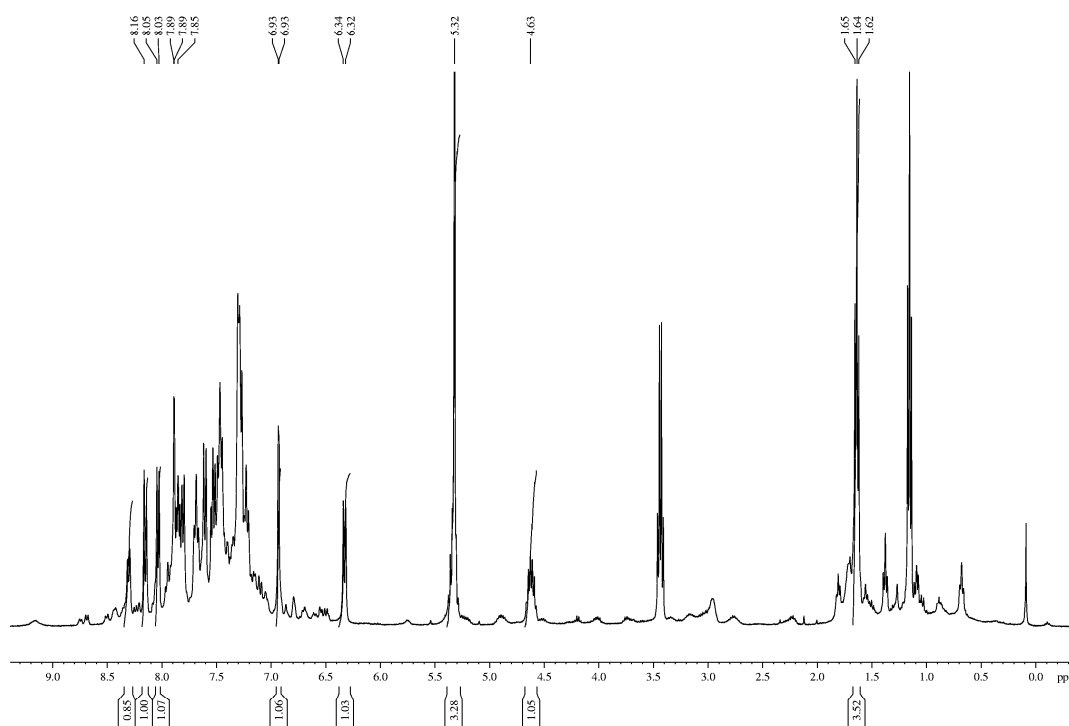


Abbildung 187. ^1H -NMR-Spektrums von **65** in CD_2Cl_2 .

Die Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums (Abb. 187) wird durch das Produktgemisch erheblich erschwert, vor allem der Aromatenbereich lässt kaum eine Zuordnung der Signale zu. Bei 7.89 und 6.93 ppm sind die beiden Pyrazolsignale mit charakteristisch kleiner Kopplungskonstanten von 2.0 Hz zu beobachten. Weiterhin ist bei 6.33 ppm ein Dublett zu beobachten, welches eine extrem starke Hochfeldverschiebung erfährt. Das Signal ist vermutlich einem der Protonen in Position 3 bzw. 3' zuzuordnen. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wurde bereits für den analogen Dichloropalladiumkomplex **48** beobachtet, jedoch weniger stark ausgeprägt. Bei 5.32 und 4.63 ppm sind zwei Multipletts zu erkennen welche den diastereotopen Protonen der Methyleneinheit der Ethylgruppe zuzuordnen sind, wobei ersteres vom Lösungsmittel überlagert wird. Die Methylgruppe tritt

bei 1.64 ppm in Resonanz. Außerdem ist noch ein halbes Äquivalent Diethylether enthalten. Die NMR-Spektren belegen die erfolgreiche Komplexbildung, jedoch ist eine detaillierte Diskussion durch die starke Verunreinigung des Produktes nicht möglich. Die Verunreinigungen sind jedoch vermutlich auf die geringe Reinheit des Liganden zurückzuführen, welche bereits zuvor angesprochen wurde. Jedoch war es im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich die Ligandsynthese zu optimieren.

3.2.13 $[(\eta^3\text{-Allyl})(4\text{-}(2\text{-}(1\text{-ethylpyrazol-3-yl}))\text{phenyl})\text{-}3,5\text{-dioxo-}4\text{-phosphacyclohepta [2,1-a;3,4-a']\text{dinaphthalin}]$ palladium(II) hexafluorophosphat (**66**)

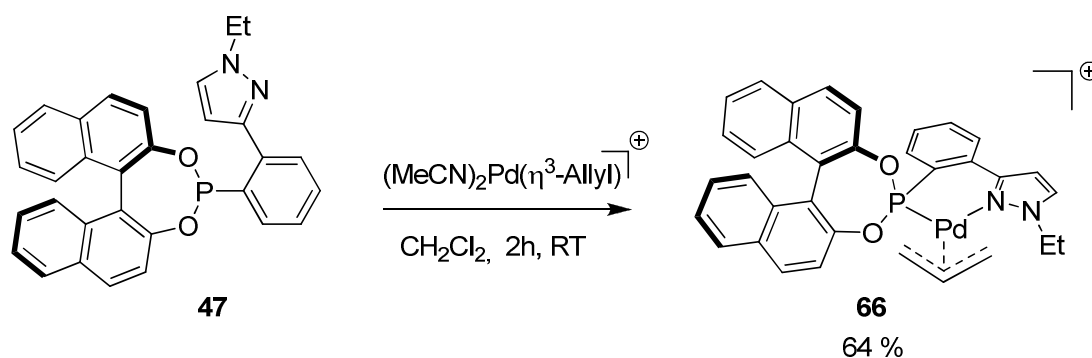
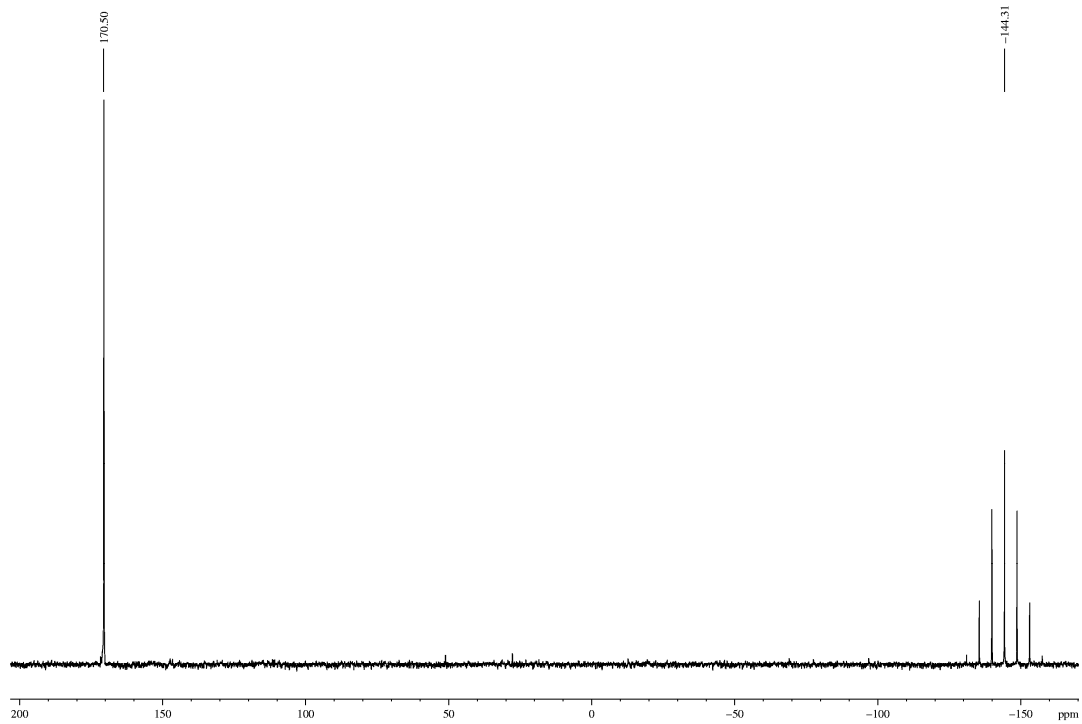
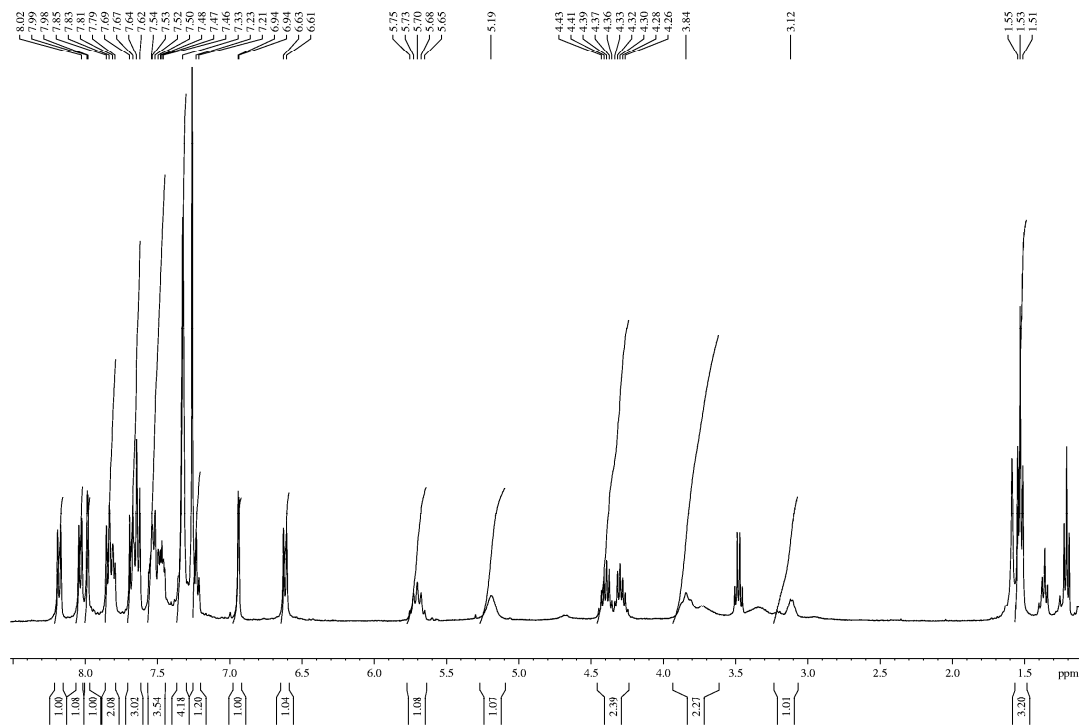


Abbildung 188. Darstellung von **66**.

Analog zu den Phosphitliganden konnte auch mit dem Phosphonitliganden ein Palladiumallylkomplex dargestellt werden.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 189) zeigt zwei Signale. Das Septett bei -144.3 ppm des PF_6^- -Anions, sowie ein Singulett bei 170.5 ppm des Phosphonitliganden. Im Gegensatz zu den Phosphitliganden, bei welchen eine Tieffeldverschiebung zu beobachten war, ist hier ein leichter Hochfeldshift zu finden. Im Gegensatz zum Dichloropalladiumkomplex konnte in diesem Fall das gewünschte Produkt in reiner Form erhalten werden und es sind keine Nebenprodukte zu erkennen.

Abbildung 189. ^{31}P -NMR-Spektrum von **66** in CDCl_3 .Abbildung 190. ^1H -NMR-Spektrum von **66** in CDCl_3 .

Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 190) bestätigt ebenfalls die erfolgreiche Reaktion. Es sind alle zu erwartenden Signale des Liganden, sowie des Allylfragmentes zu erkennen. Die Pyrazolprotonen treten bei 7.98 und 6.94 ppm als Dubletts mit einer charakteristischen Kopplungskonstante von 2.2 Hz in Resonanz. Das Signal des Protons in Position 4 ist im Vergleich zum freien Liganden um ca. 0.2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Wie bereits beim Dichloropalladiumkomplex beschrieben, erfährt eines der Protonen des Binaphthylgerüsts eine starke Hochfeldverschiebung und tritt bei 6.62 ppm in Resonanz. Insgesamt sind Signale für 18 aromatische Protonen zu beobachten, wobei eine genauere Zuordnung nicht möglich ist. Im Bereich von 4.35-4.45 und 4.24-4.34 ppm sind zwei Multipletts zu beobachten, welche den beiden diastereotopen Protonen der Methyleninheit der Ethylgruppe zuzuordnen sind. Durch Komplexierung des Liganden spalten die beiden Signale auf, wie bereits beim zuvor diskutierten Komplex beschrieben. Die Methylgruppe ist dem Triplet bei 1.53 ppm zuzuordnen. Das Methinproton der Allylgruppe tritt bei 5.70 ppm als Multiplett in Resonanz, damit liegt das Signal im gleichen Bereich wie bei den zuvor beschriebenen Pd-Allylkomplexen. Die anderen Allylprotonen treten als Multipletts bei 5.19 3.60-3.90 und 3.12 ppm in Resonanz. Somit konnte trotz der starken Verunreinigung des Liganden ein Komplex in reiner Form isoliert werden, wodurch die Nützlichkeit dieser Ligandenklasse unterstrichen wird.

3.2.14 Komplexe mit 2-((1,5-Dimethyl)pyrazol-3-yl)propan-2-ol

Verbindung **21** erwies sich zwar, auf Grund der α -Protonen, als ungeeignet zur Darstellung eines Phosphits stellt aber ihrerseits einen potentiell zweizähligen Liganden dar. Daher wurden die Komplexierungseigenschaften dieser Verbindung untersucht. Dazu wurde der Ligand mit verschiedenen zweiwertigen Übergangsmetallchloriden im Verhältnis 2:1 in einem geeigneten Lösungsmittel umgesetzt. Hierdurch sollten sich aufgrund der unterschiedlichen Eigenschaften der verschiedenen Metallionen strukturell interessante Verbindungen ergeben. Einerseits sind Unterschiede in der bevorzugten Koordinationsumgebung des Metalls zu erwarten und auch durch das Vorhandensein von zwei unterschiedlichen Donoratomen können verschiedene Koordinationsmodi des Liganden erwartet werden, abhängig von der „Härte“ des verwendeten Zentralions. Im Folgenden wird zunächst die Synthese und die strukturelle Charakterisierung diskutiert. Anschließend werden die spektroskopischen Daten der erhaltenen Verbindungen verglichen.

3.2.15 *trans*-Dichlorido[bis-(2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol)]palladium(II) (**67**)

Der Ligand wurde mit $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt. Die Zielverbindung konnte als gelber Feststoff erhalten werden. Nach Kristallisation aus Chloroform/Diethylether wurden gelbe Kristalle erhalten, welche eine Röntgenstrukturanalyse zuließen (Abb. 191).

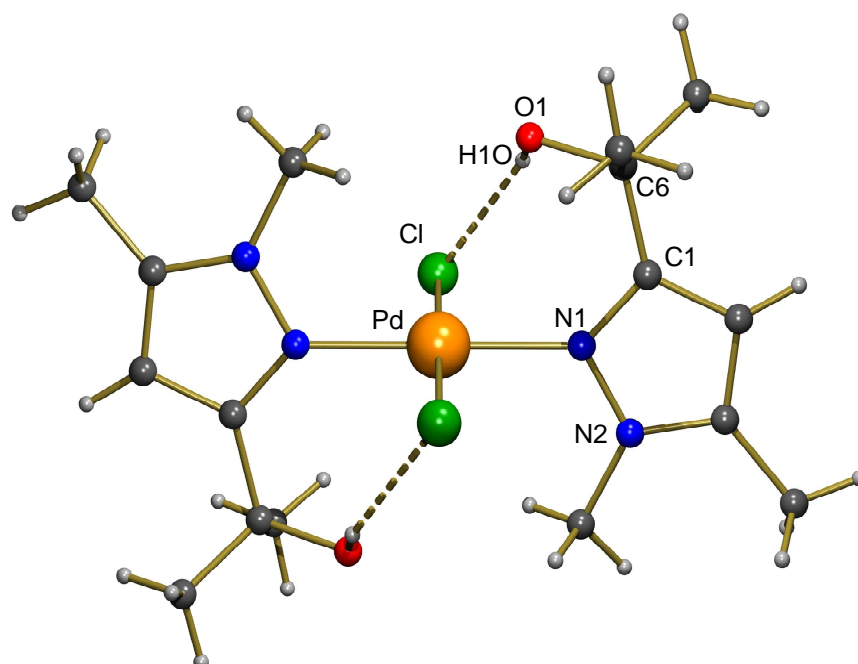


Abbildung 191. Festkörperstruktur von **67**.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Wie erwartet, beobachtet man eine quadratisch planare Koordinationsumgebung des Palladium(II)-zentrums mit einer *trans*-Orientierung der beiden Pyrazolliganden. Dies stimmt mit Beobachtungen in der Literatur überein, wonach Komplexe diesen Typs mit Pyrazolen *trans*-Orientierung aufweisen^[185,188], sofern das Pyrazol nicht Teil eines mehrzähligen Liganden ist und somit die *cis*-Orientierung erzwungen wird^[189,190]. Die Pyrazole koordinieren nur über den weicheren Stickstoffdonor. Die härteren nichtkoordinierenden Hydroxylgruppen bilden intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Chloridoliganden. Die wichtigsten Bindungsparameter sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

67	Å	67	°
Pd (1) - N (1)	2.0138(11)	N(1)-Pd(1)-N(1')	180.00(7)
Pd (1) - N (1')	2.0138(11)	N(1)-Pd(1)-Cl(1')	88.77(3)
Pd (1) - Cl (1)	2.3101(3)	N(1')-Pd(1)-Cl(1')	91.23(3)
Pd (1) - Cl (1')	2.3101(3)	N(1)-Pd(1)-Cl(1)	91.23(3)
O1-H1O	0.84	N(1')-Pd(1)-Cl(1)	88.77(3)
H1O...Cl1	2.45	Cl(1)-Pd(1)-Cl(1')	180.000(15)
O1...Cl1	3.1844(12)	O1-H1O...Cl1	146.00

Tabelle 18 Bindungslängen und –winkel von **67**.

Die Bindungslängen und –winkel liegen im Bereich ähnlicher literaturbekannter Verbindungen^[185-188]. Der Pd-N-Abstand ist sehr ähnlich zum oben diskutierten Dichlorido-Palladiumkomplex **48**. Aufgrund des Inversionszentrums sind die Bindungslängen und -winkel paarweise identisch und die Winkel N(1)-Pd-N(1') und Cl(1)-Pd-Cl(1') betragen 180°. Die anderen Bindungswinkel zeigen nur geringfügige Abweichungen vom Idealwert. Dies wird vermutlich durch die intramolekularen Wasserstoffbrücken verursacht. Hierdurch werden die Winkel N(1)-Pd-Cl(1) bzw. N(1')-Pd-Cl(1') leicht vergrößert und die Winkel N(1)-Pd-Cl(1') bzw. N(1')-Pd-Cl(1) entsprechend verkleinert. Die vier Donoratome und das Zentralion liegen exakt in einer Ebene. Die Diederwinkel Cl1-Pd1-N1-C1 und Cl1-Pd1-N1-N2 betragen 83.61(12)° bzw. -104.47(9)°, somit sind die Pyrazolringe nahezu senkrecht zur Ebene der Donoratome orientiert. Der Winkel Pd1-N1-C1-C6 beträgt -4.6(2)°, das Zentralion ist folglich leicht aus der Ringebene des Pyrazols gekippt. Die beiden Pyrazolringe sind aufgrund des Inversionszentrums koplanar. Sowohl die Abstände H1O...Cl1 und O1...Cl1, als auch der Winkel O1-H1O...Cl1 entsprechen einer schwachen bis mittelstarken Wasserstoff-brückenbindung^[109].

3.2.16 Chlorido[bis(2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol)]kupfer(II)chlorid (68)

Eine analoge Umsetzung mit CuCl_2 in Aceton lieferte einen grünen Feststoff. Nach Kristallisation aus $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ konnten grüne Prismen in einer Ausbeute von 76 % erhalten werden. Die erhaltene Röntgenstrukturanalyse ist in Abbildung 192 dargestellt.

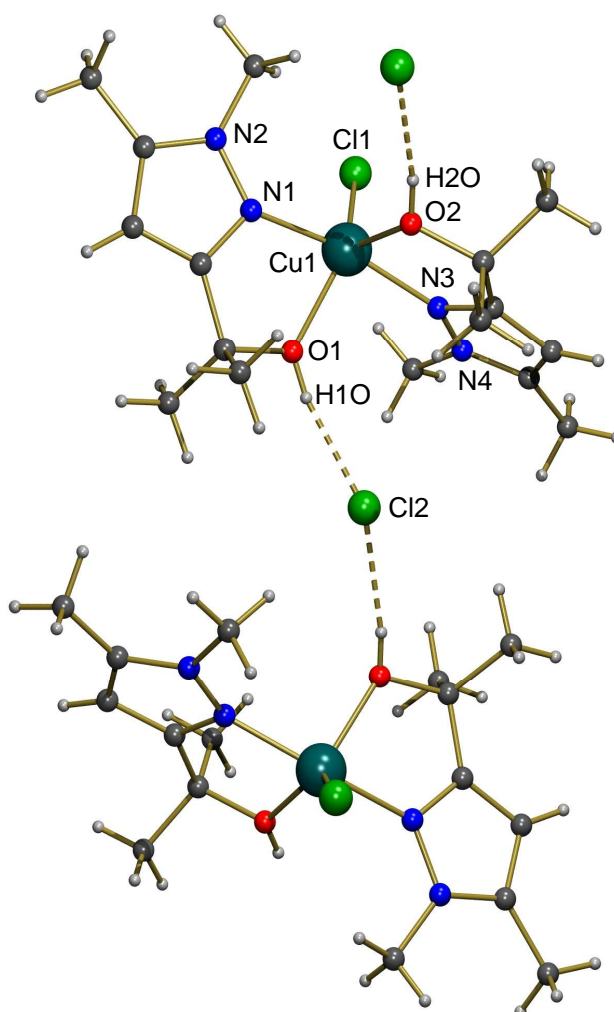


Abbildung 192. Festkörperstruktur von **68**.

Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $\text{Pna}2_1$. In diesem Fall koordinieren beide Pyrazolliganden zweizählig an das Kupferzentrum. Sowohl die beiden Stickstoffatome als auch die beiden Sauerstoffdonoratome sind jeweils in der *trans*-Position zueinander angeordnet. Weiterhin ist als fünfter Ligand ein Chlorid koordiniert, wodurch ein fünffach koordiniertes Kupferzentrum erhalten wird, während das zweite Chlorid als Gegenion enthalten ist und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zu den

OH-Protonen bildet, wodurch eine kettenartige Struktur entsteht. Im Gegensatz hierzu wurde bei der Verwendung von *trans*-2-Pyrazol-1-ylcyclohexan-1-ol ein verzerrt oktaedrischer Komplex beobachtet^[191]. Dies ist möglicherweise auf den höheren sterischen Anspruch und die kleinere Ringgröße des resultierenden Metallacyclus zurückzuführen. Das koordinierte Chlorid bildet hier keine Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 19 zusammengestellt.

68	Å	68	°
Cu - N (1)	1.977(2)	N(1)-Cu-N(3)	164.25(8)
Cu - N (3)	1.960(2)	N(3)-Cu-O(1)	90.44(9)
Cu - O (1)	2.044(2)	N(1)-Cu-O(1)	77.83(8)
Cu - O (2)	2.138(2)	N(3)-Cu-O(2)	76.57(9)
Cu - Cl (1)	2.2426(7)	N(1)-Cu-O(2)	96.20(9)
O(1)-H(1O)	0.83(3)	O(1)-Cu-O(2)	105.24(10)
O(2)-H(2O)	0.804(19)	N(3)-Cu-Cl(1)	96.86(7)
H(1O)...Cl(2)	2.14(3)	N(1)-Cu-Cl(1)	98.86(6)
H(2O)...Cl(2)	2.20(2)	O(1)-Cu-Cl(1)	134.20(8)
O(1)...Cl(2)	2.950(2)	O(2)-Cu-Cl(1)	120.46(8)
O(2)...Cl(2)	2.989(2)	O1-H1O...Cl2	168(3)
		O2-H2O...Cl2	168(3)

Tabelle 19 Bindungslängen und –winkel von **68**.

Die Koordinationsgeometrie ist weder quadratisch pyramidal noch trigonal bipyramidal. Sie liegt mit $\tau = 0.501$ fast exakt in der Mitte zwischen diesen beiden Grenzfällen^[192]. Bisher wurden kationische Kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{CuO}_2\text{N}_2\text{Cl}]^+$ nur mit Pyridin als *N*-Donorligand beschrieben^[193-195], wodurch ein detaillierter Vergleich der Bindungsparameter mit Literaturdaten erschwert wird. Die beobachteten Bindungslängen Cu-N, Cu-O und Cu-Cl liegen in einem typischen Bereich für Kupfer-Pyrazol-, -Alkohol bzw. -Chloro Komplexe^[191-197]. Auffallend ist der Bindungslängenunterschied von Cu-O(1) und Cu-O(2) von 9 pm. Gleichzeitig ist der Abstand O1...Cl2 im Vergleich zu O2...Cl2 um fast 4 pm verkürzt, wodurch sich auch die Länge der Wasserstoffbrückenbindung verkürzt. Somit wäre eine mögliche Begründung für die Abnahme der Bindungslänge ein höherer Alkoholcharakter dieses Sauerstoffdonoratoms. Sowohl die Bindungslängen H1O...Cl2 und H2O...Cl2 als auch die Bindungswinkel O1-H1O...Cl2 und O2-H2O...Cl2 entsprechen einer schwachen bis mittelstarken Wasserstoffbrückenbindung^[109].

3.2.17 Dichlorido(2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol)zink(II) (69)

Eine Umsetzung mit Zink(II)-Chlorid in Aceton ergab einen farblosen Feststoff. Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ lieferte farblose Kristalle in 92 % Ausbeute. Die Verbindung konnte ebenfalls kristallographisch charakterisiert werden.

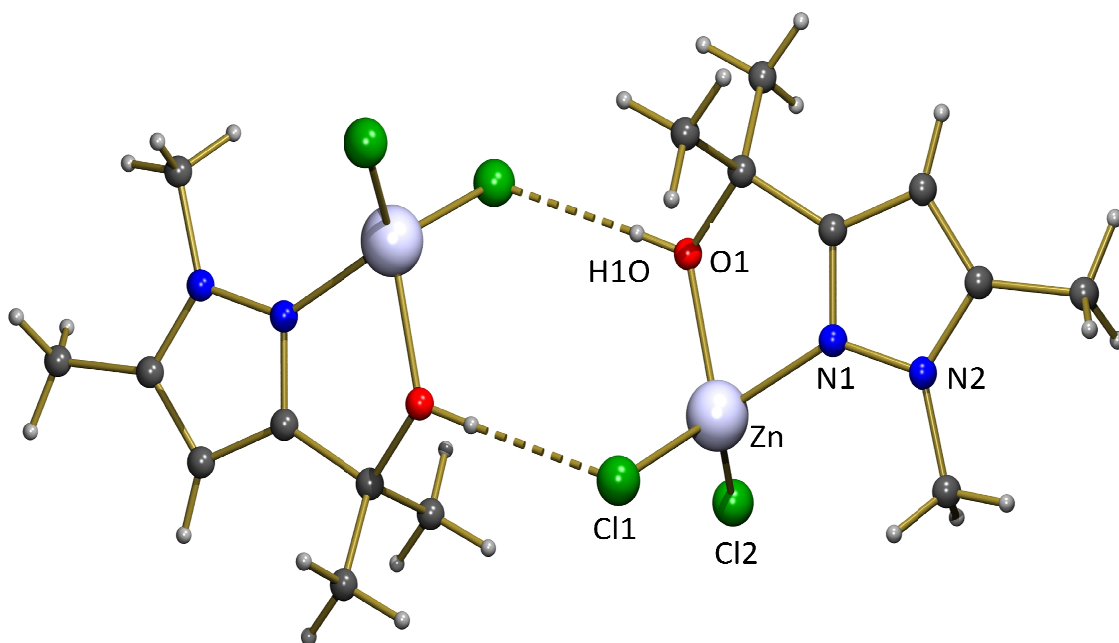


Abbildung 193. Festkörperstruktur von **69**

In diesem Fall koordiniert nur ein Äquivalent des Liganden zweizählig an das Metallzentrum (Abb. 193), wodurch ein verzerrt tetraedrischer Komplex erhalten wird. Auch diese Verbindung bildet intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen des Alkohols und einem der Chloride aus, wodurch sich zentrosymmetrische Dimere ausbilden. Dies ist der erste strukturell charakterisierte tetraedrisch koordinierte Zink(II)-Komplex des Typs $\text{ZnCl}_2(\text{N}\cdots\text{OH})$ in welchem der Aminoalkohol als Chelatligand agiert. Eine Verbindung mit 2-(2-Hydroxyethylamino)-6-benzylamino-9-methylpurin ist bekannt, welche durch verbrückende Koordination des Liganden zu Koordinationspolymeren führt^[198]. In der Literatur sind einige Beispiele für fünf- und sechsfach koordinierte Zinkdichlorid-Komplexe mit Aminoalkoholen bekannt^[199-202]. Vermutlich sind hier sterische Gründe als Ursache für die bevorzugte Bildung des vierfach koordinierten Produktes anstelle der oktaedrischen Verbindung zu nennen. In einer Verbindung des Typs $\text{ZnCl}_2(\text{N}\cdots\text{OH})_2$ sind

Wechselwirkungen der 2-Hydroxy-2-propyl-Einheiten und der *N*-Methylgruppen zu erwarten. Die wichtigsten Bindungsparameter sind folgender Tabelle zu entnehmen.

69	Å	69	°
Zn - N (1)	1.9989(17)	N(1)-Zn-O(1)	77.86(7)
Zn - O (1)	2.0579(15)	N(1)-Zn-Cl(1)	112.43(5)
Zn - Cl (1)	2.2219(6)	N(1)-Zn-Cl(2)	117.97(5)
Zn - Cl (2)	2.1905(6)	O(1)-Zn-Cl(1)	109.37(5)
O(1)-H(1O)	0.78(2)	O(1)-Zn-Cl(2)	110.91(5)
H(1O)...Cl(1)	2.29(2)	Cl(1)-Zn-Cl(2)	120.09(3)
O(1)...Cl(1)	3.0590(17)	O1-H1O...Cl1	170(2)

Tabelle 20 Bindungslängen und –winkel von **69**.

Durch die Wasserstoffbrückenbindung ist der Abstand Zn-Cl1 gegenüber Zn-Cl2 um 3 pm verlängert. Der Winkel N1-Zn-O1 ist deutlich kleiner als der Tetraederwinkel, bedingt durch die kleine Ringgröße des Metallacyclus. Die Winkel Cl1-Zn-Cl2 und N1-Zn-Cl2 sind deutlich aufgeweitet, während die anderen Bindungswinkel keine starken Abweichungen vom idealen Tetraeder zeigen. Sowohl der Abstand H1O...Cl1, als auch der Bindungswinkel O1-H1O...Cl1 deuten auf eine schwache bis mittelstarke Wasserstoffbrückenbindung hin.

3.2.18 *Fac*-Tris (2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol)cobalt(II) tetrachlorocobaltat (**70**) und *Fac*-Tris (2-(1,5-dimethyl-pyrazol-3-yl)propan-2-ol)nickel(II) tetrachloronickelat (**71**)

Umsetzung von Kobalt(II)- und Nickel(II)chlorid in Methanol lieferte einen blauen bzw. grünen Feststoff in guten Ausbeuten. Durch Kristallisation aus Methanol/Diethylether konnten beide Verbindungen in kristalliner Form erhalten und mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. Da beide Metalle isostrukturelle Produkte lieferten werden diese im Folgenden gemeinsam diskutiert. In Abbildung 194 ist die Festkörperstruktur des Kobaltkomplexes gezeigt, auf die Darstellung des Nickelkomplexes wird verzichtet, da sich die Bindungsparameter der beiden Verbindungen nur geringfügig unterscheiden.

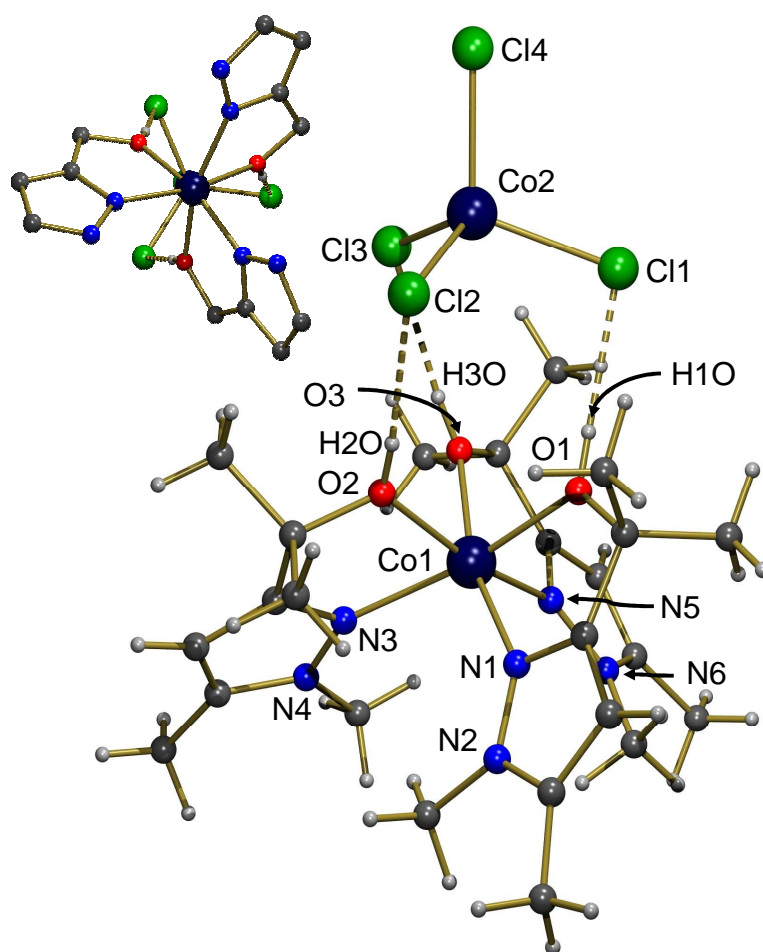


Abbildung 194. Festkörperstruktur von **70**.

Das Produkt kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Kristallstruktur zeigt nicht den erwarteten Komplex mit zwei bidentat koordinierten Ligandmolekülen und zwei Chloriden, sondern ein oktaedrisch koordiniertes $[\text{CoL}_3]^{2+}$ -Kation sowie ein $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ -Anion. Dies erklärt auch die Blaufärbung des Komplexes, welche beim Lösen in Acetonitril erhalten bleibt. In Methanol erhält man jedoch eine rosafarbene Lösung, da in diesem Lösungsmittel vermutlich die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen aufgebrochen werden. Die Ligandmoleküle sind facial koordiniert, wodurch die drei Sauerstoffatome und die Stickstoffdonoratome auf den gegenüberliegenden Dreiecksflächen des Oktaeders lokalisiert sind. Durch diese Anordnung bilden die OH-Gruppen ein tridentates Bindungsmotiv für einen Protonenakzeptor. Somit wird die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu drei Chloroliganden des Tetrachlorokobaltanions ermöglicht. Dieses bildet sich vermutlich während der Kristallisation aufgrund eines Templateffektes. Eine derartige dreifache Wasserstoffbrückenbindung zu einem $[\text{CoCl}_4]^{2-}$ Anion wurde in der Literatur nur in wenigen Beispielen gefunden^[203-206], obwohl eine große Anzahl solcher Verbindungen bekannt und

strukturell untersucht wurden. Für das Tetrachloronickelatanion wurde bisher kein vergleichbares Wasserstoffbrückenmuster beobachtet. Ein entsprechendes *fac*-N₃O₃M System mit Pyrazolylalkoholen ist bisher nicht bekannt. Es gibt einige Beispiele mit makrocyclischen Liganden, welche OH-Gruppen in den Seitenketten tragen^[207-211], auch *fac*-N₃O₃Ni Systeme mit aromatischen *N*-Donoratomen und Alkoholgruppen sind bekannt^[212-215]. Ein weiteres Beispiel ist ein Nickelkomplex mit Hydroxychinolin als *N,O*-Donor, welcher ein ähnliches Wasserstoffbrückenmotiv wie **71** bildet. In diesem Fall bildet ein *fac*-tris(8-Chinolinol)nickel(II)-Kation drei Wasserstoffbrückenbindungen zu einem *fac*-tris(8-Chinolinolato)nickel(II)-Anion unter Bildung einer turbinenradartigen Struktur. Im Gegensatz hierzu koordiniert 2-Hydroxymethylpyridin in meridionaler Geometrie an Nickel(II)^[213]. Vermutlich führt ein Templateffekt unter bestimmten Umständen zur beobachteten *fac*-A₃B₃M Geometrie. Die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 21 zusammengestellt.

Å	70	71
M(1) - N (1)	2.109(3)	2.064(3)
M(1) - N (3)	2.109(3)	2.060(3)
M(1) - N (5)	2.088(3)	2.047(3)
M(1) - O (1)	2.105(3)	2.067(2)
M(1) - O (2)	2.080(3)	2.061(2)
M(1) - O (3)	2.100(3)	2.068(2)
M(2) - Cl (1)	2.2811(13)	2.2717(10)
M(2) - Cl (2)	2.2982(12)	2.2816(9)
M(2) - Cl (3)	2.2875(10)	2.2949(11)
M(2) - Cl (4)	2.2525(11)	2.2405(11)
H(10)...Cl(1)	2.26(2)	2.27(3)
O(1)...Cl(1)	3.096(3)	3.093(3)
H(20)...Cl(2)	2.25(3)	2.29(3)
O(2)...Cl(2)	3.090(3)	3.087(3)
H(30)...Cl(3)	2.28(3)	2.29(3)
O(3)...Cl(3)	3.105(3)	3.111(3)

°	70	71
O(1)-M(1)-O(2)	90.68(11)	90.19(9)
O(1)-M(1)-O(3)	86.89(10)	87.56(9)
O(1)-M(1)-N(1)	74.68(10)	76.25(10)
O(1)-M(1)-N(3)	166.09(12)	167.25(11)
O(1)-M(1)-N(5)	93.27(11)	92.14(10)
O(2)-M(1)-O(3)	90.73(10)	90.91(9)
O(2)-M(1)-N(1)	95.46(11)	93.10(10)
O(2)-M(1)-N(3)	75.43(11)	77.08(10)
O(2)-M(1)-N(5)	165.50(10)	167.67(10)
O(3)-M(1)-N(1)	160.58(12)	163.31(11)
O(3)-M(1)-N(3)	93.69(12)	91.92(10)
O(3)-M(1)-N(5)	75.59(10)	77.10(10)
N(1)-M(1)-N(3)	105.68(13)	104.76(11)
N(1)-M(1)-N(5)	99.04(12)	99.21(11)
N(3)-M(1)-N(5)	100.34(11)	100.16(10)
Cl(1)-M(2)-Cl(2)	110.39(5)	110.05(4)
Cl(1)-M(2)-Cl(3)	107.33(4)	105.68(4)
Cl(1)-M(2)-Cl(4)	111.70(4)	113.53(4)
Cl(2)-M(2)-Cl(3)	109.17(5)	109.07(4)
Cl(2)-M(2)-Cl(4)	108.20(4)	107.75(4)
Cl(3)-M(2)-Cl(4)	110.04(5)	110.71(4)
O(1)-H(10)...Cl(1)	172(3)	170(3)
O(2)-H(20)...Cl(2)	175(3)	176(3)
O(3)-H(30)...Cl(3)	177(3)	173(3)

Tabelle 21 Bindungslängen und –winkel von **70** und **71**.

Die Bindungslängen liegen in einem typischen Bereich für oktaedrische Kobalt(II)- bzw. Nickel(II)-Verbindungen, wobei die Abstände beim Kobaltkomplex aufgrund des größeren Ionenradius etwas größer sind. Die Bindungslängen im Tetrachlorocobaltat und -nickelat sind nahezu identisch. Hier fällt auf, dass der Abstand M(2)-Cl(4) um 3-4 pm gegenüber den anderen M(2)-Cl-Abständen verkürzt ist. Dies ist auch verständlich, da dieses Chlorid nicht an einer intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung beteiligt ist, wodurch die anderen Bindungen verlängert werden. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrücken sind bei beiden Verbindungen nahezu identisch und sind als schwach bis mittelstark einzustufen^[109]. Die Bindungswinkel an M(1) liegen ebenfalls in einem typischen Bereich für eine verzerrt oktaedrische Struktur. Vergleicht man die beiden Verbindungen untereinander, so sind nur geringe Unterschiede zu erkennen. Durch den größeren Ionenradius des Kobalts wird lediglich der Bisswinkel der Liganden geringfügig verkleinert. Auffällig ist, dass die Winkel zwischen den drei Sauerstoffatomen kaum vergrößert, bzw. im Fall von O(1)-M(1)-O(3) sogar kleiner als 90° sind. Die Bindungswinkel zwischen den Stickstoffdonoratomen hingegen sind deutlich größer als der Idealwert. Dies könnte einerseits in der sterischen Wechselwirkung der Methylgruppen begründet sein. Den vermutlich größten Beitrag zur Vergrößerung dieser Bindungswinkel dürfte jedoch die Wasserstoffbrückenbindungen der OH-Gruppen zu den Chloriden ausmachen. Bei einer Vergrößerung der Bindungswinkel zwischen den Sauerstoffdonoratomen würden diese geschwächt oder das $[\text{MCl}_4]^{2-}$ -Ion müssten stark verzerrt werden.

Ausgehend von den erhaltenen Strukturdaten ist keine magnetischen Wechselwirkungen der beiden paramagnetischen Zentren der beiden Verbindungen zu erwarten, da keine erkennbaren Brücken, welche die Wechselwirkung vermitteln könnten vorhanden sind. Die beiden Metallzentren sind nur über Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden, welche zu schwach sein sollten, um den Kontakt zu vermitteln. Um die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen zu untersuchen wurden in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Frau Prof. A. Powell am Karlsruher Institut für Technologie SQUID-Messungen durchgeführt (Abb. 195).

Beim Nickel(II)-Komplex ist eine Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zu beobachten. Diese ist auf den signifikanten Beitrag der Einzelionen-Anisotropie der Ni(II)-Ionen zurückzuführen. Dadurch nimmt χ mit sinkender Temperatur ab. Beim Kobalt(II)-Komplex ist der Wert von χT von $5.73 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ deutlich höher als der Wert von $3.75 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$, welcher sich für zwei spin-only Co(II)-Ionen ($S = 3/2$) ergibt. Dies ist in der

starken Spin-Bahn-Kopplung zu begründen und typisch für dieses Phänomen nimmt der χT -Wert bei Temperaturniedrigung ab. Bei Temperaturen unterhalb von 2.7 K zeigt die Kurve einen Anstieg, welcher entweder auf eine schwache Wechselwirkung der beiden Co(II)-Zentren über die Wasserstoffbrücken hinweg zu erklären ist, oder auf ein schwaches spin-canting zwischen den asymmetrischen Metallzentren.

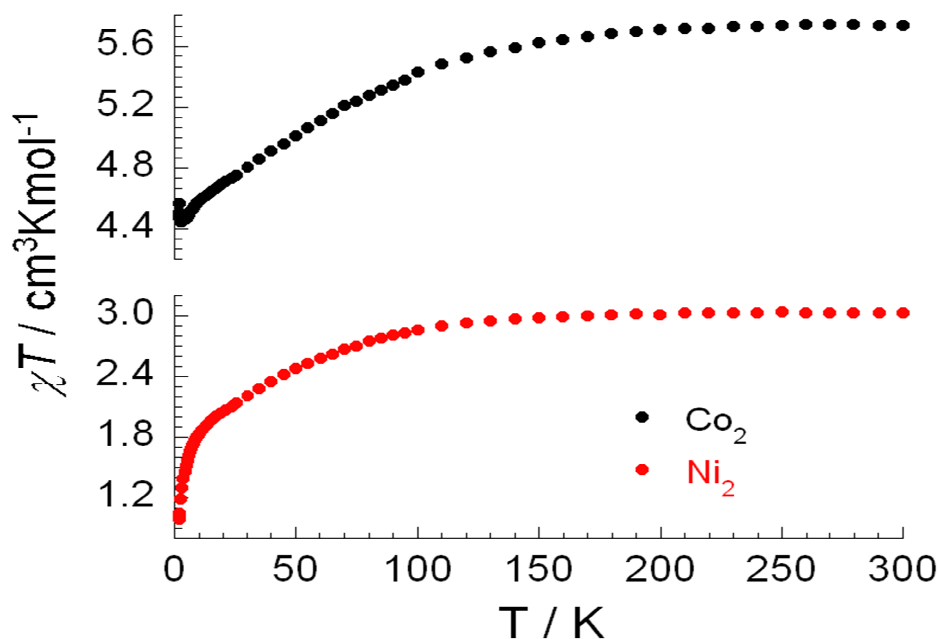


Abbildung 195. Temperaturabhängigkeit von χT für **70** und **71**.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass Verbindung **21** einen vielseitigen Liganden darstellt, welcher in der Lage ist, verschiedenartige strukturell interessante Komplexe zu bilden. Im Falle des Palladiums koordiniert **21** einzähnig über das Stickstoffdonoratom, in den anderen Fällen zweizähnig. Abhängig vom verwendeten Übergangsmetall ist dabei eine quadratisch planare **67**, tetraedrische **69**, quadratisch-pyramidale **68** oder oktaedrische **70** und **71** Koordinationsumgebung des Metalls zu beobachten. Durch die OH-Gruppen des Liganden wurden in allen Beispielen schwache bis mittelstarke intra- bzw. intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet. Im Falle von Kobalt und Nickel führt die Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungen zu homodinuklearen Komplexen.

3.2.19 Vergleich der Spektroskopischen Daten der (2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol) Komplexe

Die NMR-spektroskopische Untersuchung war nur beim Liganden, sowie beim Palladium- und Zinkkomplex möglich, da die anderen Verbindungen paramagnetisch sind. Im Folgenden werden die erhaltenen spektroskopischen Daten verglichen.

Verbindung	H4	N-CH ₃	C5CH ₃	OH	C(CH ₃) ₂
21	5.83	3.60	2.12	3.44	1.43
67	5.94	4.66	2.28	4.04	1.78
69	5.96	3.89	2.32	6.10	1.73

Verbindung	C3	C4	C5	N-CH ₃	C5CH ₃	COH	C(CH ₃) ₂
21	158.2	101.1	139.0	35.6	30.4	69.1	11.0
67	158.9	105.4	143.4	38.5	31.4	69.4	12.3
69	156.5	101.7	144.3	36.4	30.6	75.4	11.5

Tabelle 22 Vergleich der NMR-Spektroskopischen Daten von **21**, **67** und **69**.

Beim Vergleich der chemischen Verschiebungen im ¹H-NMR-Spektrum ist zu erkennen, dass vor allem die Signale der *N*-Methylgruppe und der OH-Protonen eine starke Veränderung der Lage zeigen. Durch die Komplexierung ist ein Tieffeldshift der Signale zu beobachten. Beim Signal der *N*-Methylgruppe ist dieser beim Palladiumkomplex besonders stark ausgeprägt. Die Tieffeldverschiebung des Signals des OH-Protons steigt vom freien Liganden über den Palladiumkomplex hin zum Zinkkomplex an. Beim freien Liganden stellt der Alkohol lediglich einen intermolekularen Protonendonator dar, beim Palladiumkomplex hingegen einen intramolekularen. Beim Zinkkomplex schließlich stellt die Alkoholgruppe sowohl einen intermolekularen Protonendonator, als auch einen O-M-Donor dar, wodurch die stärkste Tieffeldverschiebung beobachtet wird. Für die Signale der anderen Protonen wird durch die Komplexierung ebenfalls eine leichte Tieffeldverschiebung beobachtet, welche jedoch weniger stark ausgeprägt ist.

Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Resonanzen zeigen erwartungsgemäß nur eine geringfügige Veränderung. Lediglich C5 zeigt nach der Komplexierung eine

Tieffeldverschiebung von 4-5 ppm. Weiterhin ist im Falle des Palladiumkomplexes eine Tieffeldverschiebung des Signals von C4 zu erkennen. Im Falle des Zinkkomplexes beobachtet man eine Tieffeldverschiebung des C-OH-Kohlenstoffatoms, welche vermutlich durch die Koordination des Alkohols zu erklären ist.

Zum Vergleich der Stärken der Wasserstoffbrückenbindungen wurden flüssig IR-Spektren aller Verbindungen in Acetonitril aufgenommen. Hierbei konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede der Banden der verschiedenen Komplexe beobachtet werden. Lediglich der freie Ligand zeigt eine Rotverschiebung der Bande von 14-18 cm^{-1} im Vergleich zu den Komplexen.

3.3 Katalyseexperimente

3.3.1 Trost-Tsuji-Allylierung

Eine der häufigsten Anwendungen von *P,N*-Liganden ist die Trost-Tsuji-Allylierung. Hierbei werden Allylderivate mit weichen Nucleophilen umgesetzt (Abb. 196).

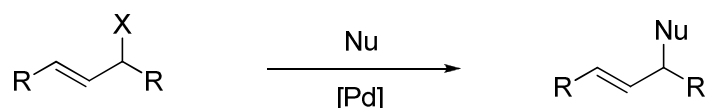


Abbildung 196. Tsuji-Trost-Reaktion.

Als Abgangsgruppe werden meist Acetate, Carbonate oder Phosphonate in Form der entsprechenden racemischen Verbindung verwendet^[145,216,217]. Als Nucleophil finden Malonate, primäre Amine, Ammoniak, Phosphane oder auch Arylboronsäuren Anwendung^[71,145,218-221]. Eine Variante ist die Deprotonierung des Malonats mit NaH in THF, eine weitere der Zusatz von BSA in Methylenechlorid. Im Falle der Amine dient ein Überschuss des Nucleophils als Base. Als Katalysatoren werden meist Palladiumkomplexe verwendet^[145,216-221], aber auch Iridium- und Molybdänverbindungen wurden untersucht^[145]. Bei Verwendung symmetrischer Allylderivate können nur zwei Produkte entstehen, welche Enantiomere darstellen, wodurch die Analyse des Produktes erleichtert wird. Diese Tatsache ist vor allem im Hinblick auf mechanistische Untersuchungen von entscheidender Bedeutung,

weshalb meist das Diphenylpropenyllacetat Anwendung findet. Bei Verwendung von unsymmetrischen Allylderivaten können zwei Enantiomerenpaare entstehen^[47,145,222,223], wodurch die Analytik des Produktgemisches erschwert wird. Bei nur einfach substituierten Allylsystemen kann neben dem chiralen verzweigten Produkt noch ein achirales Linearprodukt entstehen. Bei den Palladiumkatalysatoren wird meist das Linearprodukt als Hauptprodukt beobachtet^[145]. Abbildung 197 zeigt den Mechanismus der Reaktion.

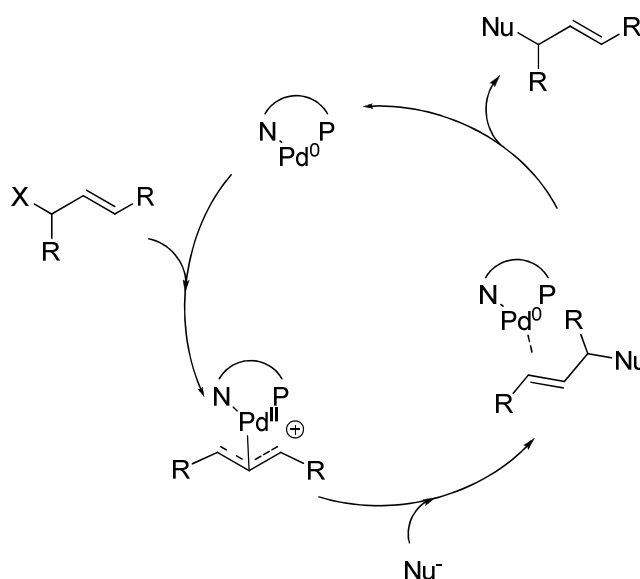


Abbildung 197. Mechanismus der Trost- Tsuji-Reaktion.

Ausgehend von einer Pd⁰-Zwischenstufe wird zunächst das Allylderivat oxidativ addiert, es bildet sich ein η³-Allylkomplex. Das Nucleophil greift nun am Kohlenstoffzentrum, welches sich in der *trans*-Position zum Phosphor befindet an. Der Angriff an diesem Kohlenstoff ist begünstigt, da es eine höhere Elektrophilie besitzt, welche durch den stärkeren *trans*-Einfluss des Phosphors zu erklären ist. Dies ist auch an den chemischen Verschiebungen der beiden terminalen Allylkohlenstoffatome im ¹³C-NMR-Spektrum zu erkennen, welche sich um ca. 30 ppm unterscheiden. Auch in der Röntgenstrukturanalyse ist eine Verlängerung der Pd-C Bindung *trans* zum Phosphor zu beobachten, die C-C-Bindungslängen auf dieser Seite des Allylsystems sind leicht verkürzt. Dabei greift das Nucleophil direkt am Substrat an, ohne am Metall gebunden zu sein, es bildet sich ein η²-Pd⁰-Olefin-Komplex. Die Allylgruppe kann, wie zuvor beschrieben, zwei Orientierungen relativ zum Liganden einnehmen. Die beiden Seiten des planaren Allylsystems sind enantiotop. Somit ergeben die beiden Isomere jeweils das andere Enantiomer des Produktes. Es können mehrere Schritte des Prozesses

enantiodiskriminierend sein^[145]. Zum einen können die verschiedenen Isomere mit unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten zum Produkt reagieren, zum anderen spielt auch das Isomerenverhältnis und dadurch die Konzentration der Isomere eine entscheidende Rolle^[153-155]. Wie bereits diskutiert wird die Isomerisierung durch Chlorid beschleunigt, auch andere Halogenide haben den gleichen Effekt. So konnten Togni et. al. zeigen dass durch Halogenidzusatz der *ee*-Wert und die Reaktionsgeschwindigkeit deutlich beeinflusst werden können^[224,225]. Dies wird damit erklärt, dass ohne Zusatz des Halogenids auch die Gleichgewichtseinstellung geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Dadurch hat dieser Schritt Einfluss auf die Produktverteilung und somit auf den Enantiomerenüberschuss. Durch die Anwesenheit des Halogenids erfolgt die Isomerisierung schneller als die Reaktion mit dem Nucleophil. Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip hat somit dieses vorgelagerte Gleichgewicht keinen Einfluss mehr auf die Produktbildung.

Die Reaktionsbedingungen wurden bereits in verschiedenen Veröffentlichungen beschrieben. Im vorliegenden Fall wurde das Diphenylpropenylacetat und Dimethylmalonat in einem Verhältnis von 1:2 eingesetzt (Abb. 198). Der Katalysator wurde in 1 mol% eingesetzt, die Reaktionszeit betrug 16 h, sofern Zusätze verwendet wurden sind diese angegeben. Zunächst wird auf die Liganden mit Phenoluntereinheit eingegangen, hierbei wurden die Komplexe mit Chlorid, Tetrafluoroborat und Hexafluoroantimonat als Gegenion eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 23 zusammengefasst.

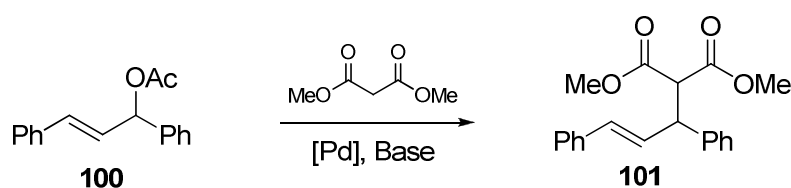


Abbildung 198. Durchgeführte Katalysereaktion

Ligand	Gegenion	Methode	Zusatz	Ausbeute / %	ee / %
30	Cl ⁻	1	-	>98	35
30	Cl ⁻	1	5°C / 65 h	>98	30
30	Cl ⁻	1	-20°C / 40 h	10	n.b.
30	Cl ⁻	1	AgBF ₄	>98	30
30	Cl ⁻	1	NaBARF	>98	30
30	Cl ⁻	1	in situ	>98	<5
30	Cl ⁻	1	in situ, 2 Äq. L	<10	n.b.
30	PdCl ₂	1		Spuren	n.b.
30	SbF ₆ ⁻	1		>98	10
30	Cl ⁻	2		>98	20
31	BF ₄ ⁻	1		>98	22
31	BF ₄ ⁻	2		<10	n.b.

Methode 1: THF, 0.67 mmol Substrat, 1.34 mmol Malonat, 1.34 mmol NaH, 1 mol% Katalysator, RT, 16 h. Methode 2) CH₂Cl₂, 0.67 mmol Substrat, 1.34 mmol Malonat, 1.34 mmol BSA, 10 mg KOAc, 1 mol% Katalysator, RT, 16 h.

Tabelle 23 Vergleich der Katalyseergebnisse der Liganden **30** und **31**.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Komplex mit dem methylsubstituierten Liganden bei dieser Reaktion bei Raumtemperatur vollständigen Umsatz liefert. Nach Methode 1 konnte dabei mit 35 % ein moderater Enantiomerenüberschuss erhalten werden. Zur Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Enantioselektivität wurde das Katalyseexperiment bei einer Temperatur von 5° C wiederholt. Um vollständigen Umsatz zu erhalten wurde die Reaktionsdauer auf 65 Stunden verlängert. Der erhaltene Enantiomerenüberschuss war mit 30 % sogar geringfügig niedriger als bei Raumtemperatur. Bei -20° C konnte nach 40 Stunden lediglich ein Umsatz von 10 % beobachtet werden, weshalb das Experiment abgebrochen wurde. Wie zu erwarten, verlangsamt sich die Reaktion bei Temperaturniedrigung, eine Erhöhung des Enantiomerenüberschuss konnte jedoch nicht beobachtet werden. Betrachtet man den Mechanismus der Reaktion, so wird deutlich, dass bei dieser Reaktion die Temperatur nicht zwangsläufig eine Erhöhung der Enantioselektivität zur Folge haben muss. Wie zuvor beschrieben erfolgt der Angriff des Nucleophils am Allylterminus *trans* zum Phosphorzentrum in einem „outer-sphere“-Angriff, ohne Koordination an das Metallzentrum. Wie bei der Charakterisierung der Allylkomplexe beschrieben, können zwei mögliche relative Anordnungen des Allylfragmentes vorliegen. Dabei führt das eine Isomer zum Produkt in der (*R*)-Konfiguration, während das andere das (*S*)-konfigurierte Produkt ergibt. Da eine

Temperaturerniedrigung das Isomerenverhältnis nur geringfügig beeinflusst, sollte sich auch kein gravierender Unterschied im *ee*-Wert ergeben. Es konnte gezeigt werden, dass die Isomerenverhältnisse und die beobachteten *ee*-Werte sehr gut korrelieren^[153-155]. Um das Chlorid gegen ein nichtkoordinierendes Anion auszutauschen wurden AgBF_4 und NaBARF zugesetzt. Bei beiden Zusätzen konnte jedoch keine Verbesserung des *ee*-Wertes festgestellt werden. Auch wurde versucht, den Komplex *in-situ* zu generieren. Bei einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:1 wurde ebenfalls ein vollständiger Umsatz beobachtet, jedoch wurde ein racemisches Produkt erhalten. Womit dieses Ergebnis zu erklären ist, konnte nicht ermittelt werden. Bei einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:2, welches in der Literatur oft beschrieben ist, konnte schließlich nur ein geringfügiger Umsatz beobachtet werden. Hierbei könnte unter Umständen das Allylfragment vom Palladium verdrängt worden sein. Der entsprechende Dichloropalladiumkomplex zeigte schließlich keinen Umsatz. Nach Methode 2 konnte ebenfalls vollständiger Umsatz erzielt werden, allerdings lag der *ee*-Wert nur bei 20 %. Dies könnte zum einen durch die Veränderung des Lösungsmittels und der Base zu erklären sein. Eine andere Möglichkeit könnte sein, dass die Lage des Gleichgewichtes der Siebenringisomere durch das veränderte Lösungsmittel ebenfalls verändert wurde, wie dies beim Dichloropalladiumkomplex der Fall war. Auch bei der Verwendung von SbF_6^- als Gegenion war ein Rückgang des *ee*-Wertes zu beobachten. Möglicherweise könnte hier das Chlorid zu einer Erhöhung der Enantioselektivität beitragen. Um den Einfluss des Substituenten am Pyrazolstickstoffatom zu untersuchen, wurde auch der Ligand mit der *N*-Benzylgruppe getestet. Nach Methode 1 konnte zwar ein vollständiger Umsatz erzielt werden, der *ee*-Wert lag jedoch nur bei 22 %. Die Erhöhung des sterischen Anspruchs des Liganden führte in diesem Fall nicht zu einer Verbesserung der Enantioselektivität, wie dies bei den Phox-Liganden beobachtet wurde^[17]. Durch die Wechselwirkung des Substituenten mit dem Phenylring des Substrats kommt es möglicherweise zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen den beiden Isomeren. Nach Methode 2 wurde lediglich ein Umsatz von weniger als 10 % beobachtet.

Die Ausbeuten wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, unter Verwendung der Methylgruppen des Produktes und der Methylgruppe des Acetats, ermittelt. Im ersten Fall wurde zur Kontrolle auch die Isolierte Ausbeute des gereinigten Produktes bestimmt. Die *ee*-Werte wurden nach säulenchromatischer Reinigung durch Zugabe des chiralen Shiftreagenzes $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden die Integrale der Methylgruppen herangezogen (Abb. 199).

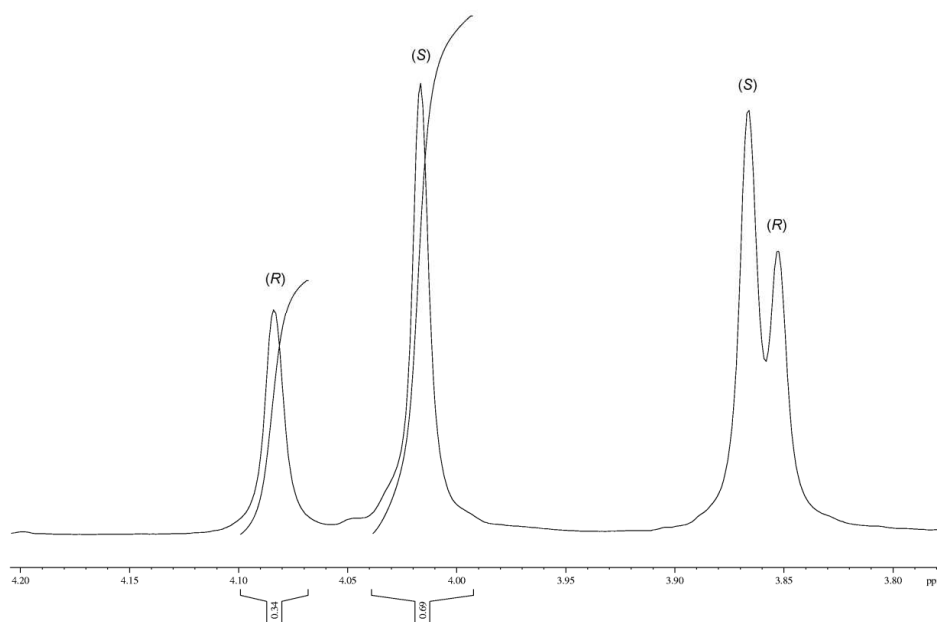


Abbildung 199. ^1H -NMR-Spektrum von **101** nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$.

Die Palladiumallylkomplexe mit den Liganden **33-36** und **47** wurden ebenfalls getestet, hier wurde jedoch Hexafluorophosphat als Gegenion verwendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind Tabelle 24 zu entnehmen.

Ligand	Methode	Zusatz	Ausbeute / %	ee / %
33	1	-	> 98	< 5
33	1	Bu_4NCl	65	< 5
33	1	Bu_4NF	> 98	< 5
33	1	NaBARF	> 98	< 5
33	1	Cl^-	Spuren	-
33	2	-	> 98	< 5
34	1		> 98	< 5
35	1		> 98	< 5
36	1		90	< 5
47	1		> 98	< 5

Methode 1: THF, 0.67 mmol Substrat, 1.34 mmol Malonat, 1.34 mmol NaH, 1 mol% Katalysator, RT, 16 h. Methode 2) CH_2Cl_2 , 0.67 mmol Substrat, 1.34 mmol Malonat, 1.34 mmol BSA, 10 mg KOAc, 1 mol% Katalysator, RT, 16 h.

Tabelle 24 Vergleich der Katalyseergebnisse.

Für alle getesteten Verbindungen, mit Ausnahme des Liganden mit der *tert*-Butylgruppe am Pyrazolstickstoffatom konnte ein vollständiger Umsatz verzeichnet werden. Hier sank der Umsatz auf 90 %, da das Metallzentrum offensichtlich zu stark abgeschirmt ist. Da, wie zuvor erläutert, der Angriff des Nucleophils *trans* zum Phosphor erfolgt, kann der Substituent diesen Prozess behindern. Bei allen Verbindungen konnte im Rahmen der Messungengenauigkeit kein *ee*-Wert beobachtet werden. Wie bereits bei der Diskussion der Kristallstrukturen der Allylkomplexe beschrieben, liegt der Substituent am Pyrazol nahezu in einer Ebene mit dem Metall und den Liganden. Somit tritt mit keinem der beiden möglichen Isomere eine signifikant größere Wechselwirkung auf, womit ein Verhältnis von 1:1 zu erwarten ist, was in den NMR-Spektren mit dem unsubstituierten Allylfragment auch beobachtet wurde. Da auch das Binaphthylrückgrat keine deutliche sterische Wechselwirkung verursacht^[62,63], sollte sich das Isomerenverhältnis auch in diesem Fall nicht wesentlich verschieben. Auch der Zusatz von Cl⁻, F⁻ und NaBARF führte zu keiner Verbesserung der Enantioselektivität, beim Chlorid war sogar ein Rückgang der Ausbeute zu beobachten. Bei Verwendung des Komplexes mit Chlorid als Gegenion war schließlich kein Umsatz mehr zu beobachten. Auch der Phosphonitkomplex zeigte keine Enantioselektivität.

3.3.2 Hydrierung von Alkenen

Eine weitere wichtige Anwendung von *P,N*-Liganden ist die asymmetrische Hydrierung von Alkenen. Hierbei finden Rhodium-, Iridium- und Rutheniumkomplexe Anwendung. Substrate sind meist funktionalisierte Olefine wie Itaconsäure, Methylmaleinsäure oder Itaconsäuredimethylester. Aber auch Enamide wie α -Acetamidozimtsäure, 2-Acetamidoacrylsäure oder 2-Acetamidoacrylsäuremethylester, also Dehydroaminosäurederivate, können als Substrate verwendet werden^[88]. Unfunktionalisierte Olefine wie 1,2-Dimethylstyrol sind hingegen schwerer zu hydrieren, hier finden v.a. Iridium-Komplexe als Katalysatoren Anwendung^[19,89,226-230]. Rhodium-Komplexe katalysieren die Hydrierung oft schon bei Raumtemperatur und 1 bar Wasserstoffdruck, während bei Ruthenium- und Iridium-Verbindungen meist erhöhte Temperaturen und Drücke benötigt werden. Da in der vorliegenden Arbeit nur Rhodium-Komplexe auf ihre katalytische Aktivität getestet wurden wird die Diskussion auf diese Verbindungsklasse beschränkt. Ein Mechanismus der enantioselektiven Hydrierung wurde von Halpern vorgeschlagen (Abb. 200)^[230].

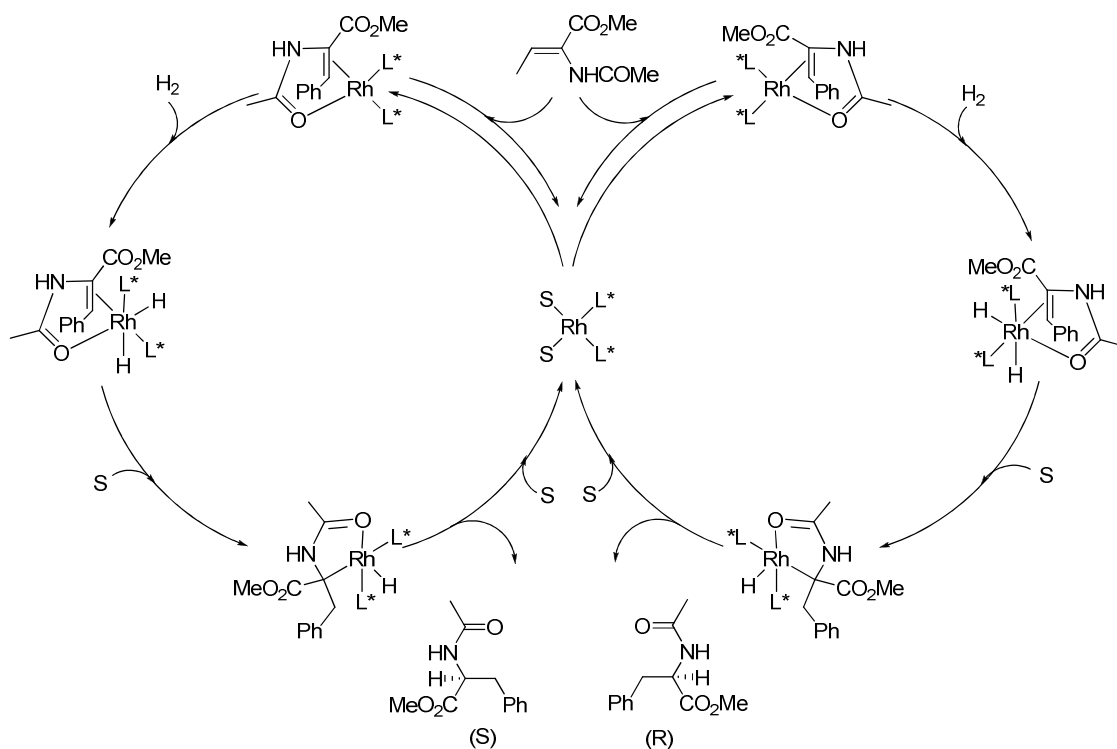


Abbildung 200. Katalysezyklus der Asymmetrischen Hydrierung nach Halpern.

Aus dem Präkatalysator wird zunächst ein Solvenskomplex gebildet. Das Substrat koordiniert anschließend unter Verdrängung des Lösungsmittels. Hierbei wird auch deutlich, weshalb funktionalisierte Olefine benötigt werden, da der polare Rest als Ankergruppe dient. Im folgenden Schritt wird der Wasserstoff unter Ausbildung eines oktaedrischen Rhodium(III)-Komplexes oxidativ addiert. Durch Insertion des Alkens in die Rh-H-Bindung bildet sich aus dem π -Komplex ein σ -Komplex, aus welchem im letzten Schritt das Produkt reaktiv eliminiert wird. Dabei erfolgt die Rückbildung des Ausgangskomplexes. Wie aus der Abbildung ersichtlich, können sich aufgrund des chiralen Liganden zwei diastereomere Komplexe ausbilden, welche jeweils eines der beiden Enantiomere des Produktes bilden. Da es sich um diastereomere Komplexe handelt, liegen diese meist nicht in gleichen Mengen vor. Oft ist ein Diastereomer stark bevorzugt. Jedoch wird oft beobachtet, dass das Hauptisomer nicht zum Hauptprodukt führt^[231]. Die beiden Diastereomere können durch inter- sowie intramolekulare Umwandlung ineinander überführt werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist jedoch die irreversible oxidative Addition des Wasserstoffs. Nach dem Curtin-Hammett-Prinzip kann die oxidative Addition beim bevorzugt gebildeten Isomer langsamer erfolgen als beim Nebenisomer, da die Aktivierungsenergie höher ist. Ein alternativer Mechanismus wurde von Imamoto postuliert^[13]. Hierbei erfolgt zuerst die

oxidative Addition und anschließend die Substratbindung (Abb. 201), daher wurde dieser Mechanismus schon zuvor bei hohen Drücken in Betracht gezogen.

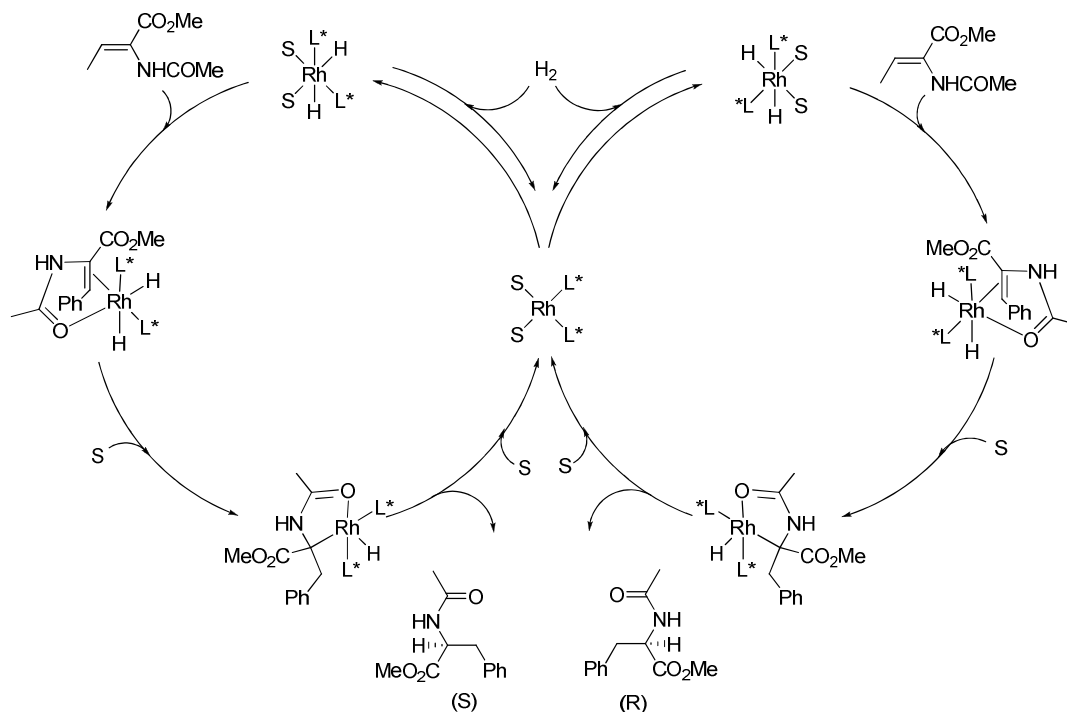


Abbildung 201. Katalysezyklus der Asymmetrischen Hydrierung nach Imamoto

Die Hydrierung von Itaconsäuredimethylester (Abb. 202) wurde bei einem bar Wasserstoffdruck mit einer Wasserstoffbürette durchgeführt. Die Reaktionszeit betrug 60 Stunden, als Substrat wurde Itaconsäuredimethylester verwendet. Die Katalyseexperimente sind in Tabelle 25 zusammengestellt.

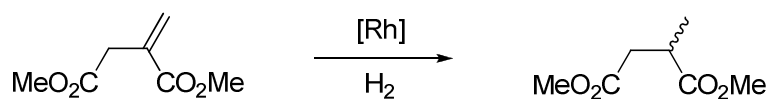


Abbildung 202. Hydrierung von Itaconsäuredimethylester.

Komplex	LM	Ausbeute / %	ee / %
[Rh30COD] ⁺	MeOH	> 95	< 5
63	MeOH	17	n.b.
63	CH ₂ Cl ₂	> 95	< 5
64	CH ₂ Cl ₂	Spuren	n.b.

158 mg (1.0 mmol) Itaconsäuredimethylester,
1 bar H₂, 1 mol% Katalysator, RT, 60 h.

Tabelle 25 Vergleich der Katalyseergebnisse.

Die Ergebnisse zeigen, dass die beiden getesteten Rhodium(I)-COD-Komplexe aktive Hydrierkatalysatoren darstellen. Die geringe Aktivität bei der Hydrierung mit Verbindung **63** in Methanol ist vermutlich auf die Zersetzung des Komplexes zurückzuführen. Wie bereits zuvor diskutiert, kommt es zur Bildung des Komplexes mit zwei Ligandmolekülen. Wie das letzte Katalyseexperiment belegt, zeigt dieser keine katalytische Aktivität. Der Enantiomerenüberschuss wurde wieder mit Hilfe des Shiftreagenzes Eu(hfc)₃ bestimmt. In beiden Fällen war jedoch kein Enantiomerenüberschuss zu detektieren. Auch bei der Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel entstand nur das racemische Produkt. In der Literatur wurde beobachtet, dass ein Lösungsmittelwechsel von Methanol zu Dichlormethan zu einer drastischen Erhöhung des ee-Wertes führte^[229].

3.3.3 Hydrierung von Ketonen

Eine weitere wichtige Anwendung von *P,N*-Liganden ist die Ruthenium-katalysierte Hydrierung von Carbonylverbindungen, meist Ketonen^[9]. Bei der enantioselektiven Variante werden prochirale Ketone wie Acetophenon verwendet. Hierzu haben sich zwei Methoden etabliert, die Direkthydrierung mit molekularem Wasserstoff und die Transferhydrierung, welche 2-Propanol oder Ameisensäure/Triethylamin als Wasserstoffquelle verwendet.

Bei der Direkthydrierung wird das Keton mit Wasserstoff umgesetzt. Hierzu werden meist erhöhte Drücke und teilweise auch erhöhte Temperaturen benötigt. Als Lösungsmittel werden oft 2-Propanol oder andere Alkohole verwendet. Weiterhin ist der Zusatz katalytischer

Mengen einer Base nötig. Mit *P,N*-Liganden finden oft Rutheniumkomplexe des folgenden Typs Verwendung:

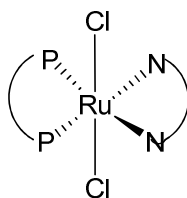


Abbildung 203. Häufig verwendete Rutheniumkatalysatoren.

Der Mechanismus ist in Abbildung 204 dargestellt^[232].

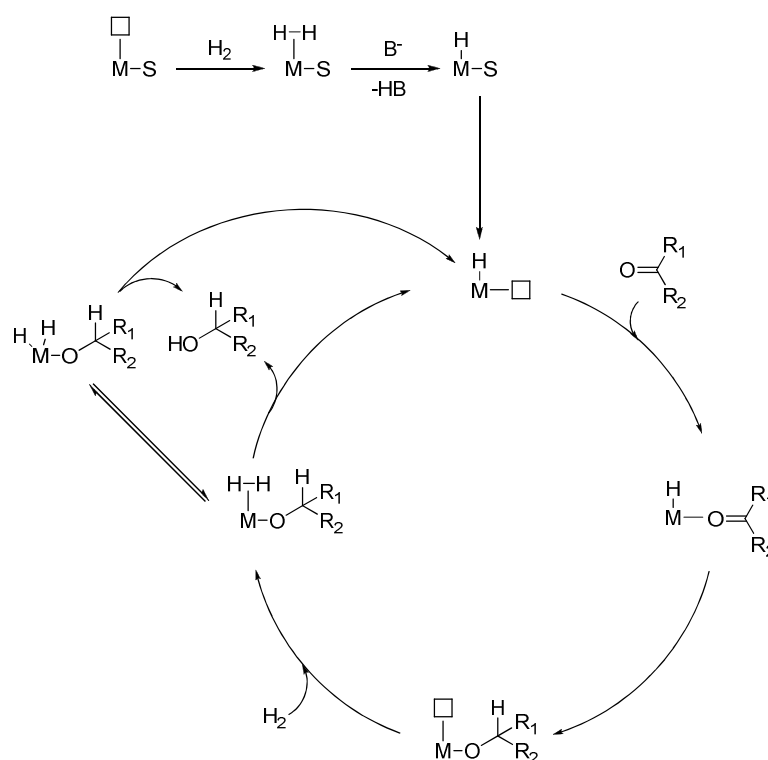


Abbildung 204. Katalysezyklus der rutheniumkatalysierten Hydrierung von Ketonen.

Aus dem Präkatalysator wird zunächst ein Hydridokomplex mit einer freien Koordinationsstelle gebildet. Über diese wird das Keton gebunden und in einem [2+2] Mechanismus reduziert. Der erhaltene Alkoxykomplex bindet wiederum Wasserstoff. Unter Abspaltung des Alkohols wird der Ausgangskomplex zurückgebildet. Prochirale Ketone besitzen zwei diastereotope Seiten. Abhängig von welcher Seite die Hydridübertragung erfolgt wird das entsprechende Enantiomer des Alkohols gebildet, wodurch auch die Enantioselektivität erklärt wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Hydrierung von Acetophenon mit

verschiedenen Ruthenium-Komplexen untersucht. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Komplex	t / h	p / bar	T / °C	Ausbeute / %	ee / %
49	16	60	RT	0	-
56	16	60	RT	7	n.b.
58	16	60	RT	0	-
58	16	20	70	4	n.b.

350 μ l (3.0 mmol) Acetophenon, 10 mg KO^tBu, 20 ml 2-Propanol, 0.2 mol% Katalysator.

Tabelle 26 Vergleich der Katayseergebnisse.

Die Ergebnisse zeigen, dass die getesteten Komplexe keine oder nur eine geringfügige katalytische Aktivität aufweisen.

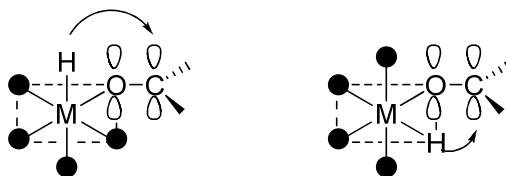


Abbildung 205. „inner-sphere“-Mechanismus.

In der Literatur werden meist Ethylendiaminfragmente als Stickstoffliganden eingesetzt, welche acide Protonen am Stickstoff aufweisen. Nach dem Noyori-Mechanismus sollten solche Komplexe eine höhere katalytische Aktivität aufweisen, da ein konzertierter Mechanismus vorliegt^[233]. Dabei kann sowohl eine „inner sphere-Reaktion“ vorliegen (Abb. 205), bei welchem das Keton am Metallzentrum koordiniert, als auch eine „outer-sphere-Reaktion“, bei welcher sich das Keton außerhalb der Koordinationssphäre befindet (Abb. 206). Im vorliegenden Fall ist kein acides Proton am Pyrazol vorhanden, wodurch die geringe Aktivität zu erklären ist.

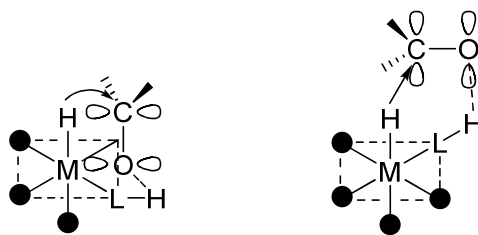


Abbildung 206. „outer-sphere“-Mechanismus.

Eine weitere Möglichkeit zur Reduktion von Ketonen zu den entsprechenden Alkoholen stellt die Transferhydrierung dar. Hierbei dient Isopropanol als Wasserstoffquelle, welches gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert. Es müssen auch katalytische Mengen einer Starken Base, meist KO^tBu , zugesetzt werden. Für diese Reaktion werden ebenfalls Rutheniumkomplexe eingesetzt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist in der folgenden Abbildung dargestellt^[234].

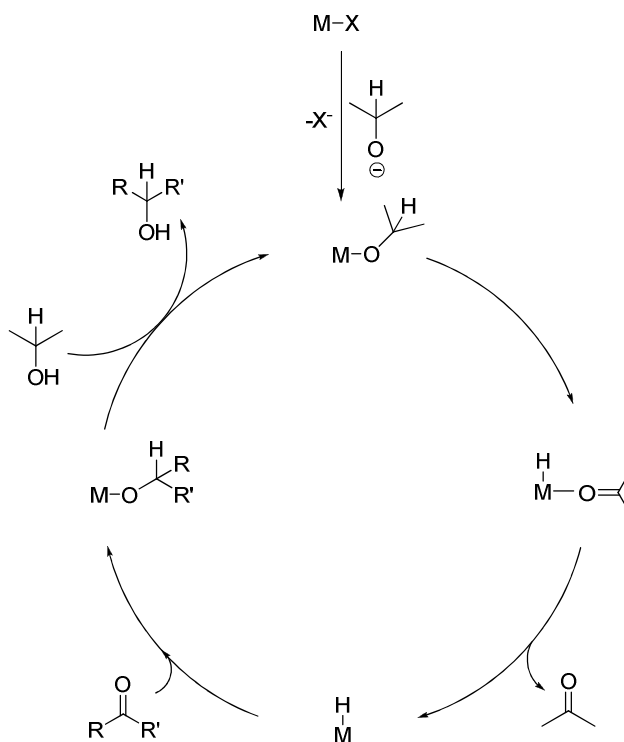


Abbildung 207. Katalysezyklus der Transferhydrierung.

Zunächst wird ein Halogenidligand am Ruthenium gegen ein Isopropanolat substituiert. Dieser Schritt verdeutlicht auch die Notwendigkeit der eingesetzten Base, zur Erhöhung der Konzentration des Alkoholats. Im nächsten Schritt wird ein Hydrid von der Isopropylgruppe auf das Metallzentrum übertragen und das erhaltene Aceton abgespalten. An der auf diese Weise erhaltene freie Koordinationsstelle wird nun das zu reduzierende Keton gebunden und das Hydrid auf das Carbonylkohlenstoffatom übertragen. Das entstandene Alkoholat wird gegen ein Isopropanolat substituiert.

In Tabelle 27 sind die durchgeführten Katalyseexperimente zusammengefasst

Komplex	t / h	T / °C	Ausbeute / %	ee / %
49	6	85	76	< 5
49^a	1	85	63	n.b.
49^a	2.5	85	98	< 5
80	1	85	26	n.b.
	2	85	51	n.b.
	4	85	84	n.b.
	6	85	94	< 5
56	2	85	50	n.b.
	4	85	81	n.b.
	6	85	96	< 5
	24	50	11	< 5
	24	RT	0	< 5

350 μ l (3.0 mmol) Acetophenon, 10 mg KO^tBu, 20 ml 2-Propanol,
0.2 mol% Katalysator. a) 2 mol% Katalysator .

Tabelle 27 Vergleich der Katalyseergebnisse.

Die Ergebnisse zeigen, dass alle getesteten Verbindungen katalytische Aktivität besitzen. Der ungeladene Cymol-Komplex besitzt die geringste Aktivität. Bei einer Katalysatormenge von 0.2 mol% ist hier nach acht Stunden lediglich ein Umsatz von 76 % zu beobachten. Der *ee*-Wert wurde durch derivatisierung mit einem chiralen Chlorphosphit NMR-spektroskopisch bestimmt (Abb. 208) ^[235].

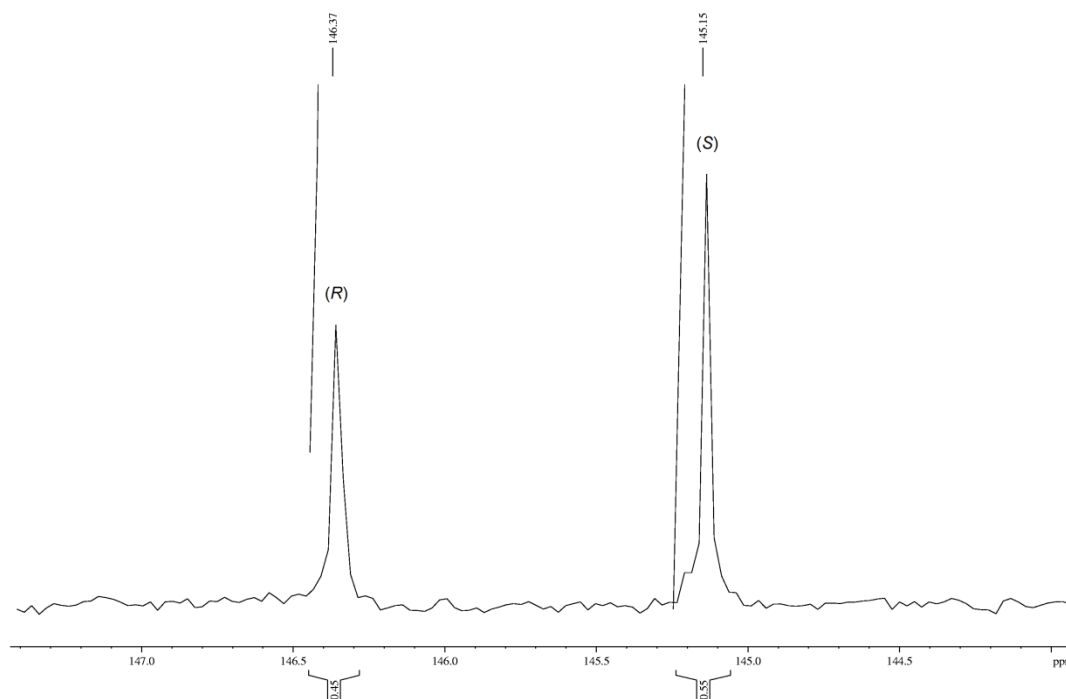


Abbildung 208. ^{31}P -NMR-Spektrum von 1-Phenylethanol nach Zugabe des chiralen Chlorphosphits.

Bei Verwendung von 2 mol% Katalysator beobachtet man bereits nach 2.5 Stunden einen nahezu vollständigen Umsatz.

Der geladene Cymol-Komplex und der PMe_3 -Komplex zeigen unter Berücksichtigung des Messfehlers identische Ergebnisse. So wird bei beiden Verbindungen nach zwei Stunden 50 % Umsatz beobachtet und nach sechs Stunden ein nahezu vollständiger Umsatz. Somit kommen beide Verbindungen zu einer TOF_{50} von 125. Diese Ergebnisse liegen in der Größenordnung anderer im Arbeitskreis dargestellter Verbindungen. Bei 50°C ist nach 24 Stunden lediglich ein Umsatz von 11 % zu beobachten und bei Raumtemperatur kann nach der selben Zeit kein Umsatz detektiert werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die katalytische Aktivität der hergestellten Verbindungen lediglich gering ist. Hierfür können die gleichen Gründe angeführt werden, welche bereits bei der Direkthydrierung diskutiert wurden. Da kein acides Proton im Liganden vorhanden ist kann die Reaktion nicht nach einem konzertierten Mechanismus verlaufen^[233].

3.3.4 Suzuki-Kupplung

Die palladiumkatalysierte Suzuki-Kupplung stellt eine häufig verwendete Reaktion dar. Dies ist nicht zuletzt an der Vergabe des Nobelpreises 2010 zu erkennen. Sie ist eine sehr gute Möglichkeit, Biaryle unter relativ milden Bedingungen, unter weitgehender Toleranz funktioneller Gruppen aus nichttoxischen Ausgangsverbindungen zu synthetisieren. Durch diese Eigenschaften ist die Reaktion auch hervorragend zur Darstellung von Pharmaka geeignet. Es können auf diese Weise auch chirale Moleküle dargestellt werden, so ist es möglich die atropisomeren Binaphthyl-derivate auf diese Weise zu koppeln. Der Katalysezyklus ist in Abbildung 209 erläutert^[236].

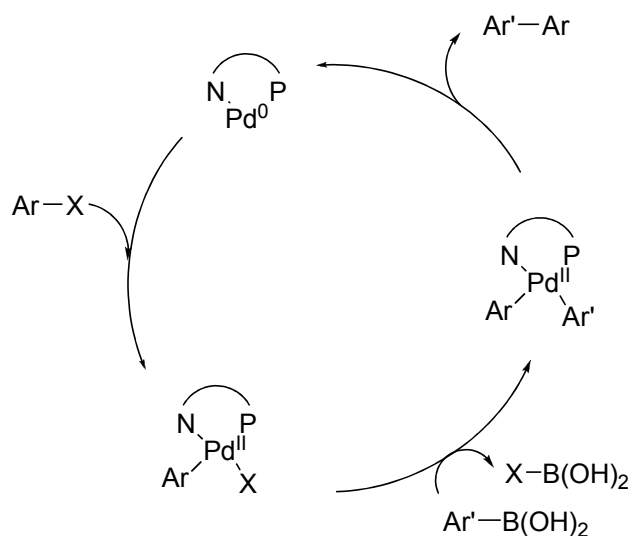


Abbildung 209. Katalysezyklus der Suzuki-Kupplung.

Aus dem Präkatalysator bildet sich zunächst ein Palladium(0)-Komplex, welcher das Arylhalogenid oder –triflat oxidativ addiert. Anschließend kommt es zur Transmetallierung unter Ausbildung eines Diarylkompleses. Durch reduktive Eliminierung bildet sich der Ausgangskomplex, unter Freisetzung des Biaryls, zurück.

Als Katalysator wurde der Dichloropalladium Komplex **48** verwendet, die Reaktion wurde im entsprechenden Lösungsmittel unter Rückfluss durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zu finden.

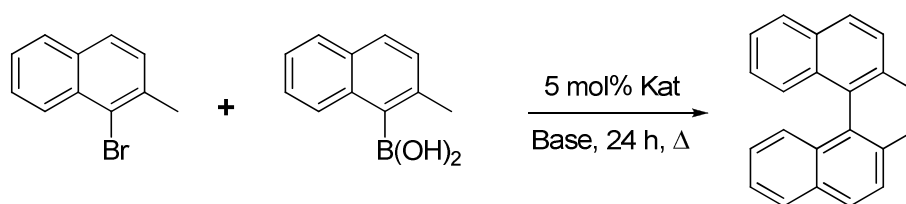


Abbildung 210. Durchgeführte Katalysereaktion.

Lösungsmittel	Base	Ausbeute
THF	Cs ₂ CO ₃	0
THF	CsF	0
Dioxan	Cs ₂ CO ₃	0
Dioxan	CsF	0
Dioxan	K ₃ PO ₄	0

Tabelle 28 Vergleich der Katalyseergebnisse.

Trotz Variation der eingesetzten Lösungsmittel und Basen konnte mit dem vorliegenden Komplex kein Produkt erhalten werden. Hierbei wird deutlich welche Anforderungen diese Reaktion an den Katalysator stellt. Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs, sowohl der eingesetzten Boronsäure als auch des Arylbromids, wird die Reaktion enorm erschwert. Es ist ein für Suzuki-Kupplungen wohl bekanntes Phänomen, dass bei steigendem sterischen Anspruch die Ausbeute zum Teil drastisch abnimmt^[77,237,238]. Dies ist vermutlich auch einer der Gründe, weshalb es erst im Jahre 2000 gelang ein Binaphthylderivat enantioselektiv zu kuppeln^[77]. Durch die beschriebenen Schwierigkeiten werden hohe Reaktionstemperaturen benötigt, welche sich wiederum negativ auf die Enantioselektivität auswirken.

4 Zusammenfassung und Ausblick

4.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit 2'-Hydroxyphenylpyrazolderivaten erfolgreich zwei enantiomerenreine *P,N*-Liganden mit Binaphtholrückgrat synthetisiert werden. Dabei wurde das Pyrazolstickstoffatom mit einem Methyl- bzw. Benzylrest substituiert. Beide Liganden konnten in guten Ausbeuten und Reinheit erhalten werden. Mit beiden Liganden konnten erfolgreich Übergangsmetallkomplexe dargestellt werden. Im Falle des Methylderivates konnten drei dieser Komplexe auch strukturell charakterisiert werden (Abb. 211).

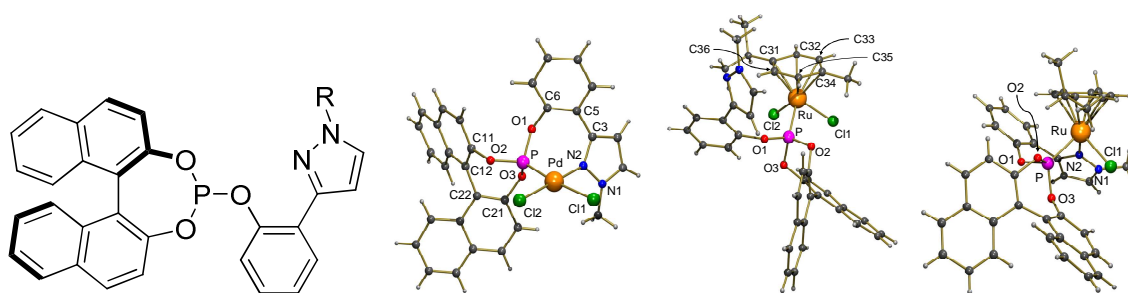


Abbildung 211. Komplexe mit Ligand **30**.

Dabei wurde Diastereomerenbildung aufgrund des siebengliedrigen Metallacyclus beobachtet. Im Falle des Dichloropalladiumkomplexes **48** wurden zwei Isomere beobachtet. Beim Rutheniumcymol-Komplex **49** bei welchem der Ligand einzähnig koordiniert, wurde erwartungsgemäß nur ein Isomer beobachtet. Bei zweizähliger Koordinationsweise bildeten sich hingegen vier Diastereomere, da aufgrund der Koordinationsumgebung das Metallzentrum nun ein Stereozentrum darstellt. Eines der Diastereomere konnte isoliert werden, da in diesem Fall die Isomerisierung nur langsam erfolgt. Im Falle des Palladiumkomplexes war dies nicht möglich.

Die hydroxymethylsubstituierten Liganden konnten in guten Ausbeuten mit verschiedenen Substituenten in Position 1 und 5 erhalten werden. In Position 5 konnten Methyl-, *n*-Butyl-, *tert*-Butyl- und Phenyl- eingeführt werden. Bei Verwendung anderer Methylketone sind hier auch weitere Derivate denkbar. Der Pyrazolstickstoff konnte mit Methyl-, Benzyl-, *tert*-Butyl- und Phenylgruppen substituiert werden. Durch Verwendung anderer Alkylhalogenide sollte

auch nahezu jeder andere Substituent zu verwirklichen sein. Im Falle des *tert*-Butyl- und Phenylrestes musste vom entsprechend substituierten Hydrazinderivat ausgegangen werden. Sofern die entsprechenden Hydrazine zugänglich sind sollte ebenfalls eine breite Variation der Reste möglich sein.

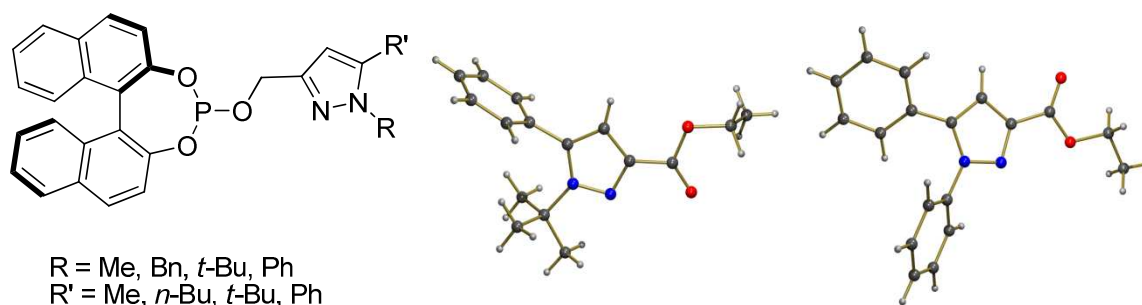


Abbildung 212. 3-Hydroxymethylpyrazolderivate und davon abgeleitete Phosphite.

Von vielen dieser Derivate wurden die entsprechenden Palladium(II)-Allyl-Komplexe dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert. Hierbei lag das Interesse vor allem auf der scheinbaren Rotation der Allylgruppe. Die beobachteten Spektren sind konsistent mit dem in der Literatur beschriebenen Umlagerungsmechanismus. Zwei dieser Komplexe konnten auch kristallographisch charakterisiert werden (Abb. 213).

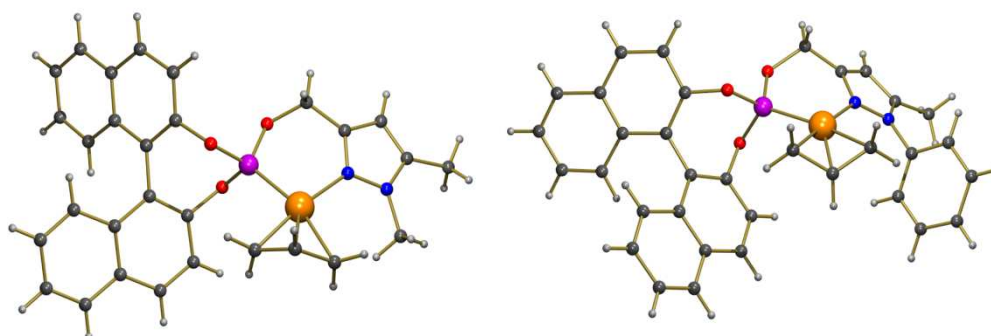


Abbildung 213. Erhaltene Palladium(II)allylkomplexe.

Mit dem dimethylsubstituierten Pyrazolliganden wurden weitere Übergangsmetallkomplexe mit Eisen, Rhodium und vor allem Ruthenium dargestellt. Der Eisen-Halbsandwichkomplex konnte NMR-spektroskopisch untersucht werden. Die Rhodiumverbindungen wurden ebenfalls mit NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Die Ruthenium-

verbindungen wurden auch mit NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie untersucht. Zwei Komplexe konnten zusätzlich kristallographisch charakterisiert werden (Abb. 214).



Abbildung 214. Erhaltene Ruthenium(II)-Komplexe.

Der Phosphonitliganden **47** konnte trotz intensiver Bemühungen nicht in ausreichender Reinheit dargestellt werden, da bei der Synthese zahlreiche Probleme auftraten. Mit dem erhaltenen Liganden konnten dennoch zwei Palladiumkomplexe in moderater bis guter Reinheit isoliert und spektroskopisch charakterisiert werden.

Die erhaltenen Komplexe wurden im Hinblick auf ihre katalytische Aktivität bei verschiedenen Reaktionen hin untersucht. Hierbei lag der Schwerpunkt auf der Trost-Tsuji-Reaktion, aber auch Suzuki-Kupplungen und Hydrierungen von Ketonen und Alkenen wurden durchgeführt. Die Palladium-Allyl-Komplexe zeigten alle sehr gute Aktivitäten bei der Umsetzung von Diphenylpropenylacetat mit Dimethylmalonat. Mit Ausnahme der Liganden **30** und **31** konnte jedoch keine Enantioselektivität beobachtet werden. Die ee-Werte waren bei diesen beiden Verbindungen mit 35 und 22 % jedoch ebenfalls nur moderat. Mit anderen Nucleophilen konnte kein Umsatz beobachtet werden. Bei den Hydrierungsreaktionen konnten moderate bis gute Reaktivitäten beobachtet werden, allerdings konnte hier keine Enantioselektivität erzielt werden.

Mit dem Pyrazolylalkohol **21** konnte zwar kein *P,N*-Ligand dargestellt werden, aber es konnte eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen synthetisiert werden. Dabei zeigte sich, dass diese Verbindung einen interessanten Liganden darstellt, welcher verschiedene Koordinationsmodi ermöglicht (Abb. 215). Durch das acide Proton des Alkohols sind zusätzlich intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen möglich. So konnten monomere, dimere und

polymere Metallkomplexe beobachtet werden. Die Verbindungen wurden im Hinblick auf ihre strukturellen, spektroskopischen und magnetischen Eigenschaften untersucht.

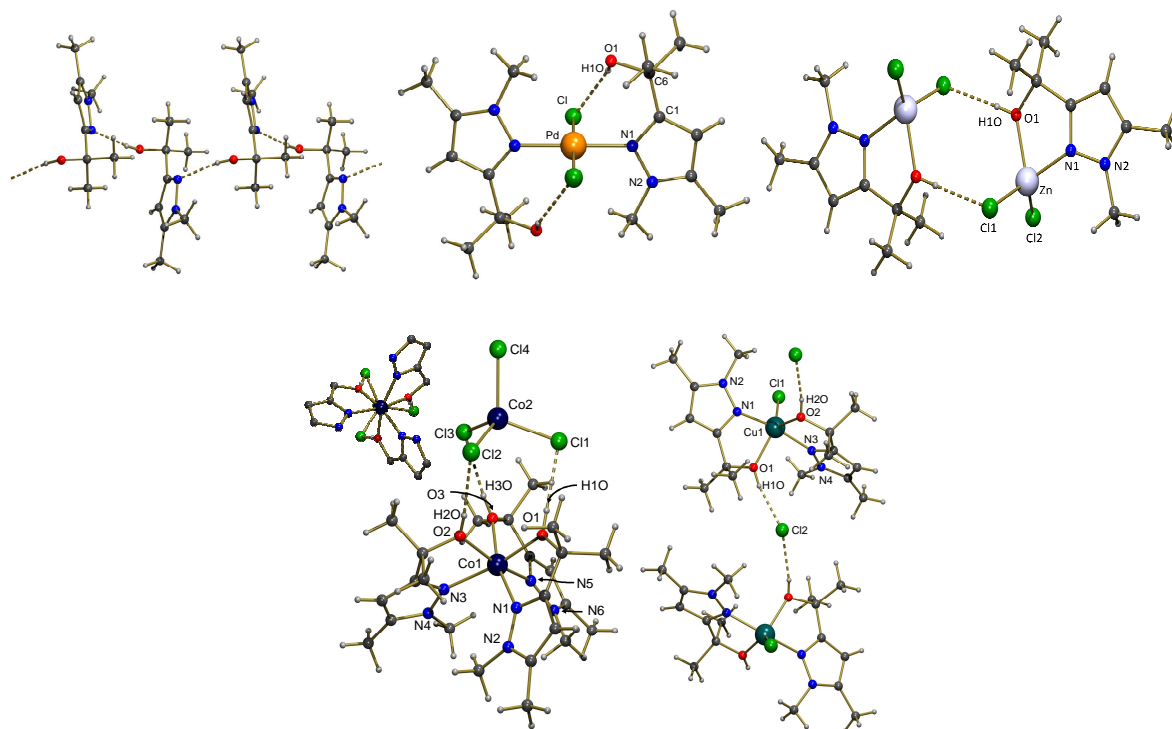


Abbildung 215. Erhaltene Komplexe mit Ligand **21**.

4.2 Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Synthesestrategien erarbeitet, welche Pyrazolylalkohole mit einer Vielzahl an Substituenten zugänglich machen. Diese erlauben den Zugang zu Phosphiten mit unterschiedlicher Ringgröße und unterschiedlichem sterischen Anspruch. Die erhaltenen Liganden wurden jedoch nur in wenigen Katalysereaktionen getestet. Dies ist zum einen mit dem zur Verfügung stehenden Zeitrahmen zu begründen, zum anderen stellte die Analytik der Enantiomerenreinheit eine große Herausforderung dar. Bei der Trost-Tsuji-Reaktion können weitere Substrate, sowohl symmetrische als auch unsymmetrisch substituierte, getestet werden. Weiterhin ist auch die Verwendung anderer Nucleophile möglich. Bei der Hydrierung der Ketone und Alkene stehen ebenfalls weitere Substrate zur Verfügung. Die Liganden bzw. Komplexe können auch auf ihre Aktivität in weiteren Übergangsmetallkatalysierten Reaktionen getestet werden. Als Beispiele sind hier die

Heck-Reaktion, die Hydroformylierung, die 1,4-Addition an Alkenone oder auch die eisenkatalysierte Hydrierung von Ketonen zu nennen.

Da das BINOL-Rückgrat, in Übereinstimmung mit neueren Literaturergebnissen, nur eine geringe chirale Induktion bewirkt^[62,63] und die verwendeten Pyrazole achiral sind, ist für dieses Ligandensystem für die getesteten katalysierten Reaktionen nur geringe Erfolgsaussichten zu erwarten. Weiterhin wäre daher eine Modifikation des Ligandensystems möglich. Hierbei sind mehr Veränderungen denkbar. Um den sterischen Anspruch des Binaphthylrückgrats zu erhöhen ist es möglich in den Positionen 3 und 3' Substituenten einzuführen^[239]. Auch die Verwendung anderer chiraler Diole, wie TADDOL, als Ligandrückgrat ist denkbar. Die folgende Abbildung zeigt einige Literaturbekannte Derivate.

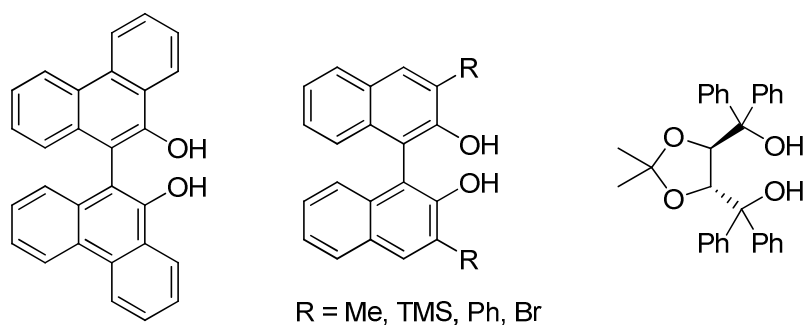


Abbildung 216. Mögliche alternativ Diole.

Ein weiteres Problem stellte die Planarität des Pyrazolsubstituenten dar. Daher scheint es aussichtsreich, ein chirales Pyrazolderivat zu verwenden, welches eine zusätzliche Stereoinformation in den Liganden einbringt. Allerdings ist an dieser Stelle anzumerken, dass nur wenige chirale Pyrazolderivate bekannt sind. Hierbei kann sich der chirale Substituent sowohl am Stickstoffatom befinden, als auch an einem der Kohlenstoffatome bzw. in Form eines ankondensierten Ringes^[239-242]. Die folgende Abbildung zeigt einige denkbare Pyrazolylalkohole.

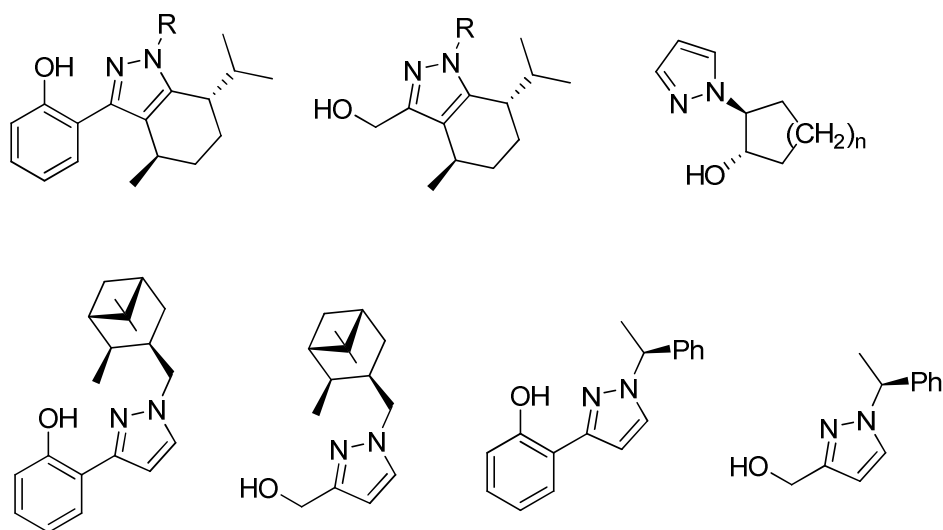


Abbildung 217. Mögliche chirale Pyrazolderivate.

Auch der Einsatz chiraler Pyrimidinderivate ist denkbar. Diese Verbindungen wurden im Arbeitskreis erfolgreich bei der Transferhydrierung und Suzuki-Kupplung mit achiralen Liganden eingesetzt.

Beim Einsatz chiraler Pyrazole wären auch achirale Diole denkbar, z.B. sterisch anspruchsvolle Biphenole. Die folgende Abbildung zeigt einige denkbare Verbindungen.

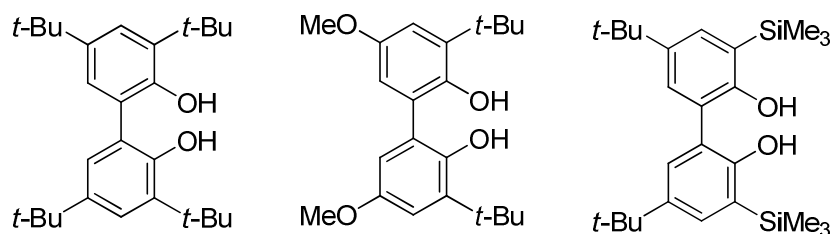


Abbildung 218. Denkbare sterisch anspruchsvolle Diole.

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte, Chemikalien und Arbeitstechniken

Alle Synthesen, die Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsausschluss erforderten, wurden unter einer Stickstoffatmosphäre mittels Septen- und Kanülentechnik durchgeführt. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether, Pentan, THF und Toluol wurden mittels einer Lösungsmitteltrockenanlage der Firma Braun vom Typ MB SPS getrocknet. Alle anderen Lösungsmittel und Chemikalien wurden nach Standardmethoden getrocknet. Alle anderen kommerziell erhältlichen Chemikalien (Chemikalienausgabe der TU KL, Acros, Aldrich, ABCR) wurden, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Aufreinigung eingesetzt.

Die NMR-Spektren wurden mit den Kernresonanzspektrometern DPX 200, DPX 400 und Avance 600 der Firma Bruker aufgenommen. Zur Auswertung der Spektren wurden die Programme Win NMR 1D (Version 6.0) sowie TOPSPIN 1.3 der Firma Bruker verwendet. Als interner Standard dienten bei den ^1H -NMR-Spektren die Resonanzsignale der Restprotonen des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels bzw. bei den ^{13}C -NMR-Spektren die Kohlenstoffresonanzen nach Gottlieb und Nudelman ^[243]. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren diente 85 % ige Phosphorsäure als externer Standard. Die Multiplizität der Signale wird durch folgende Abkürzungen wiedergegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quint = Quintett, br = breit, und m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten J sind in Hertz (Hz) angegeben.

Die IR-Spektren der Feststoffe wurden als KBr-Pressling im Bereich von $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ mit einem JASCO IR-Spektrometer Typ FT/IR-6100 vermessen und mittels des Programms „Spektra Manager 2, Version 2“ der Firma JASCO ausgewertet. Die Intensitäten charakteristischer Banden sind durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: (s) stark, (m) mittelstark, (w) schwach und (br) breit.

Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern mit dem Gerät Elementar Analyser 2400 CHN der Firma Perkin-Elmer bzw. einem vario Micro cube der Firma Elementar Analysetechnik / Hanau.

Die Einkristallstrukturanalysen wurden an einem Röntgen-Diffraktometer OXFORD DIFFRACTION durchgeführt. Zur Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 verwendet.

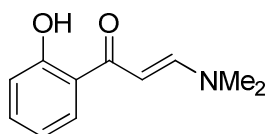
Die MALDI-TOF-Massenspektren wurden an einem Bruker MALDI-TOF-Massenspektrometer (Typ Bruker ultraflex TOF/TOF) vermessen, als Matrix diente 2-(4-Hydroxybenzyl)-benzoesäure.

Die Polarimetrie wurde an einem Krüss P 3001 RS Polarimeter durchgeführt.

GC/MS Messungen wurden an einem Gaschromatograph vom Typ Varian 3900 mit kombiniertem Massenspektrometer Varian Saturn 2100T durchgeführt.

5.2 Synthese der Liganden

5.2.1 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (1)



Ansatz: 4.8 ml (5.40 g, 40.0 mmol) 2`-Hydroxyacetophenon

5.4 ml (4.80 g, 40.0 mmol) DMFDMA

2`-Hydroxyacetophenon (4.8 ml, 5.40g, 40.0 mmol) und DMFDMA (5.4 ml, 4.80g, 40.0 mmol) wurden für drei Minuten unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der rotbraune kristalline Feststoff dreimal mit 50 ml Pentan gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

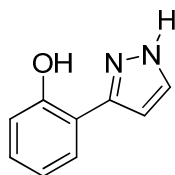
Ausbeute: $M(C_{11}H_{13}NO_2) = 191.23 \text{ g/mol}$

7.24 g (37.9 mmol, 95 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = \delta$ 13.95 (s, 1H, OH), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 12.2 \text{ Hz}$, =CHN(Me)₂), 7.66 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, H₃), 7.35 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, H₅), 6.93 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0 \text{ Hz}$, H₆), 6.81 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 8.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.0 \text{ Hz}$, H₄), 5.78 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 12.3 \text{ Hz}$, COCH), 3.18 (s, 3H, N(CH₃)₂), 2.96 (s, 3H, N(CH₃)₂).

5.2.2 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (2)



Ansatz: 7.24 g (37.9 mmol) 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **1**

10.0 ml (10.36 g, 207 mmol) Hydrazinhydrat

150 ml Ethanol

1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **1** (7.24 g, 37.9 mmol) wurden in 150 ml Ethanol gelöst und Hydrazinhydrat (10.0 ml, 10.36 g, 207 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt, wobei eine Farbänderung von dunkelrot nach gelb zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das erhaltene Öl im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand in Ethanol aufgenommen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und der erhaltene rote Feststoff im Vakuum getrocknet.

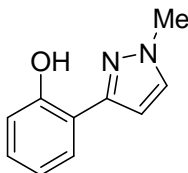
Ausbeute: $M(\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2\text{O}) = 160.17 \text{ g/mol}$

5.59 g (34.9 mmol, 92 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 10.30$ (br, 2H, OH+NH), 7.61 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, H₃), 7.59 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3 \text{ Hz}$, H_{5pz}), 7.23 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.5 \text{ Hz}$, H₅), 7.05 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2 \text{ Hz}$, H₆), 6.94 (dt, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.2 \text{ Hz}$, H₄), 7.70 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3 \text{ Hz}$, H_{4pz}).

5.2.3 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol (3)



Ansatz: 2.45 g (15.3 mmol) 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **2**

735 mg (30.6 mmol) Natriumhydrid

950 μ l (15.3 mmol) Methyliodid

90 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)-pyrazol **2** (2.45 g, 15.3 mmol) in 90 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (735 mg, 30.6 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyliodid (950 μ l, 15.3 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen. Der pH-Wert wurde mit Salzsäure und Natriumhydrogencarbonat auf 7 eingestellt und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als gelber Feststoff erhalten werden.

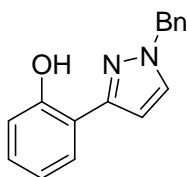
Ausbeute: M(C₁₀H₁₀N₂O) = 174.20 g/mol

2.39 g (13.7 mmol, 90 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 10.80$ (br, 1H), 7.56 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz), 7.39 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz), 7.18-7.23 (m, 1H), 7.02 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz), 6.88-6.93 (m, 1H), 6.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz), 3.94 (s, 3H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 155.9, 151.5, 131.1, 129.1, 126.3, 119.3, 117.1, 116.9, 102.3$ ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 39.1 (N-Me)

5.2.4 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol (4)

Ansatz: 2.50 g (15.6 mmol) 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **2**

750 mg (31.2 mmol) Natriumhydrid

1.86 ml (2.67 g, 15.6 mmol) Benzylbromid

100 + 20 ml THF

3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **2** (2.50 g, 15.6 mmol) wurden in 100 ml THF gelöst. Anschließend wurde unter Eisbadkühlung und kräftigem Rühren langsam NaH (750 mg, 31.2 mmol) zugegeben und die gelbe Lösung für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nun wurde Benzylbromid (1.86 ml, 2.67 g, 15.6 mmol) in 20 ml THF langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde über Nacht bei RT gerührt, wobei sich ein farbloser Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen. Der pH-Wert der Lösung wurde mit verdünnter HCl und

NaHCO₃ auf 7 eingestellt. Anschließend wurde dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden mit gesättigter NaCl Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Reinigung des Produktes erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂). Man erhält das Produkt als farblosen Feststoff.

Ausbeute: M(C₁₆H₁₄N₂O) = 250.30 g/mol

2.03 g (8.1 mmol, 52 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (600 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 11.05 (s, 1H, OH), 7.68 (dd, 1H, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, H₃), 7.43 (d, 1H, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, H_{5pz}), 7.37-7.43 (m, 3H, H_{Af}), 7.33 (dt, 1H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, ⁴J_{H,H} = 1.3 Hz, H_{Af}), 7.29 (d, 2H, ³J_{H,H} = 7.3 Hz, H_{Af}), 7.18 (d, 2H, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, H_{Af}), 7.03 (t, 2H, ³J_{H,H} = 7.6 Hz, H_{Af}), 6.71 (d, 2H, ³J_{H,H} = 2.3 Hz, H_{Af}), 5.30 (s, 2H, CH₂)

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 155.8, 151.4, 135.8, 130.4, 129.1, 128.8, 128.2, 127.6, 126.2, 119.3, 117.0, 116.7, 102.5, 55.8.

Elementaranalyse:

C₁₆H₁₄N₂O berechnet: C = 76.78 %, H = 5.64 %, N = 11.19 %

 gefunden: C = 76.80 %, H = 5.54 %, N = 11.14 %

Als Nebenprodukt wurde 3-(2-Benzyloxyphenyl)-1-benzyl-pyrazol **4a** als gelber Feststoff isoliert.

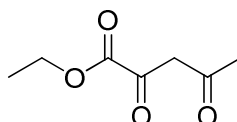
Ausbeute: $M(C_{23}H_{20}N_2O) = 340.42 \text{ g/mol}$

775 mg (2.3 mmol, 15 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.25$ (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6 \text{ Hz}$, H₃), 7.56 (pd, 2H), 7.46 (pt, 2H), 7.39-7.43 (m, 3H), 7.34-7.39 (m, 3H), 7.33 (pd, 2H), 7.16 (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2 \text{ Hz}$), 7.11 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2 \text{ Hz}$), 6.98 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3 \text{ Hz}$, H_{4pz}), 5.41 (s, 2H, NCH₂), 5.21 (s, 2H, OCH₂).

5.2.5 Ethyl-2,4-dioxopentanoat (5)



Ansatz: 13.00 g (565.5 mmol) Natrium

70.00 g (479.0 mmol) Diethyloxalat

36.0 ml (479.0 mmol) Aceton

1 l Ethanol

Natrium (13.00 g, 565.5 mmol) wurde in Ethanol (1 l) gelöst und ein Gemisch aus Diethyloxalat (70.00 g, 479.0 mmol) und Aceton (36.0 ml, 479.0 mmol) langsam zugetropft. Anschließend wurde die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag, welcher nach Entfernen des Lösungsmittels mit verdünnter Salzsäure

angesäuert und mit Dichlormethan (3 x 200 ml) extrahiert wurde. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 55 °C und 0.65 mbar destilliert. Das Produkt wurde in Form einer gelben Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: $M(C_7H_{10}O_4) = 158.15 \text{ g/mol}$

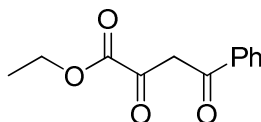
67.97 g (429.8 mmol, 90 %).

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 13.86 (br, 1H, OH), 6.29 (s, 1H, CH_2), 4.26 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 2.18 (s, 3H, CH_3), 1.28 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 200.1 (C=O), 167.1 (C=O), 162.1 (C=O), 102.1 (CH_2), 62.6 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 27.5 (CH_3), 14.0 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

5.2.6 Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat (6)



Ansatz: 9.20 g (400.0 mmol) Natrium

58.40 g (399.5 mmol) Diethyloxalat

48.00 g (399.5 mmol) Acetophenon

200 ml Ethanol

Natrium (9.20 g, 400.0 mmol) wurde in 200 ml Ethanol gelöst. Zur eisgekühlten Lösung wurde zunächst Acetophenon (48.00 g, 399.5 mmol) und anschließend Diethyloxalat (58.40 g, 399.6 mmol) zugegeben und kräftig gerührt. Nach kurzer Zeit bildet sich ein Feststoff, welcher über Nacht stehen gelassen wurde. Das erhaltene Natriumsalz wurde über eine Fritte filtriert und mehrmals mit Ether gewaschen. Anschließend wurde der Rückstand in Wasser aufgenommen und unter Eisbadkühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Danach wurde mit dreimal 200 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4) = 220.22 \text{ g/mol}$

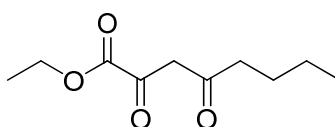
68.50 g (63.31 mmol, 78%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 15.30 (br, 1H), 7.99 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$), 7.66 – 7.42 (m, 1H), 7.08 (s, 1H), 4.40 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 1.41 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 190.8, 170.0, 162.3, 135.0, 133.9, 129.0, 128.0, 98.1, 62.7, 14.2

5.2.7 Ethyl-2,4-dioxooctanoat (7)



Ansatz: 2.42 g (105.3 mmol) Natrium

10.02 g (99.9 mmol) 2-Hexanon

14.60 g (99.9 mmol) Diethyloxalat

25 ml Ethanol

Zu einer siedenden Lösung von Natrium (2.42 g, 105.3 mmol) in 25 ml Ethanol wurde eine Mischung von 2-Hexanon (10.02 g, 99.9 mmol) und Diethyloxalat (14.60 g, 99.9 mmol) langsam über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die trübe Reaktionsmischung für weitere zwei Stunden refluxiert. Danach wurde die Mischung unter kräftigem Rühren auf 100 g Eis geschüttet und sofort 10 ml konzentrierte Schwefelsäure zugegeben. Anschließend wurden 100 ml Diethylether zugeben und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wurde mit zweimal 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das erhaltene braune Öl wurde im Vakuum getrocknet. Das Produkt konnte ohne Reinigung weiter umgesetzt werden.

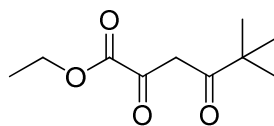
Ausbeute: $M(C_{10}H_{16}O_4) = 200.23$ g/mol

16.46 g (82.2 mmol, 82 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 14.44$ (br, 1H), 6.34 (s, 1H), 4.31 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 2.46 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 1.55-1.65 (m, 2H), 1.28 – 1.39 (m, 5H), 0.89 (t, 4H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

5.2.8 Ethyl-2,4-dioxo-5,5-dimethylhexanoat (8)



Ansatz: 9.20 g (400.0 mmol) Natrium

58.40 g (399.5 mmol) Diethyloxalat

40.00 g (399.4 mmol) Pinakolon

200 ml Ethanol

Zu einer eisgekühlten Lösung von Natrium (9.20 g, 400.0 mmol) in 200 ml Ethanol wurde zunächst Diethyloxalat (58.4 g, 399.6 mmol) und anschließend Pinakolon (40.00 g, 399.4 mmol) zugegeben und fünf Stunden bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand in 100 ml Wasser aufgenommen, mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Dichlormethan (3 x 200 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die erhaltene braune Flüssigkeit wurde im Vakuum bei 100 °C und 1 mbar destilliert.

Ausbeute: $M(C_{10}H_{16}O_4) = 200.23 \text{ g/mol}$

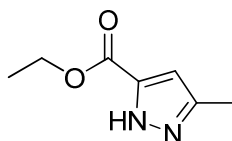
72.43 g (362.1 mmol, 91%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25 °C, CDCl_3): δ [ppm] = 14.76 (br, 1H, OH), 6.54 (s, 1H, CH), 4.36 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$) 1.38 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 1.21 (s, 9H, ^tBu).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 209.3, 167.7, 162.5, 98.0, 62.6, 41.8, 26.9, 14.2.

5.2.9 5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (9)



Ansatz: 11.50 g (72.7 mmol) Ethyl-2,4-dioxopentanoat **5**

3.6 ml (74.0 mmol) Hydrazinhydrat

25 + 10 ml Ethanol

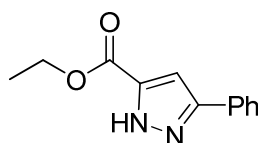
Zu Ethyl-2,4-dioxopentanoat **5** (11.50 g, 72.72 mmol) gelöst in 25 ml Ethanol wurde unter Eisbadkühlung Hydrazinhydrat (3.6 ml, 74.04 mmol) in 10 ml Ethanol zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in Ethanol gelöst, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand bis zur Trockne eingeengt.

Ausbeute: (C₇H₁₀N₂O₄) = 154.17 g/mol

9.76 g (63.31 mmol, 87%)

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): δ [ppm] = 6.53 (s, 1H, H_{4pz}), 4.33 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂), 2.33 (s, 3H, CH₃), 1.32 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 162.2 (C=O), 142.9, 141.9, 107.2 (C_{4pz}), 60.9 (CH₃-CH₂), 14.3 (CH₃-CH₂), 11.4 (CH₃).

5.2.10 5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (10)

Ansatz: 25.00 g (113.5 mmol) Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat **6**

6.0 ml (123.3 mmol) Hydrazinhydrat

50 + 20 ml Ethanol

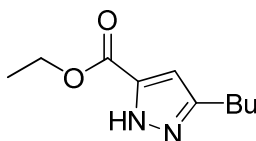
Zu Ethyl-2,4-dioxo-4-phenyl-butanoat **6** (25.00 g, 113.5 mmol) gelöst in 50 ml Ethanol wurde unter Eisbadkühlung Hydrazinhydrat (6.0 ml) in 20 ml Ethanol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in Ethanol gelöst, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: (C₁₂H₁₂N₂O₄) = 216.24 g/mol

23.37 g (108.1 mmol, 93%)

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.04 (br, 1H, NH), 7.60-7.80 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28-7.45 (m, 3H, H_{Ar}), 6.97 (s, 1H, H_{4pz}), 4.16 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂), 1.18 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂).

5.2.11 5(3)-Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (11)



Ansatz: 16.46 g (82.2 mmol) Ethyl-2,4-dioxooctanoat **7**

4.1 ml (84.2 mmol) Hydrazinhydrat

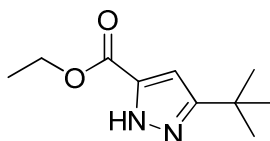
50 + 20 ml Ethanol

Zu Ethyl-2,4-dioxo-octanoat **7** (16.46 g, 82.2 mmol) gelöst in 50 ml Ethanol wurde unter Eisbadkühlung Hydrazinhydrat (4.1 ml, 84.2 mmol) in 20 ml Ethanol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in Ethanol gelöst, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: (C₁₀H₁₆N₂O₄) = 196.25 g/mol

14.86 g (75.7 mmol, 92%)

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 9.28 (br, 1H, NH), 6.55 (s, 1H), 4.32 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 2.65 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.7 Hz), 1.59 (m, 3H), 1.32 (m, 5H), 0.88 (t, 4H, ³J_{HH} = 7.3 Hz).

5.2.12 5(3)-tert-Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (12)

Ansatz: 25.00 g (124.9 mmol) Ethyl-2,4-dioxo-4-phenyl-butanoat **8**

6.6 ml (135.7 mmol) Hydrazinhydrat

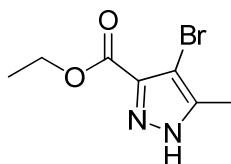
50 + 20 ml Ethanol

Zu Ethyl-2,4-dioxo-5,5-dimethyl-hexanoat **8** (25.00 g, 124.9 mmol) gelöst in 50 ml Ethanol wurde unter Eisbadkühlung Hydrazinhydrat (6.6 ml) in 20 ml Ethanol langsam zugetropft. Nach vollständiger Zugabe wurde für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende gelbe Feststoff in Ethanol gelöst, filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: (C₁₀H₁₆N₂O₄) = 196.25 g/mol

22.27 g (113.6 mmol, 91%),

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 13.04 (br, 1H, NH), 7.60-7.80 (m, 2H, H_{Ar}), 7.28-7.45 (m, 3H, H_{Ar}), 6.97 (s, 1H, H_{4pz}), 4.16 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂), 1.18 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH₃-CH₂).

5.2.13 4-Brom-5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester (13)

Ansatz: 6.00 g (38.9 mmol) 5-methyl-1(2)*H*-pyrazol-3-carbonsäureethylester **9**

1.0 ml (39.0 mmol) Brom

20 ml Eisessig

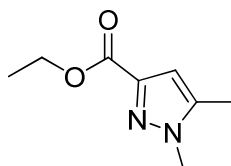
5-Methyl-1(2)*H*-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester **9** (6.00 g, 38.9 mmol) wurden in 20 ml Eisessig gelöst und auf 90° C erhitzt. Nun wurde in der Siedehitze Brom (1.0 ml, 39.0 mmol) in 5 ml Eisessig langsam zugetropft. Dabei war eine sofortige Entfärbung zu beobachten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und in 10 ml Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit Natriumcarbonat alkalisch gestellt und anschließend mit dreimal 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Fraktionen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene farblose Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: (C₇H₉BrN₂O₂) = 233.06 g/mol

4.89 g (21.0 mmol, 54%),

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 12.59 (br, 1H, NH), 4.38 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 2.31 (s, 3H), 1.35 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 160.7, 144.1 (br), 137.8 (br), 96.9, 61.5, 14.3, 10.9.

5.2.14 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester (14)

Ansatz: 2.80 g (18.2 mmol) 5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **9**

437 mg (18.2 mmol) Natriumhydrid

1.13 ml (18.2 mmol) Methyljodid

80 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 5(3)-Methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **9** (2.80g, 18.2 mmol) in 80 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (437 mg, 18.2 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.13 ml, 18.2 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als gelbes Öl erhalten werden.

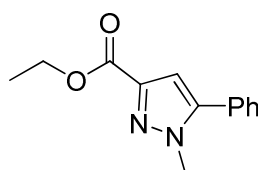
Ausbeute: M(C₈H₁₂N₂O₂) = 168.19 g/mol

2.70 g (16.1 mmol, 88 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 6.34 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.17 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz $\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 3.65 (s, 3H, N-CH_3), 2.10 (s, 3H, CH_3), 1.18 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}_3\text{-CH}_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 162.2 (C=O), 141.7 ($\text{C}_{3\text{pz}}$), 139.6 ($\text{C}_{5\text{pz}}$), 107.8 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 60.3 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 36.5 (N-CH_3), 14.0 ($\text{CH}_3\text{-CH}_2$), 10.7 (CH_3).

5.2.15 1-Methyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (15)

Ansatz: 4.51 g (20.9 mmol) 5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **10**

500 mg (20.9 mmol) Natriumhydrid

1.30 ml (21.0 mmol) Methyljodid

80 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 5(3)-Phenylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **10** (4.51 g (20.9 mmol) in 80 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (500 mg, 20.9 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.30 ml, 21.0 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und

der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als braunes Öl erhalten werden.

Ausbeute: $M(C_{13}H_{14}N_2O_2) = 230.26 \text{ g/mol}$

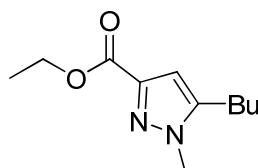
4.40 g (19.1 mmol, 91 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.50 - 7.35$ (m, 5H), 6.83 (s, 1H), 4.40 (q, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 3.93 (s, 3H), 1.39 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 162.5, 145.2, 142.8, 129.7, 129.1, 128.9, 128.9, 108.9, 61.0, 38.4, 14.5$.

5.2.16 5-Butyl-1-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (16)



Ansatz: 3.93 g (20.0 mmol) 5(3)-Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **11**

480 mg (20.0 mmol) Natriumhydrid

1.25 ml (20.0 mmol) Methyliodid

80 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 5(3)-Butylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **11** (3.93 g, 20.0mmol) in 80 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (480 mg, 20.0 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.25 ml, 20.0 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als braunes Öl erhalten werden.

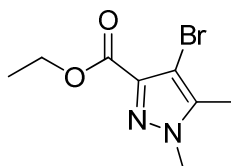
Ausbeute: $M(C_{11}H_{18}N_2O_2) = 210.27 \text{ g/mol}$

3.91 g (18.6 mmol, 93 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 6.52 \text{ (s, 1H)}, 4.33 \text{ (q, 2H, } ^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz)}, 3.80 \text{ (s, 3H)}, 2.54 \text{ (t, 2H, } ^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz)}, 1.48\text{--}1.67 \text{ (m, 3H)}, 1.25\text{--}1.43 \text{ (m, 5H)}, 0.90 \text{ (t, 4H, } ^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz)}$.

¹³C{¹H}-NMR (150,4 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 162.6, 144.8, 142.2, 107.2, 60.7, 36.9, 30.2, 25.2, 22.2, 14.4, 13.7$.

5.2.17 4-Brom-1,5-dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester (17)

Ansatz: 4.89 g (21.0 mmol) 4-Brom-5(3)-methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **13**

505 mg (21.0 mmol) Natriumhydrid

1.30 ml (21.0 mmol) Methyljodid

80 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 4-Brom-5(3)-methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **13** (4.89 g, 21.0 mmol) in 80 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (505 mg, 21.0 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.30 ml, 21.0 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte als gelbes Öl erhalten werden.

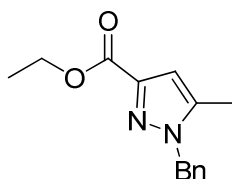
Ausbeute: (C₈H₁₁BrN₂O₂) = 247.09 g/mol

4.62 g (18.7 mmol, 89%),

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.37 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 3.86 (s, 3H), 2.27 (s, 3H), 1.37 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 161.3, 139.7, 139.2, 96.2, 61.1, 38.1, 14.4, 10.3$.

5.2.18 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester



Ansatz: 7.05 g (45.7 mmol) 5(3)-methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **9**

1.10 g (45.7 mmol) Natriumhydrid

5.5 ml (45.7 mmol) Benzylbromid

200 + 60 ml THF

Zu einer Lösung von 5(3)-methylpyrazol-3(5)-carbonsäureethylester **9** (7.05, 45.7 mmol) in 200 ml trockenem THF wurde langsam unter Rühren bei 0°C NaH (1.10 g, 45.7 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Benzylbromid (5.5 ml, 45.7 mmol) in 60 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen, und dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

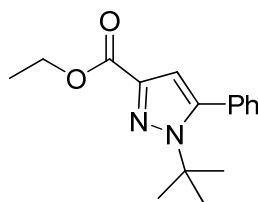
Ausbeute: $M(\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2) = 244.29 \text{ g/mol}$

10.18 g (41.6 mmol, 91 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.23\text{-}7.33$ (m, 3H), 7.09 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 6.60 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.37 (s, 2H), 4.39 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz), 2.16 (s, 3H), 1.39 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 162.7, 142.8, 140.1, 136.1, 128.9, 127.9, 126.9, 109.0, 60.8, 54.1, 14.5, 11.2$.

5.2.19 1-tert-Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (18)

Ansatz: 11.03 g (50.1 mmol) Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat **6**

6.25 g (50.2 mmol) *tert*-Butylhydrazinhydrochlorid

7.1 ml (51.0 mmol) Triethylamin

50 Ethanol

Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat **6** (11.04 g, 50.1 mmol) wurde in 50 ml Ethanol gelöst und *tert*-Butylhydrazin-Hydrochlorid (6.25 g, 50.2 mmol) und Triethylamin (7.1 ml, 51.0 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Nach Kristallisation aus Hexan konnte das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: $M(C_{18}H_{16}N_2O_2) = 292.93 \text{ g/mol}$

17.26 g (58.9 mmol, 85 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.35\text{-}7.43$ (m, 3H), 7.30-7.34 (m, 2H), 6.66 (s, 1H), 4.37 (q, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 1.48 (s, 9H), 1.36 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 162.9, 144.2, 140.6, 133.2, 130.6, 128.9, 128.0, 112.1, 62.8, 60.8, 31.1, 14.5$.

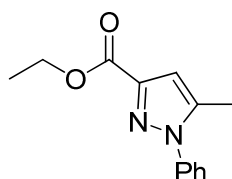
1-*tert*-Butyl-3-phenyl-pyrazol-5-carbonsäureethylester **18a**

Dieses Isomer konnte mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Hexan}$ 3:2) eines Teils des Rohproduktes in einer Ausbeute von 1 % erhalten werden.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.87 - 7.79$ (m, 2H), 7.46 – 7.28 (m, 3H), 7.20 (s, 1H), 4.36 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 1.78 (s, 9H), 1.41 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 160.6, 147.3, 134.2, 133.2, 128.7, 127.8, 125.6, 110.9, 63.0, 61.3, 29.7, 14.4$.

5.2.20 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (19)

Ansatz: 10.03 g (63.4 mmol) Ethyl-2,4-dioxopentanoat **5**

6.25 ml (63.5 mmol) Phenylhydrazin

50 Ethanol

Ethyl-2,4-dioxopentanoat **5** (10.03 g, 63.4 mmol) wurde in 50 ml Ethanol gelöst und Phenylhydrazin (6.25 ml, 63.5 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt zeigte ein Isomerenverhältnis von 70:30. Die Isomere wurden mittels Säulenchromatographie (SiO₂, Et₂O/Hexan 3:2) getrennt.

a) 1-Phenyl-5-methyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester

Ausbeute: M(C₁₃H₁₄N₂O₂) = 230.26 g/mol

8.61 g (37.4 mmol, 59 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.41-7.47(m, 5H), 6.72 (s, 1H), 4.39 (q, 2H, ³J_{HH} = 7.1 Hz), 2.31 (s, 3H), 1.38 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.1 Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 162.7, 144.0, 140.6, 139.3, 129.2, 128.7, 125.6, 109.3, 61.0, 14.5, 12.4$.

b) 1-Phenyl-3-methyl-pyrazol-5-carbonsäureethylester **19a**

Ausbeute: $M(\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2) = 230.26 \text{ g/mol}$

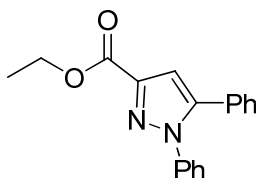
3.34 g (14.5 mmol, 23 %)

Charakterisierung:

^1H -NMR (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.36\text{-}7.45$ (m, 5H), 6.81 (s, 1H), 4.21 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 2.35 (s, 3H), 1.41 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 159.6, 149.3, 140.8, 134.3, 128.9, 128.8, 126.4, 112.5, 61.4, 14.4, 13.8$

5.2.21 1,5-Diphenylpyrazol-3-carbonsäureethylester (20)



Ansatz: 11.04 g (50.1 mmol) Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat **6**

4.95 ml (50.2 mmol) Phenylhydrazin

50 Ethanol

Ethyl-2,4-dioxo-4-phenylbutanoat **6** (11.04 g, 50.1 mmol) wurde in 50 ml Ethanol gelöst und Phenylhydrazin (4.95 ml, 50.2 mmol) zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt zeigte ein Isomerenverhältnis von 92:8. Nach Kristallisation aus Hexan konnte das gewünschte Produkt in Form eines farblosen Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: $M(C_{18}H_{16}N_2O_2) = 292.93 \text{ g/mol}$

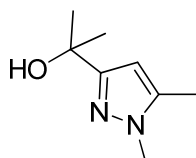
12.06 g (41.2 mmol, 82 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.27\text{-}7.37$ (m, 8H, H_{Ar}), 7.20-7.25 (m, 2H, H_{Ar}), 7.06 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.47 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$), 1.44 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 162.5, 144.7, 144.4, 139.6, 129.6, 129.0, 128.82, 128.78, 128.7, 128.4, 125.8, 110.0, 61.2, 14.5$.

5.2.22 2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol (**21**)



Ansatz: 2.70 g (16.1 mmol) 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester **14**

20 ml (60.0 mmol) MeMgCl -Lösung (3M in THF)

20 ml THF

Zu einer Lösung von 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester **14** (2.70 g, 16.1 mmol) in 20 mL trockenem THF wurde 20 mL eine 3 M Lösung von MeMgCl in THF gegeben. Die erhaltene Mischung wurde für 16 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Lösungsmittelfractionen wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Diese Prozedur wurde mit dem erhaltenen Rohprodukt wiederholt. Das Produkt wurde mittels Vakuumsublimation gereinigt.

Ausbeute: M(C₈H₁₄N₂O) = 154.21 g/mol

1.69 g (11.0 mmol, 68 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 5.83 (s, 1H, H_{4pz}), 3.60 (s, 3H, N-CH₃), 2.95 (br, 1H, OH), 2.12 (s, 3H, CH₃), 1.43 (s, 6H, C(OH)(CH₃)₂).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 158.1 (C-3), 139.0 (C-5), 101.1 (C-4), 69.1 (COH), 35.6 (N-CH₃), 30.4 (C-CH₃), 11.0 (C(CH₃)₂).

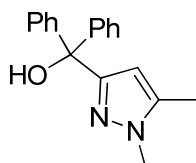
IR (KBr, cm⁻¹): 3353 (vs, OH), 2968 (vs), 2930(s), 1676 (s), 1551 (s), 1449 (s), 1424 (s), 1374 (vs), 1360 (vs), 1217 (vs), 1175 (vs), 1145 (vs), 1009 (m), 954 (vs), 856 (s), 827 (vs), 649 (vs), 632 (s), 595 (s). (CH₃CN, cm⁻¹): 3526 (vs, OH).

Elementaranalyse:

C₈H₁₄N₂O berechnet: C = 62.31 %, H = 9.15 %, N = 18.17 %

 gefunden: C = 62.16 %, H = 9.06 %, N = 17.97 %

5.2.23 1-Diphenyl-1-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methanol



Ansatz: 3.42 g (20.3 mmol) 1,5-Dimethyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester **14**

8.5 ml (81.2 mmol) Brombenzol

1.98 g (81.2 mmol) Magnesiumspäne

50 + 50 ml THF

Eine Lösung von Brombenzol (8.5 ml, 81.2 mmol) in 50 ml THF wurde langsam zu einer Suspension von Magnesium (1.98 g, 81.2 mmol) in 20 ml THF getropft, so dass die Lösung gerade siedet. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine Lösung von 1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester **14** (3.42 g, 20.3 mmol) in 50 ml THF langsam zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 50 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten Lösungsmittelfractionen wurden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Rohprodukt wurde aus Hexan/Ether (10:1) umkristallisiert.

Ausbeute: $M(\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}) = 278.35 \text{ g/mol}$

4.28 g (15.4 mmol, 76 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.43\text{--}7.39$ (m, 4H), 7.37 – 7.25 (m, 6H), 5.72 (s, 1H), 4.32 (br, 1H), 3.77 (s, 3H), 2.24 (s, 3H).

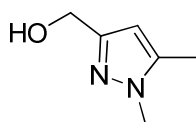
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 155.9, 146.9, 139.4, 127.8, 127.5, 127.1, 105.1, 78.3, 36.2, 11.3$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3512 (vs, OH), 3063 (m), 3023 (m), 2946 (m), 1596 (m), 1550 (s), 1490 (s), 1447 (s), 1427 (s), 1373 (s), 1320 (s), 1160 (vs), 1149 (vs), 1045 (s), 1014 (vs), 899 (m), 792 (s), 772 (vs), 757 (vs), 706 (vs), 698 (vs), 671 (m), 647 (s), 627 (s), 482 (m).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ berechnet: C = 77.67 %, H = 6.52 %, N = 10.06 %

 gefunden: C = 77.29 %, H = 6.39 %, N = 10.14 %

5.2.24 3-(Hydroxymethyl)-1,5-dimethylpyrazol (22)

Ansatz: 2.90 g (17.3 mmol) 1,3-Dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester **14**

735 mg (19.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

1,5-Dimethylpyrazol-3-carbonsäure-ethylester **14** (2.90 g, 17.3 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (735 mg, 19.4 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedet. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte in Form eines gelben Feststoffes erhalten werden.

Ausbeute: $M(C_6H_{10}N_2O) = 126.16 \text{ g/mol}$

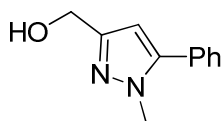
2.08 g (16.49 mmol, 96 %).

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 5.98 (s, 1H, H_{4pz}), 4.52 (s, 2H, CH₂), 4.30 (br, 1H, OH), 3.66 (s, 3H, N-CH₃), 2.19 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 151.6 (C_{5pz}), 139.8 (C_{3pz}), 104.3 (C_{4pz}), 58.6 (CH₂), 36.0 (N-CH₃), 11.5 (CH₃).

5.2.25 3-Hydroxymethyl-5-phenyl-1-methylpyrazol (23)



Ansatz: 4.40 g (19.1 mmol) 1-Methyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester **15**

725 mg (19.1 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

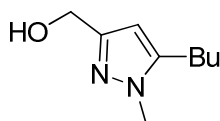
1-Methyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester **15** (4.40 g, 19.1 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (725 mg, 19.1 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedete. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: M(C₁₁H₁₂N₂O) = 188.23 g/mol

3.19 g (16.9 mmol, 89 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.50 – 7.32 (m, 5H, H_{Ph}), 6.30 (s, 1H, H_{4pz}), 4.69 (d, 2H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, CH₂), 3.82 (s, 1H, CH₃), 3.62 (t, 1H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, OH).

5.2.26 5-Butyl-3-hydroxymethyl-1-methylpyrazol (24)

Ansatz: 3.91 g (18.6 mmol) 5-Butyl-1-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester **16**

705 mg (18.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

5-Butyl-1-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester **16** (3.91 g, 18.6 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (705 mg, 18.6 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedet. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Das gewünschte Produkt konnte in Form eines braunen Öls erhalten werden.

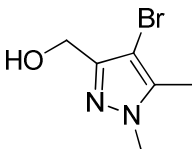
Ausbeute: M(C₉H₁₆N₂O) = 168.24 g/mol

2.72 g (16.2 mmol, 87 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 5.97 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.55 (s, 2H, CH_2), 3.68 (s, 3H, N-CH_3), 2.50 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 1.56 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 0.91 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 151.2, 144.4, 102.7, 58.8, 35.8, 30.6, 25.4, 22.4, 13.8.

5.2.27 4-Brom-3-(hydroxymethyl)-1,5-dimethylpyrazol (27)

Ansatz: 4.62 g (18.7 mmol) 4-Brom-1,5-dimethyl-pyrazol-3-carbonsäureethylester **17**

710 mg (18.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

4-Brom-1,5-dimethylpyrazol-3-carbonsäureethylester **17** (4.62 g, 18.7 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (710 mg, 18.7 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedete. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether

unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_6\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}) = 205.05 \text{ g/mol}$

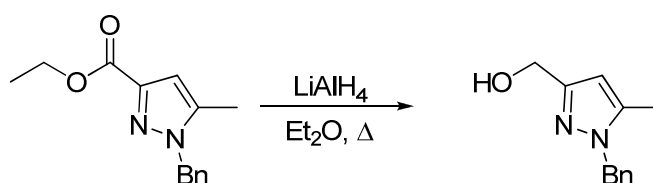
3.11 g (15.1 mmol, 81 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 4.63 \text{ (s, 2H)}$, 3.80 (s, 3H) , 3.78 (br, 1H) , 2.25 (s, 3H) .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 148.4, 92.7, 57.4, 37.2, 10.3$.

5.2.28 1-Benzyl-3-(hydroxymethyl)-5-methylpyrazol



Ansatz: 5.08 g (20.8 mmol) 1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester

790 mg (20.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

1-Benzyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester (5.08 g, 20.8 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (790 mg, 20.8 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedete. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

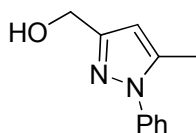
Ausbeute: M(C₁₂H₁₄N₂O) = 202.25 g/mol

3.83 g (18.9 mmol, 91 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.25-7.40 (m, 3H), 7.15 – 7.04 (m, 2H), 6.10 (s, 1H), 5.27 (s, 2H), 4.66 (s, 2H), 2.21 (s, 3H).

5.2.29 3-Hydroxymethyl-5-methyl-1-phenylpyrazol (25)



Ansatz: 8.61 g (37.4 mmol) 1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester **19**

1.42 g (37.4 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäureethylester **19** (8.61 g, 37.4 mmol) wurde in 100 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (1.42 g, 37.4 mmol) in 100 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedete. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 4 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 100 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: M(C₁₁H₁₂N₂O) = 188.23 g/mol

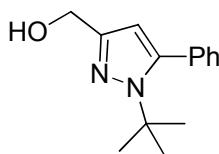
6.31 g (33.6 mmol, 90 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.61 – 7.30 (m, 5H), 6.18 (s, 1H), 4.66 (s, 2H), 3.01 (br, 1H), 2.30 (s, 3H).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 152.7, 140.0, 129.2, 127.8, 125.0, 105.5, 60.0, 12.5.

5.2.30 1-tert-Butyl-3-hydroxymethyl-5-phenyl-pyrazol (**26**)



Ansatz: 5.41 g (18.5 mmol) 1-*tert*-Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester **18**

703 mg (18.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid

50 + 50 ml Diethylether

1-*tert*-Butyl-5-phenylpyrazol-3-carbonsäureethylester **18** (5.41 g, 18.5 mmol) wurde in 50 ml Diethylether gelöst und zu einer Suspension aus Lithiumaluminiumhydrid (703 mg, 18.5 mmol) in 50 ml Diethylether zugetropft, so dass die Lösung gerade siedete. Anschließend wurde für eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde unter Eisbadkühlung 2 ml einer 15% NaOH Lösung zur Reaktionsmischung gegeben und gerührt, bis ein Farbwechsel des Niederschlags von grau nach farblos zu beobachten war. Das Lösungsmittel wurde abdekantiert und der Rückstand zweimal mit je 50 ml Diethylether unter Rühren extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

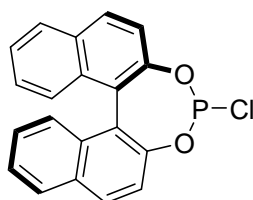
Ausbeute: M(C₁₄H₁₈N₂O) = 230.31 g/mol

3.96 g (17.2 mmol, 93 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.31-7.42 (m, 5H), 6.13 (s, 1H), 4.70 (s, 2H), 2.60 (s, 1H), 1.43 (s, 9H).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 148.9, 144.0, 134.3, 130.5, 128.5, 127.9, 107.7, 61.3, 59.3, 31.3.

5.2.31 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (29)

Ansatz: 573 mg (2.0 mmol) (*R*)-BINOL **28**

15 ml Phosphortrichlorid

Zu (*R*)-BINOL **28** (573 mg, 2.0 mmol) wurden 15 ml Phosphortrichlorid gegeben und die entstandene Suspension für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden drei Tropfen NMP zugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Der erhaltene Feststoff wurde mit 20 ml trockenem Diethylether versetzt und filtriert. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und der erhaltene farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

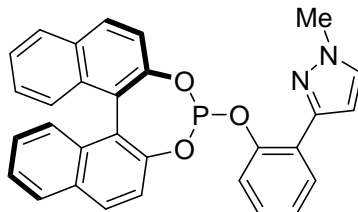
Ausbeute: $M(C_{20}H_{12}ClN_2OP) = 350.73 \text{ g/mol}$

695 mg (1.98 mmol, 99 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.99\text{-}8.05$ (m, 2H), 7.94-7.99 (m, 2H), 7.45-7.55 (m, 4H), 7.37-7.43 (m, 2H), 7.27-7.35 (m, 2H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (160 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 178.6$.

5.2.32 (4-(2-(1-Methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (30)

Ansatz: 330 mg (1.9 mmol) 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3**

700 mg (2.0 mmol) 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin

280 μ l (2.0 mmol) Triethylamin

20 + 20 ml THF

3-(2-Hydroxyphenyl)-1-methylpyrazol **3** (330 mg, 1.9 mmol) und Triethylamin (280 μ l, 2.0 mmol) wurden in 20 ml trockenem THF gelöst und für 10 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde bei 0°C langsam zu einer Lösung von 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin **29** (700 mg, 2.0 mmol) in 20 ml trockenem THF getropft. Die Mischung wurde für zwei Stunden bei 0°C und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit 10 ml THF gewaschen. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde mit 2 x 10 ml Acetonitril gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(C_{30}H_{21}N_2O_3P) = 488.47$ g/mol

650 mg (1.3 mmol, 70 %)

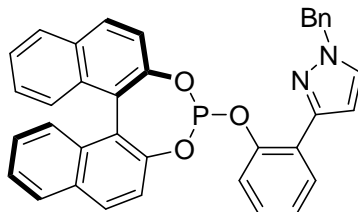
Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.85\text{-}8.08$ (m, 5H), 7.16-7.62 (m, 12H), 6.63 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$ Hz, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 3.99 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150,4 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 148.9$ (d, $^2J_{\text{P,C}} = 6.9$ Hz), 148.0 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 4.2$ Hz), 147.4 (s), 147.2 (s), 132.9 (s), 132.7 (s), 131.7 (s), 131.2 (s), 130.8 (s), 130.5 (s), 129.8 (s), 129.2 (s), 128.7 (s), 128.4 (s), 128.3 (s), 127.1 (s), 127.0 (s), 126.4 (s), 126.2 (s), 125.2 (s), 125.0 (s), 124.7 (s), 124.4 (d, $^2J_{\text{P,C}} = 5.6$ Hz), 122.9 (s), 121.82 (s), 121.77 (s), 120.8 (s), 120.7 (s), 107.3 (s, $\text{C}_{4\text{pz}}$), 39.0 (s, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (242 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 144.8$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3055 (m), 2932 (m), 1579 (m), 1462 (s), 1324 (m), 1227 (s), 1201 (vs), 1188 (s), 1071 (m), 953 (s), 886 (vs), 826 (vs), 768 (vs), 752 (vs), 697 (m), 555 (m).

5.2.33(4-(2-(1-Benzylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (31)

Ansatz: 476 mg (1.9 mmol) 3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol **4**

700 mg (2.0 mmol) 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin

280 μ l (2.0 mmol) Triethylamin

20 + 20 ml THF

3-(2-Hydroxyphenyl)-1-benzylpyrazol **4** (476 mg, 1.9 mmol) und Triethylamin (280 μ l (2.0 mmol) wurden in 20 ml trockenem THF gelöst und für 10 Minuten gerührt. Diese Lösung wurde bei 0°C langsam zu einer Lösung von 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin **29** (700 mg, 2.0 mmol) in 20 ml trockenem THF getropft. Die Mischung wurde für zwei Stunden bei 0°C und anschließend für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und der Feststoff mit 10 ml THF gewaschen. Filtrat und Waschlösung wurden vereinigt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde anschließend im Vakuum getrocknet.

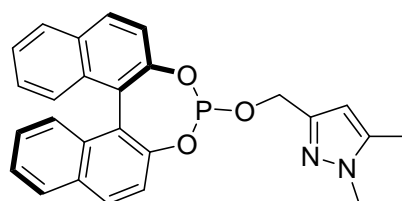
Ausbeute: $M(C_{36}H_{25}N_2O_3P) = 564.57$ g/mol

915 mg (1.6 mmol, 81 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 8.05 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H,H}} = 1.8$ Hz), 8.00 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz), 7.96 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz), 7.89 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.1$ Hz), 7.84 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz), 7.21-7.52 (m, 16H), 7.17 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, $\text{H}_{5\text{pz}}$), 6.65 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.39 (s, 2H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 145.8.

5.2.34 (4(2-(1,5-Dimethyl-pyrazol-3-yl))propyloxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (33)

Ansatz: 252 mg (2.0 mmol) 2-(1,5-Dimethyl)-1*H*-pyrazol-3-yl-propan-2-ol **22**

700 mg (2.0 mmol) 4-Chlor-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin

280 μl (2.0 mmol) Triethylamin

20 + 20 ml Toluol

2-(1,5-Dimethyl)-1*H*-pyrazol-3-yl-propan-2-ol (252 mg, 2.0 mmol) wurde in 10 ml Toluol gelöst. Die erhaltene Lösung wurde unter Eisbadkühlung langsam zu einer Lösung von **29** (700 mg, 2.0 mmol) und Triethylamin (280 μl , 2.0 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingengt. Es wurden 20 ml

Ether zugegeben, filtriert und das Lösungsmittel entfernt. Zur weiteren Aufreinigung wurde eine Flashchromatographie (SiO₂, Et₂O) durchgeführt. Das Produkt konnte als farbloser Feststoff erhalten werden.

Ausbeute: M(C₂₆H₂₁N₂O₃P) = 440.43 g/mol

574 mg (1.3 mmol, 65 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (600 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.98 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz), 7.88-7.95 (m, 3H), 7.53 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz), 7.33-7.47 (m, 5H), 7.23-7.30 (m, 2H), 6.04 (s, 1H, H_{4pz}), 4.94 (dd, 1H, ²J_{H,H} = 12.0 Hz, ³J_{P,H} = 8.1 Hz, CH₂), 4.68 (dd, 1H, ²J_{H,H} = 12.0 Hz, ³J_{P,H} = 7.5 Hz, CH₂), 3.73 (s, 3H, N-CH₃), 2.23 (s, 3H, CH₃).

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 149.0 (d, ²J_{P,C} = 5.1 Hz), 147.8 (d, ²J_{P,C} = 2.1 Hz), 147.4 (d, ²J_{P,C} = 4.0 Hz), 139.6, 133.0, 132.7, 131.6, 131.2, 130.5, 130.3, 128.5, 128.4, 127.13, 127.11, 126.4, 126.3, 125.1, 125.0, 124.2 (d, J_{PC} = 5.2 Hz), 122.8 (d, J_{PC} = 1.8 Hz), 122.1, 121.8, 105.0, 60.9 (d, ²J_{P,C} = 4.8 Hz), 36.1, 11.3.

³¹P{¹H} NMR (161 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 139.0.

IR (KBr, cm⁻¹): 3055 (m), 2942 (m), 1590 (s), 1507 (s), 1464 (s), 1432 (m), 1390 (m), 1360 (m), 1326 (s), 1230 (vs), 1201 (s), 1155 (m), 1143 (m), 1072 (s), 1059 (s), 1020 (s), 989 (vs), 943 (vs), 825 (vs), 808 (s), 751 (s), 697 (s), 642 (m), 631 (m), 596 (m), 572 (m), 556 (m), 527 (m).

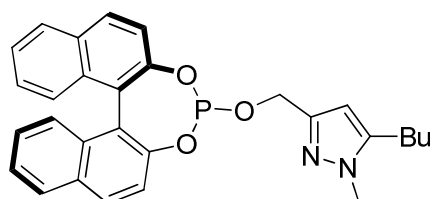
Elementaranalyse:

$C_{26}H_{21}N_2O_3P$ berechnet: C = 70.90 %, H = 4.81 %, N = 6.36 %

+ $\frac{1}{2} Et_2O$ + $\frac{1}{4} H_2O$ C = 69.77 %, H = 5.54 %, N = 5.81 %

gefunden: C = 69.20 %, H = 5.06 %, N = 6.16 %

$[\alpha]_D^{20} = -407$ (c = 1, THF)

5.2.35 (4(2-(5-Butyl-1-methyl-pyrazol-3-yl))propyloxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (34)

Ausbeute: $M(C_{29}H_{27}N_2O_3P) = 482.51$ g/mol

840 mg (1.7 mmol, 87 %)

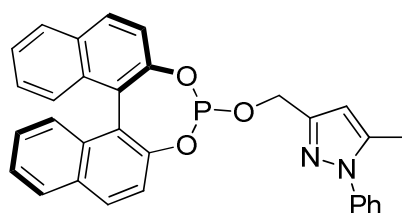
Charakterisierung:

1H -NMR (400 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.00 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.9$ Hz), 7.97 – 7.90 (m, 3H), 7.56 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz), 7.48-7.36 (m, 5H), 7.31-7.25 (m, 2H), 6.07 (s, 1H), 4.98 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 12.0$ Hz, $^3J_{PH} = 8.0$ Hz), 4.72 (dd, 1H, $^2J_{HH} = 12.0$ Hz, $^3J_{PH} = 7.5$ Hz), 3.76 (s, 3H), 2.57 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz), 1.63 (m, 2H), 1.43 (m, 2H), 0.97 (t, 3H, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 149.0$ (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.1$ Hz), 147.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 147.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.3$ Hz), 144.5, 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz), 132.8 (d, $J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz), 131.7, 131.2, 130.5, 130.2, 129.2, 128.5, 128.4, 127.2, 127.1, 126.34, 126.31, 125.1, 125.0, 124.3 (d, $J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz), 122.9 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 122.1 (d, $J_{\text{PC}} = 1.3$ Hz), 121.8, 103.9, 61.0, 36.1, 30.6, 25.5, 22.5, 13.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 140.7$.

5.2.36 (4(2-(5-Methyl-1-phenyl-pyrazol-3-yl))propyloxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (35)



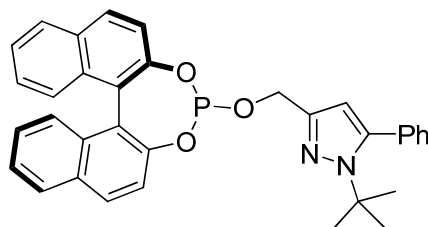
Ausbeute: $\text{M}(\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{N}_2\text{O}_3\text{P}) = 502.50$ g/mol

735 mg (1.5 mmol, 73 %)

Charakterisierung:

^1H -NMR (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.08$ -7.92 (m, 4H), 7.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.57 – 7.21 (m, 12H), 6.33 (s, 1H), 5.13 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 8.1$ Hz), 4.88 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.2$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 7.6$ Hz), 2.37 (s, 3H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 140.7$.

5.2.37 (4(2-(1-*tert*-Butyl-5-phenyl-pyrazol-3-yl))propyloxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin (36)

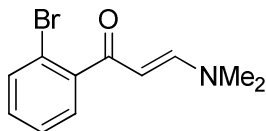
Ausbeute: $M(C_{34}H_{29}N_2O_3P) = 544.58 \text{ g/mol}$

915 mg (1.7 mmol, 84 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.00$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$), 7.94 (m, 3H), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$), 7.49–7.34 (m, 10H), 7.32–7.26 (m, 2H), 5.06 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 7.9 \text{ Hz}$), 4.81 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.0 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 8.4 \text{ Hz}$), 1.46 (s, 9H).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (161 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 140.3$.

5.2.38 1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (37)

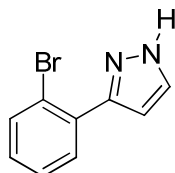
Ansatz: 6.00 g (30.1 mmol) 2'-Bromacetophenon

3.60 g (30.1 mmol)DMFDMA

2'-Bromacetophenon (6.00 g, 30.1 mmol) und DMFDMA (3.60 g, 30.1 mmol) wurden im Druckschlenkrohr gemischt und drei Minuten bei 360 W unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das erhaltene braune Öl im Vakuum getrocknet und ohne Aufreinigung weiter umgesetzt.

Ausbeute: $M(C_{11}H_{12}BrNO) = 254.12 \text{ g/mol}$

7,81 g (30.7 mmol, 98 %)

5.2.393(5)-(2-Bromphenyl)pyrazol (38)

Ansatz: 7.81 g (30.7 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **37**

10.0 ml (10.36 g, 207 mmol) Hydrazinhydrat

150 ml Ethanol

1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **37** (7.81 g, 30.7 mmol) wurden in 150 ml Ethanol gelöst und Hydrazinhydrat (10.0 ml, 10.36 g, 207 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wurde für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das erhaltene Öl im Vakuum getrocknet. Anschließend wurde der Rückstand in Ethanol aufgenommen und über MgSO_4 getrocknet. Das Filtrat wurde bis zur Trockne eingengt und der erhaltene braune Feststoff im Vakuum getrocknet.

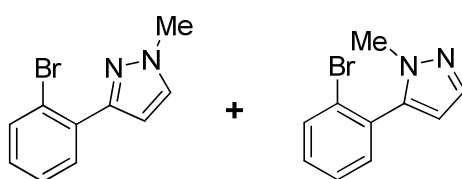
Ausbeute: $M(\text{C}_9\text{H}_7\text{BrN}_2) = 223.07 \text{ g/mol}$

5,86 g (26.3 mmol, 85 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 10.14$ (br, 1H, OH), 7.66 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 7.56-7.62 (m, 2H), 7.34 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 7.21 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.70 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, $\text{H}_{4\text{pz}}$).

5.2.40 3-(2-Bromphenyl)-1-methylpyrazol / 5-(2-Bromphenyl)-1-methylpyrazol (**39**)



Ansatz: 3.66 g (16.4 mmol) 3(5)-(2-Bromphenyl)pyrazol **38**

400 mg (16.6 mmol) Natriumhydrid

1.02 ml (16.4 mmol) Methyliodid

100 + 50 ml THF

Zu einer Lösung von 3(5)-(2-Bromphenyl)pyrazol **38** (3.66 g, 16.4 mmol) in 100 ml trockenem THF wurde bei 0°C langsam unter Rühren NaH (400 mg, 16.6 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.02 ml, 16.4 mmol) in 50 ml trockenem THF langsam zugegeben und die Mischung für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: M(C₁₀H₉BrN₂) = 237.10 g/mol

3.67 g (15.6 mmol, 95 %)

Die Trennung der beiden Isomere erfolgte mittels HPLC Chromatographie (SiO₂, CH₂Cl₂).

a) 3-(2-Bromphenyl)-1-methylpyrazol

Ausbeute: M(C₁₀H₉BrN₂) = 237.10 g/mol

1.72 g (7.3 mmol, 44 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.69 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 7.63 (dd, 1H, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz), 7.38 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.2 Hz), 7.33 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz), 7.15 (td, 1H, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz), 6.73 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.3 Hz), 3.93 (s, 3H).

b) 5-(2-Bromphenyl)-1-methylpyrazol

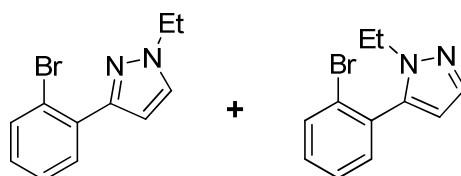
Ausbeute: $M(C_{10}H_9BrN_2) = 237.10 \text{ g/mol}$

1.31 g (5.5 mmol, 34 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.68$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.8 \text{ Hz}$), $7.40 - 7.35$ (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$), 7.29 (m, 2H), 6.25 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9 \text{ Hz}$), 3.70 (s, 3H).

5.2.413-(2-Bromphenyl)-1-ethylpyrazol / 5-(2-Bromphenyl)-1-ethylpyrazol (40)



Ansatz: 5.99 g (26.8 mmol) 3(5)-(2-Bromphenyl)pyrazol **38**

645 mg (26.9 mmol) Natriumhydrid

2.00 ml (26.8 mmol) Bromethan

150 ml THF

Zu einer Lösung von 3(5)-(2-Bromphenyl)-pyrazol **38** (5.99 g, 26.8 mmol) in 150 ml trockenem THF wurde bei 0°C langsam unter Rühren NaH (645 mg, 26.8 mmol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Bromethan (2.00 ml, 26.8 mmol) und eine Spatelspitze trockenes KI

zugegeben und die Suspension für 16 Stunden unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in 50 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2) = 251.12 \text{ g/mol}$

6.51 g (25.9 mmol, 97 %)

Die Trennung der beiden Isomere erfolgte mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2).

a) 3-(2-Bromphenyl)-1-ethylpyrazol

Ausbeute: $M(\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{BrN}_2) = 251.12 \text{ g/mol}$

4.08 g (16.3 mmol, 61 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.72$ (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.6 \text{ Hz}$, H_6), 7.64 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, H_3), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{5\text{pz}}$), 7.34 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, H_5), 7.15 (dt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5 \text{ Hz}$, H_4), 6.74 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.22 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_2), 1.53 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3 \text{ Hz}$, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3 , HMQC, HMBC): $\delta[\text{ppm}] = 150.3$ ($\text{C}_{3\text{pz}}$), 135.0 (C_2), 133.6 (C_3), 131.2 (C_6), 128.9 (C_4), 128.5 ($\text{C}_{5\text{pz}}$), 127.4 (C_5), 122.2 (1), 106.7 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 47.2 (CH_2), 15.6 (CH_3).

b) 5-(2-Bromphenyl)-1-ethylpyrazol

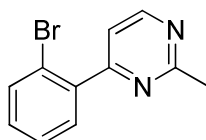
Ausbeute: $M(C_{11}H_{11}BrN_2) = 251.12 \text{ g/mol}$

2.15 g (8.6 mmol, 32 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.66$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$), 7.55 (s, 1H, $\text{H}_{5\text{pz}}$), 7.25-7.40 (m, 3H), 6.22 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 3.95 (q, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, CH_2), 1.33 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 141.1$ ($\text{C}_{3\text{pz}}$), 138.4 ($\text{C}_{5\text{pz}}$), 133.0, 132.6, 132.1, 130.5, 127.3, 124.6, 106.8 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 44.6 (CH_2), 15.3 (CH_3).

5.2.42 4-(2-Bromphenyl)-2-methylpyrimidin (41)Ansatz: 10.10 g (39.6 mmol) 1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **37**

950 mg (41.3 mmol) Natrium

3.75 (39.7 mmol) Acetamidinhydrochlorid

150 + 50 ml Ethanol

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Natrium (950 mg, 41.3 mmol) in kleinen Stücken unter Rühren in 150 ml trockenem Ethanol gelöst. Nachdem sich das Natrium vollständig gelöst hatte, wurde Acetamidinhydrochlorid (3.75, 39.7 mmol) zugegeben und die entstandene Suspension eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde 1-(2-Bromphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **37** (10.10 g, 39.6 mmol) in 50 ml Ethanol zugegeben und die Mischung für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde in 50 ml Wasser aufgenommen und anschließend dreimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene braune Feststoff im Vakuum getrocknet.

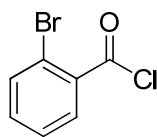
Ausbeute: $M(C_{11}H_9BrN_2) = 249.11 \text{ g/mol}$

9.13 g (36.7 mmol, 93 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.71$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$, $\text{H}_{6\text{py}}$), 7.69 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.0 \text{ Hz}$), 7.56 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$), 7.50 – 7.41 (m, 2H), 7.31 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7 \text{ Hz}$), 2.82 (s, 3H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 168.3, 165.4, 156.6, 139.0, 133.6, 131.2, 130.8, 127.8, 121.3, 118.7, 77.8, 77.2, 76.5, 26.3$.

5.2.43 2-Brombenzoesäurechlorid (42)

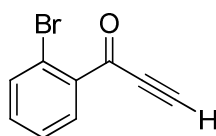
Ansatz: 10.00 g (49.7 mmol) 2-Brombenzoesäure

50 ml Thionylchlorid

Unter Schutzgasatmosphäre wurde unter kräftigem Rühren und Eisbadkühlung 50 ml Thionylchlorid zu 2-Brombenzoesäure (10.00 g, 49.7 mmol) getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Reaktionsmischung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Es wurde eine braune Lösung erhalten. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das überschüssige Thionylchlorid im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Vakuumdestillation gereinigt. Das Produkt wurde in Form einer farblosen Flüssigkeit erhalten und ohne Charakterisierung weiter umgesetzt.

Ausbeute: $M(C_7H_4BrClO) = 219.46 \text{ g/mol}$

10.08 g (45.9 mmol, 92 %)

5.2.441-(2-Bromophenyl)-3-prop-2-yn-1-on (43)

Ansatz: 10.08 g (45.9 mmol) 2-Brombenzoesäurechlorid **42**

8.05 g (47.2 mmol) Bis-TMS-Acetylen

12.09 g (90.6 mmol) AlCl_3

150 ml CH_2Cl_2

2.00 g (47.3 mmol) Natriumfluorid

1.33 g (5.9 mmol) Tetrabutylammoniumchlorid

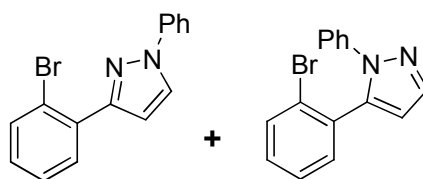
2-Brombenzoesäurechlorid **42** (10.08 g, 45.9 mmol) wurden in 150 ml trockenem Dichlormethan gelöst und im Eisbad auf 0°C gekühlt. Nun wurde Bis-TMS-acetylen (8.05 g, 47.2 mmol) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde das Aluminiumchlorid portionsweise über einen Zeitraum von 2.5 Stunden zugegeben. Danach wurde eine weitere Stunde bei 0°C und 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 200 ml Salzsäure (1M) und 100 ml Eiswasser gegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vakuum getrocknet und anschließend in 100 ml Diethylether gelöst. Zur Lösung wurde NaF (2.00 g, 47.3 mmol) und Tetrabutylammoniumchlorid (1.33 g, 5.9 mmol) in 60 ml Wasser gegeben und anschließend zwölf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit 100 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde im Vakuum getrocknet. Für die weitere Umsetzung wurde von einer quantitativen Ausbeute ausgegangen.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, 25°C , CDCl_3): δ [ppm] = 8.10 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz), 7.68 (dd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz), 7.42 (m, 2H), 3.49 (s, 1H, H_{alkin}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 176.5, 136.2, 135.3, 133.9, 133.7, 127.5, 121.5, 81.6, 81.00$.

5.2.45 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (45)/ 5-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol (45a)



Das zuvor hergestellte Alkin **44** wurde in 100 ml Ethanol gelöst, Phenylhydrazin (4.6 ml, 46.0 mmol) zugegeben und die Reaktionslösung über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die beiden Isomere lagen in einem Verhältnis von 4:6 vor.

Ausbeute: $M(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2) = 299.17 \text{ g/mol}$

11.58 g (38.6 mmol, 84 %)

Die beiden Isomere konnten erfolgreich mittels Säulenchromatographie (SiO_2 , CH_2Cl_2) getrennt werden.

a) 3-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol **45**

Ausbeute: $M(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{BrN}_2) = 299.17 \text{ g/mol}$

4.04 g (13.5 mmol, 29 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 7.30-7.44 (m, 7H), 7.68-7.74 (m, 4H) ppm.

b) 5-(2-Bromphenyl)-1-phenylpyrazol **45a**

Ausbeute: M(C₁₅H₁₁BrN₂) = 299.17 g/mol

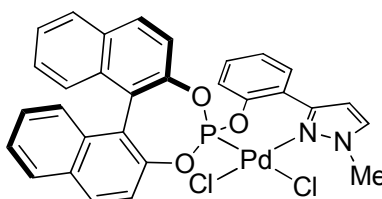
6.10 g (20.4 mmol, 45 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (200 MHz, 25°C, CDCl₃): 6.54 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.8 Hz, H_{4pz}), 7.22-7.34 (m, 8H), 7.61 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.1 Hz), 7.79 (d, 1H, ³J_{HH} = 1.8 Hz, H_{5pz}).

5.3 Synthese der Komplexe

5.3.1 Dichlorido[(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta [2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]palladium(II) (48)



Ansatz: 125 mg (0.25 mmol) **30**

95.8 mg (0.25 mmol) $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$

10 + 5 ml Dichlormethan

Eine Lösung von **30** (125 mg, 0.25 mmol) in 10 ml Dichlormethan wurde langsam zu einer Lösung von $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ (95.8 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei war ein Farbwechsel von rot-braun nach gelb zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingengt, 20 ml Diethylether zugegeben und der erhaltene gelbe Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether wurde der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}\cdot) = 502.50 \text{ g/mol}$

148 mg (0.22 mmol, 89 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}]$ = Hauptisomer *d* 8.33 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 8.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 8.09–0.16 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.98–8.01 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.93 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 7.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz, H_{Ar}), 7.77 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, H_{Ar}), 7.71–7.74 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.64–7.70 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.55–7.61 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.51–7.55 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.30–7.38 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.21–7.29 (m*, 2H, H_{Ar}), 6.66 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $\text{H}_{4\text{Pz}}$), 4.57 (s, 3H, CH_3); Nebenisomer *d* 8.09–0.16 (m*, 1H, H_{Ar}), 8.06 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H_{Ar}), 8.03 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6$ Hz, $\text{H}_{5\text{Pz}}$), 7.98–8.01 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.71–7.74 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.64–7.70 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.55–7.61 (m*, 3H, H_{Ar}), 7.51–7.55 (m*, 1H, H_{Ar}), 7.30–7.38 (m*, 2H, H_{Ar}), 7.21–7.29 (m*, 2H, H_{Ar}), 6.92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0\text{Hz}$, H_{Ar}), 6.78 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.6\text{Hz}$, $\text{H}_{4\text{Pz}}$), 4.26 (s, 3H, CH_3), mit * gekennzeichnete Signale sind mit denen des anderen Isomers überlagert.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, 25°C, CD_3CN): $\delta[\text{ppm}]$ = 99.2 (s), 97.6 (s).

IR (KBr, cm^{-1}): 2963 (m), 1509 (m), 1462 (m), 1261 (vs), 1221 (s), 1183 (vs), 1155 (m), 1091 (vs), 1068 (vs), 1026 (vs), 960 (vs), 927 (s), 867 (m), 804 (vs), 752 (m), 612 (m), 563 (m).

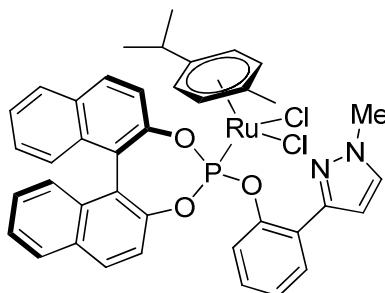
Elementaranalyse:

$\text{C}_{30}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PPd}$ berechnet: C = 54.12 %, H = 3.18 %, N = 4.21 %

+ MeCN C = 54.38 %, H = 3.42 %, N = 5.94 %

gefunden: C = 54.48 %, H = 3.40 %, N = 5.81 %

5.3.2 Dichlorido[(η^6 -*para*-cymol)(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]ruthenium(II) (**49**)



Ansatz: 125 mg (0.25 mmol) **30**

76.5 mg (0.125 mmol) [(η^6 -*para*-cymol)RuCl₂]₂

10 + 5 ml Dichlormethan

Eine Lösung von **30** (125 mg, 0.25 mmol) in 10 ml Dichlormethan wurde langsam zu einer Lösung von [(η^6 -*para*-Cymol)RuCl₂]₂ (76.5 mg, 0.125 mmol) in 5 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingengt, 20 ml Diethylether zugegeben und der erhaltene rote Niederschlag abfiltriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether wurde der rote Feststoff im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Toluol umkristallisiert.

Ausbeute: M(C₄₀H₃₅Cl₂N₂O₃PRu·) = 794.67 g/mol

169 mg (0.21 mmol, 85 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 7.97 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 7.92 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.85–7.89 (m, 2H), 7.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0$ Hz), 7.75 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz), 7.69 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.58 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz), 7.41 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 7.38 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 7.32 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.27 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6$ Hz), 7.19–7.24 (m, 3H), 7.15–7.19 (m, 1H), 7.13 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz), 6.80 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 1.9$ Hz, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.59 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H_{cym}), 5.30 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H_{cym}), 5.24 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, H_{cym}), 5.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz, H_{cym}), 4.08 (s, 3H, Me_{pz}), 2.80 (sept, 1H, $^3J = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.97 (s, 1H, Me_{cym}), 1.16 (d, 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.11 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 149.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, C_{Ar} H), 148.82 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz, C_{Ar}), 148.79 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, C_{Ar}), 148.1 (C_{Ar}), 133.0 (C_{Ar}), 132.6 (C_{Ar}), 132.0 (C_{Ar}), 131.8 (C_{Ar}), 131.2 (C_{Ar} H), 130.3 (C_{Ar} H), 130.0 (2 x C_{Ar}), 129.2 (C_{Ar} H), 128.7 (C_{Ar} H), 128.5 (C_{Ar} H), 127.8 (C_{Ar} H), 127.6 (C_{Ar}), 126.6 (C_{Ar} H), 126.1 (C_{Ar} H), 125.8 (C_{Ar} H), 125.4 (C_{Ar} H), 125.1 (C_{Ar} H), 124.8 (C_{Ar}), 124.5 (C_{Ar} H), 123.0 (C_{Ar}), 122.6 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, C_{Ar} H), 121.5 (C_{Ar}), 121.1 (C_{Ar}), 110.8 (C_{Ar}), 108.2 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 104.9 (C_{Ar}), 91.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, C_{cym} H), 90.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C_{cym} H), 89.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, C_{cym} H), 89.1 (C_{cym} H), 39.5 (CH_3), 30.7 (CH), 22.3 (2 x CH_3), 18.7 (CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 134.1.

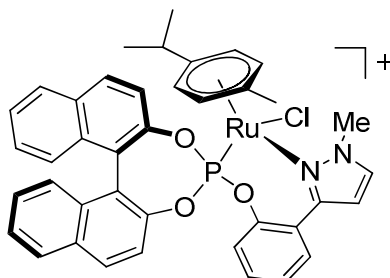
IR (KBr, cm^{-1}): 2962 (m), 1590 (m), 1505 (s), 1464 (vs), 1323 (s), 1226 (vs), 1189 (vs), 1070 (s), 956 (vs), 912 (s), 855 (s), 838 (vs), 752 (s), 696 (m), 607 (s), 562 (m).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{PRu}$ berechnet: C = 60.46 %, H = 4.44 %, N = 3.53 %

gefunden: C = 59.97 %, H = 4.62 %, N = 3.37 %

5.3.3 Chlorido[(η^6 -*para*-cymol)(4-(2-(1-methylpyrazol-3-yl))phenoxy)-3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]-ruthenium(II)perchlorat (**50**)



Ansatz: 125 mg (0.25 mmol) **30**

76.5 mg (0.125 mmol) [$(\eta^6$ -*para*-cymol)RuCl₂]₂

52 mg (0.25 mmol) AgClO₄

20 ml Acetonitril

20 + 10 ml Dichlormethan

Zu einer Lösung von [$(\eta^6$ -*para*-cymol)RuCl₂]₂ (76.5 mg, 0.125 mmol) in 20 ml Acetonitril wurde AgClO₄ (52 mg, 0.25 mmol) gegeben, wobei ein Farbwechsel von rot nach gelb zu beobachten war. Die erhaltene Suspension wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und 20 ml Dichlormethan zugegeben. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Liganden **30** (125 mg, 0.25 mmol) in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die erhaltene orangefarbene Lösung wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingeeengt und 20 ml Diethylether zugegeben. Der rote Niederschlag wurde filtriert und zwei mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das Isomerengemisch konnte in einer Ausbeute von 195 mg (0.23 mmol, 91%) erhalten werden. Das Hauptisomer wurde durch Kristallisation aus Chloroform/Diethylether in reiner Form erhalten. Anschließend erfolgte eine weitere Kristallisation aus Dichlormethan durch überschichten mit Pentan.

Ausbeute: $M(\text{C}_{40}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{PRu}) = 858.66 \text{ g/mol}$

122 mg (0.12 mmol, 49 %)

Charakterisierung:

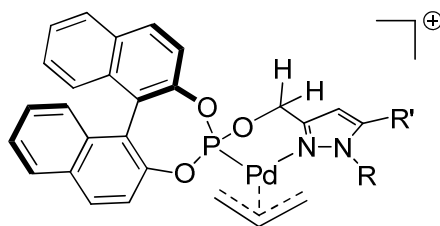
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.25$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 8.04 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, H_{Ar}), $7.90\text{--}7.95$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.88 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $\text{H}_{5\text{pz}}$), 7.83 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 9.0 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.79 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.68 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), $7.50\text{--}7.55$ (m, 2H, H_{Ar}), $7.43\text{--}7.49$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.38 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, H_{Ar}), $7.23\text{--}7.30$ (m, 2H, H_{Ar}), 7.17 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.15 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 2.4 \text{ Hz}$, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 6.00 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$, H_{cym}), 5.90 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.2 \text{ Hz}$, H_{cym}), 5.80 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$, H_{cym}), 5.41 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.5 \text{ Hz}$, H_{cym}), 4.51 (s, 3H, $N\text{-CH}_3$), 2.49 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.66 (s, 3H, Me_{cym}), 0.94 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.71 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.9 \text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 156.2$ (s, C), 147.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 4.3 \text{ Hz}$, C), 147.8 (s, C), 145.3 (s, C), 139.9 (s, CH), 133.7 (s, CH), 133.1 (s, C), 132.2 (s, C), 132.0 (s, CH), 131.7 (s, C), 131.0 (s, CH), 129.9 (s, CH), 128.6 (s, CH), 128.4 (s, CH), 127.6 (s, CH), 127.2 (s, 3xCH), 126.6 (s, CH), 126.5 (s, CH), 126.0 (s, CH), 125.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.3 \text{ Hz}$, C), 124.0 (s, 2xCH), 123.8 (s, CH), 122.8 (s, C), 121.0 (s, CH), 121.0 (s, CH), 114.5 (s, C), 111.1 (s, CH), 107.8 (s, C), 96.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9 \text{ Hz}$, CH), 92.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.2 \text{ Hz}$, CH), 90.6 (s, CH), 89.3 (s, CH), 42.9 (s, CH_3), 30.6 (s, CH), 22.0 (s, CH_3), 21.4 (s, CH_3), 18.8 (s, CH_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (243 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 144.6$.

IR (KBr, cm^{-1}): 3431 (H_2O), 3071 (m), 2965 (m), 1617 (m), 1592 (m), 1508 (s), 1464 (s), 1445 (m), 1322 (m), 1223 (s), 1189 (m), 1090 (vs, ClO_4^-), 958 (vs), 925 (s), 843 (s), 818 (m), 776 (s), 753 (s), 698 (m), 623 (s), 615 (s), 567 (m).

5.3.4 Palladium(II)-allylkomplexe (51-57)



Ansatz: (0.25 mmol) Ligand

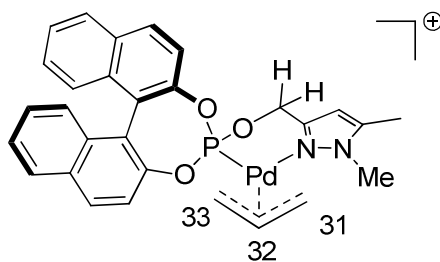
45.7 mg (0.125 mmol) $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$

63 mg (0.25 mmol) AgPF_6

20 ml Acetonitril

20 + 10 ml Dichlormethan

Zu einer Lösung von $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ (45.7 mg, 0.125 mmol) in 10 ml Acetonitril wurde AgPF_6 (63 mg, 0.25 mmol) gegeben wobei eine Entfärbung der gelben Lösung zu beobachten war. Die erhaltene Suspension wurde für 20 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und 20 ml Dichlormethan zugegeben. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Liganden (0.25 mmol) in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die erhaltene farblose Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingeeengt und 20 ml Diethylether zugegeben. Der farblose Niederschlag wurde filtriert, zwei mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.



Ausbeute: $M(C_{29}H_{26}F_6N_2O_3P_2Pd) = 732.89 \text{ g/mol}$

150 mg (0.21 mmol, 82 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 8.14$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 8.10 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.4 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 8.00 - 8.06 (m, 2H, H_{Ar}), 7.45 - 7.70 (m, 4H, H_{Ar}), 7.31 - 7.43 (m, 4H, H_{Ar}), 6.34 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.05 - 5.85 (m, 4H, $\text{CH}_2 + \text{H}_{32} + \text{H}_{31\text{anti}}$), 3.95 - 4.12 (m, 1H, $\text{H}_{33\text{anti}}$), 3.90 (s, 3H, N-Me), 3.56 (br, 0.5H, $\text{H}_{31\text{syn}}$), 3.20 (br, 0.5H, $\text{H}_{31\text{syn}}$), 2.52 - 2.76 (m, 1H, $\text{H}_{33\text{syn}}$), 2.41 (s, 3H, C-Me).

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, -40°C, CD_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 8.12$ - 8.07 (m, 2H, H_{Ar} , 2H, H'_{Ar}), 8.03 - 7.97 (m, 2H, H_{Ar} , 2H, H'_{Ar}), 7.62 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.57 - 7.49 (m, 2H, H_{Ar} , 3H, H'_{Ar}), 7.46 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.42 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H'_{Ar}), 7.40 - 7.28 (m, 4H, H_{Ar} , 4H, H'_{Ar}), 6.32 (s, 1H, $\text{H}'_{4\text{pz}}$), 6.29 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.70 (m, 1H, H'_{32}), 5.59 - 5.48 (m, 1H, H_{32} , 1H, CH_2'), 5.37 - 5.33 (m, 1H, $\text{H}'_{31\text{syn}}$), 5.26 (m, 1H, CH_2), 5.21 - 5.02 (m, 2H, CH_2 , $\text{H}_{31\text{syn}}$, 1H, CH_2'), 3.97 (m, 1H, $\text{H}_{31\text{anti}}$), 3.89 - 3.82 (m, 1H, $\text{H}'_{31\text{anti}}$, 3H, N-Me), 3.81 (s, 3H, $\text{N-Me}'$), 3.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.4 \text{ Hz}$, $\text{H}_{33\text{syn}}$), 3.05 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.9 \text{ Hz}$, $\text{H}'_{33\text{syn}}$), 2.60 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12.3 \text{ Hz}$, $\text{H}_{31\text{anti}}$), 2.48 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12.2 \text{ Hz}$, $\text{H}'_{31\text{anti}}$), 2.35 (s, 3H, CH_3 , 3H, CH_3').

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 147.4 (br), 147.1 (br), 145.8 (br), 144.9 (br), 133.0, 132.8, 132.7, 132.5, 132.3, 131.8, 129.4, 129.2, 127.7, 127.6, 127.5, 127.3, 126.9, 126.7, 124.0 (br), 122.7 (br, C32), 121.4, 121.1, 120.9, 108.5 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 82-85 (br, C31), 62.8 (br, CH_2), 56.1 (br, C33), 38.4 (br, *N*-Me), 12.7 (CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, -40°C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 146.6, 146.5, 146.0, 145.8, 145.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz), 144.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz), 144.1, 144.0, 132.20, 132.17, 132.0, 131.9, 131.8, 131.7, 131.4, 131.3, 128.9, 128.8, 128.7, 127.2, 127.10, 127.08, 126.9, 126.9, 126.70, 126.65, 126.4, 126.2, 126.1, 123.4, 123.1, 120.9, 120.5, 120.40, 120.37, 108.0, 107.9, 84.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 43.0$ Hz, C31'), 81.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.9$ Hz, C31), 62.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.5$ Hz, CH_2'), 62.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, CH_2), 55.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, C33), 53.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.4$ Hz, C33'), 38.2 (*N*-Me), 37.6 (*N*-Me'), 12.43, 12.40.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 146.7 (s, $\text{P}(\text{OR})_3$), -144.4 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, -40°C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 147.4 (s, $\text{P}(\text{OR})_3$), 147.2 (s, $\text{P}(\text{OR})_3'$), -144.6 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

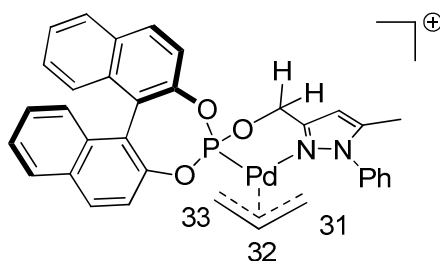
Bei der Zuordnung der Signale zu den beiden Isomeren steht H bzw. C für die Protonen bzw. Kohlenstoffatome des Hauptisomer und H' und C' für die Kerne des Nebenisomers.

IR (KBr, cm^{-1}): 3065 (m), 2926 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1464 (m), 1434 (m), 1396 (m), 1323 (m), 1223 (s), 1191 (m), 1157 (m), 1071 (m), 1005 (m), 979 (m), 949 (vs), 843 (vs, PF_6^-), 753 (m), 697 (m), 605 (m), 573 (m), 558 (s).

Elementaranalyse: $C_{34}H_{28}F_6N_2O_3P_2Pd$

berechnet: C = 47.53 %, H = 3.58 %, N = 3.82 %

gefunden: C = 47.75 %, H = 3.19 %, N = 3.17 %

Ausbeute: $M(C_{34}H_{28}F_6N_2O_3P_2Pd) = 794.96$ g/mol

155 mg (0.20 mmol, 78 %)

Charakterisierung:

1H -NMR (600 MHz, 25°C, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.16 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 8.11 (d, 1H, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz, H'_{Ar}), 8.07–8.02 (m, 1H, H_{Ar} , 1H, H'_{Ar}), 8.01–7.94 (m, 2H, H_{Ar} , 2H, H'_{Ar}), 7.72–7.62 (m, 3H, H_{Ar} , 3H, H'_{Ar}), 7.44 (m, 10H, H_{Ar} , 10H, H'_{Ar}), 6.48 (br, 2H, H_{4pz} , H'_{4pz}), 5.65 (pt, 1H, CH_2), 5.35 (pd, 2H, CH_2), 5.31–5.09 (m, 2H, CH_2 , H_{32} , 1H, H'_{32}), 3.56 (pt, 1H, H'_{31syn}), 3.30 (d, 1H, $^3J_{HH} = 5.9$ Hz, H'_{33syn}), 3.20 (pt, 1H, H_{31anti}), 3.07 (m, 2H, H_{31syn} , H_{33syn}), 2.90 (pt, 1H, H'_{31anti}), 2.53 (d, 1H, $^3J_{HH} = 12.1$ Hz, H'_{33anti}), 2.34 – 2.30 (d, 1H, $^3J_{HH} = 12.2$ Hz, H_{33anti}), 2.27 (s, 3H, CH_3 , 3H, CH'_3).

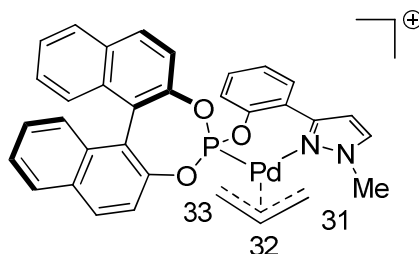
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 148.1, 147.0 (m), 145.6 (br), 145.3, 144.84, 144.77, 137.87, 137.84, 132.6, 132.4, 132.1, 132.0, 131.9, 131.8, 131.4, 131.3, 130.3, 129.0, 128.9, 128.8, 128.7, 127.9, 127.24, 127.20, 127.15, 127.10, 127.06, 127.0, 126.4, 126.3, 126.1, 123.6, 123.4, 121.5-122.3 (m, C32, C32'), 121.3, 120.9, 120.8, 120.7, 108.5, 108.3, 84.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 40.9$ Hz, C31), 83.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 43.1$ Hz, C31'), 62.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz, CH'_2), 62.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz, CH_2), 54.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.8$ Hz, C33'), 53.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.1$ Hz, C33), 13.0, 12.9.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 147.3 (s, $\text{P}(\text{OR})_3$), 147.1 (s, $\text{P}(\text{OR})_3'$), -144.3 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

IR (KBr, cm^{-1}): 3068 (m), 2957 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1464 (m), 1434 (m), 1396 (m), 1323 (m), 1223 (s), 1191 (m), 1157 (m), 1071 (m), 1005 (s), 979 (m), 948 (vs), 843 (vs, PF_6^-), 773 (m), 753 (s), 697 (m), 605 (s), 573 (m), 558 (vs).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}$	berechnet: C = 51.37 %, H = 3.55 %, N = 3.55 %
+ CH_2Cl_2	C = 47.78 %, H = 3.44 %, N = 3.18 %
	gefunden: C = 47.83 %, H = 3.53 %, N = 3.16 %



Ausbeute: $\text{M}(\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{PPdSb}\cdot) = 871.72$ g/mol

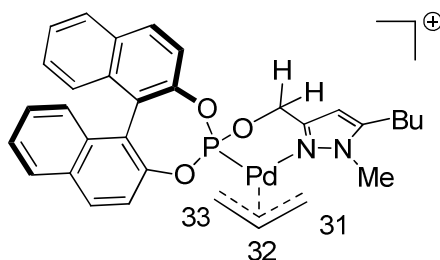
154 mg (0.18 mmol, 71 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 8.30-8.45 (m, 1H), 8.15-8.25 (m, 1H), 7.85-8.10 (m, 3H), 7.30-7.80 (m, 12H), 6.55-6.65 (m, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.80-5.85 (br, H_{Allyl}), 5.45-5.55 (br, H_{Allyl}), 5.30-5.40 (br, H_{Allyl}), 4.85-4.95 (br, H_{Allyl}), 3.90-4.35 (m, 3H, *N*-Me), 3.50-3.80 (br, H_{Allyl}), 3.00-3.30 (br, H_{Allyl}), 2.50-2.70 (br, H_{Allyl}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 142.4, 142.2, 140.8, 139.2.

IR (KBr, cm^{-1}): 3068 (m), 1620 (m), 1590 (m), 1509 (m), 1463 (m), 1324 (m), 1225 (s), 1185 (s), 1185 (s), 1123 (s), 1084 (vs), 1069 (vs), 955 (vs), 914 (s), 870 (s), 842 (s), 817 (m), 778 (m), 754 (m), 696 (m), 608 (m), 562 (m).



Ausbeute: $\text{M}(\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}\cdot) = 774.94 \text{ g/mol}$

143 mg (0.19 mmol, 74 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CD_2Cl_2): δ [ppm] = 8.14 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 8.10 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 8.02 (m, 2H, H_{Ar}), 7.57 – 7.49 (m, 4H, H_{Ar}), 7.42 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.35 (m, 4H, H_{Ar}), 6.34 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.18 (m, 1H, CH_2), 3.91 (s, 3H, *N*-Me), 2.70 (t,

2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, Bu), 1.71 – 1.64 (m, 2H, Bu), 1.45 (m, 2H, Bu), 0.98 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, CH₃). (Die Signale der Protonen der Allylgruppe, sowie eines der Methylenprotonen ergeben stark verbreiterte Signale und können daher nicht detektiert werden.)

¹H-NMR (600 MHz, -40°C, CD₂Cl₂): δ[ppm] = 8.13–8.07 (m, 2H, H_{Ar}, 2H, H'_{Ar}), 8.03–7.93 (m, 2H, H_{Ar}, 2H, H'_{Ar}), 7.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H'_{Ar}), 7.53 – 7.47 (m, 2H, H_{Ar}, 3H, H'_{Ar}), 7.43 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz, H_{Ar}), 7.41 – 7.27 (m, 4H, H_{Ar}, 4H, H'_{Ar}), 6.28 (s, 1H, H'_{4pz}), 6.25 (s, 1H, H_{4pz}), 5.71 (m, 1H, H'₃₂), 5.58 – 5.49 (m, 1H, H₃₂, 1H, CH₂'), 5.38 – 5.33 (m, 1H, H'_{31syn}), 5.27 (m, 1H, CH₂), 5.21–5.01 (m, 2H, CH₂, H_{31syn}, 1H, CH₂'), 3.99 (m, 1H, H_{31anti}), 3.89–3.82 (m, 1H, H'_{31anti}, 3H, N-Me), 3.80 (s, 3H, N-Me'), 3.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, H_{33syn}), 3.03 (br, 1H, H'_{33syn}), 2.64–2.56 (m, 3H, H_{31anti}, Bu, 2H, Bu'), 2.47 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 12.0$ Hz, H'_{31anti}), 1.55 (br, 2H, Bu, 2H, Bu'), 1.35 (m, 2H, Bu, 2H, Bu'), 0.90 (m, 3H, Bu, 3H, Bu').

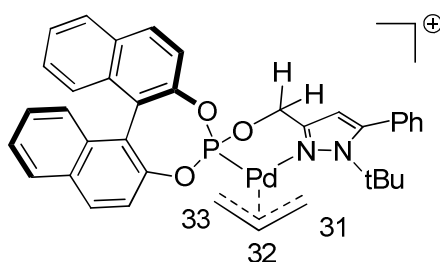
¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 148.7, 147.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz), 146.7, 145.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz), 132.6, 132.4, 132.10, 132.07, 131.3, 129.1, 128.7, 127.2, 127.1, 126.3, 126.2, 123.49, 123.47, 122.6–122.2 (m), 121.5, 120.6, 106.8 (C_{4pz}), 83.5 (br, C31), 62.4 d, $^2J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz), 54.9 (br, C33), 38.0 (N-Me), 30.0, 26.3, 22.4, 13.7.

¹³C{¹H}-NMR (150 MHz, -40°C, CD₂Cl₂): δ[ppm] = 148.3, 148.2, 146.6, 146.5, 145.9, 145.8, 145.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz), 144.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.9$ Hz), 132.2, 132.1, 131.93, 131.85, 131.74, 131.65, 131.34, 131.26, 128.83, 128.79, 128.6, 127.1, 127.02, 126.99, 126.89, 126.86, 126.7, 126.6, 126.3, 126.2, 126.1, 123.4, 123.1, 122.3–121.9 (m, C32), 120.9, 120.5, 120.4, 106.8(C_{4'pz}), 106.7 (C_{4pz}), 84.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 42.1$ Hz, C31'), 81.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 44.5$ Hz, C31), 62.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.7$ Hz, CH₂'), 62.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, CH₂), 55.9 (br, C33), 53.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 5.2$ Hz, C33'), 38.1 (N-Me'), 37.4 (N-Me), 29.6 (Bu, Bu'), 26.1 (Bu'), 26.1 (Bu), 25.6 (Bu, Bu'), 22.4 (Bu, Bu'), 13.8 (Bu, Bu').

³¹P{¹H}-NMR (243 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 148.2 (s, P(OR)₃), -142.9 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF₆⁻).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, -40°C , CD_2Cl_2): $\delta[\text{ppm}] = 147.5$ (s, $\text{P}(\text{OR})_3$), 147.4 (s, $\text{P}(\text{OR})_3'$), -144.6 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

IR (KBr, cm^{-1}): 3068 (w), 2957 (m), 2932 (m), 2871 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1464 (m), 1323 (m), 1223 (s), 1191 (m), 1157 (m), 1070 (m), 1005 (m), 980 (m), 948 (vs), 842 (vs, PF_6^-), 752 (m), 697 (m), 606 (m), 573 (m), 558 (s).



Ausbeute: $\text{M}(\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}) = 837.04$ g/mol

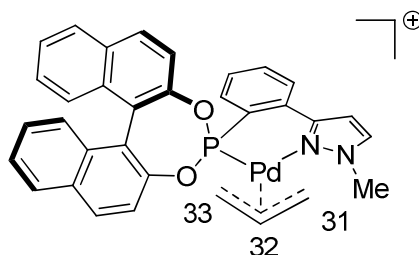
155 mg (0.19 mmol, 74 %)

Charakterisierung:

^1H -NMR (600 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.10$ (d, 1H $^3J_{\text{HH}} = 8.7$ Hz), 8.04 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.98 (pt, 2H), 7.60 - 7.28 (m, 13H), 6.33 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 5.79 (br, 1H), 5.56 (br, 1H), 5.24 (m, 1H, CH_2), 4.28 (br, 1H), 4.00 (br, 1H), 3.25 - 2.80 (br, 2H), 1.67 (s, 9H)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C , CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 147.9$ (s, $\text{P}(\text{OR})_3$), -144.3 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

IR (KBr, cm⁻¹): 3060 (m), 2978 (m), 2938 (m), 1590 (m), 1508 (m), 1464 (s), 1435 (m), 1370 (m), 1323 (m), 1223 (s), 1190 (s), 1073 (m), 1003 (m), 978 (s), 951 (vs), 842 (vs, PF₆⁻), 772 (s), 753 (s), 704 (s), 698 (s), 597 (m), 573 (m), 558 (vs).



Ausbeute: M(C₃₃H₂₆F₆N₂O₃P₂Pd·) = 764.93 g/mol

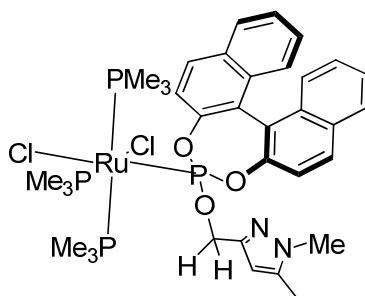
122 mg (0.16 mmol, 64 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (600 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 8.18 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz), 8.03 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz), 7.98 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H_{5pz}), 7.79-7.86 (m, 2H), 7.62-7.70 (m, 3H), 7.44-7.57 (m, 3H), 7.30-7.35 (m, 4H), 7.20-7.26 (m, 1H), 6.94 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.2 Hz), 6.62 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz), 5.70 (m, 1H), 5.19 (br, 1H), 4.24-4.45 (m, 2H, CH₂), 3.60-3.95 (br, 2H), 3.12 (br, 1H), 1.53 (t, 3H, ³J_{HH} = 7.2 Hz).

³¹P{¹H} -NMR (243 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 170.5 (s, P(OR)₃), -144.3 (sept, ¹J_{PF} = 712.0 Hz, PF₆⁻).

5.3.5 Dichlorido[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]tris(trimethylphosphan)ruthenium(II) (58)



Ansatz: 110.5 mg (0.25 mmol) Ligand **33**

119.1 mg (0.25 mmol) $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$

25 ml THF

Zu einer Lösung von $[\text{Ru}(\text{PMe}_3)_4\text{Cl}_2]$ (119.1 mg, 0.25 mmol) in 25 ml THF wurde **33** (110.5 mg, 0.25 mmol) zugegeben und die rote Lösung für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der rote Feststoff in wenig Dichlormethan gelöst und auf neutrales Aluminiumoxid (1 x 10 cm) gegeben. Nun wurde zunächst mit 50 ml Dichlormethan gespült. Anschließend wurde die Produktfraktion mit Ethylacetat eluiert, wobei die gefärbte Fraktion gesammelt wurde. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der rote Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}\cdot) = 840.64 \text{ g/mol}$

131 mg (0.16 mmol, 62 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.93\text{-}7.82$ (m, 5H, H_{Ar}), 7.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.45–7.35 (m, 3H, H_{Ar}), 7.30–7.18 (m, 3H, H_{Ar}), 6.19 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.85 (dd, 1H,

$^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.7$ Hz, CH₂), 4.11 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 12.3$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 5.0$ Hz, CH₂), 3.64 (s, 3H, *N*-Me), 2.20 (s, 3H, CH₃), 1.65 – 1.37 (m, 18H, PMe₃), 1.03 (br, 9H, PMe₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 146.2$ (dt, $^2J_{\text{PP-trans}} = 524.3$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 50.7$ Hz, P(OR)₃), -6.8 (pt, 2 PMe₃), -11.4 (dt, $^2J_{\text{PP-trans}} = 524.3$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 41.2$ Hz, PMe₃).

Das Rohprodukt wurde in 10 ml Chloroform aufgenommen und langsam Pentan eindifundiert. Der isomerisierte Komplex konnte in Form orange-roter Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: M(C₃₅H₄₈Cl₂N₂O₃P₄Ru·) = 840.64 g/mol

80 mg (0.10 mmol, 38 %)

Charakterisierung:

^1H -NMR (600 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 8.29$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, H_{Ar}), 7.98-7.94 (m, 2H, H_{Ar}), 7.90–7.87 (m, 2H, H_{Ar}), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, H_{Ar}), 7.42 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, H_{Ar}), 7.41–7.37 (m, 1H, H_{Ar}), 7.29 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, H_{Ar}), 7.26–7.23 (m, 1H, H_{Ar}), 7.19 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 3.6$ Hz, H_{Ar}), 5.81 (s, 1H, H_{4pz}), 4.65 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 6.1$ Hz, CH₂), 3.84 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.5$ Hz, $^3J_{\text{PH}} = 3.2$ Hz), 3.67 (s, 3H, *N*-Me), 2.19 (s, 1H, CH₃), 1.64 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz, PMe₃), 1.47 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 8.7$ Hz, PMe₃), 1.03 (d, 9H, $^2J_{\text{PH}} = 8.6$ Hz, PMe₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 149.7$ (m), 145.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz), 139.3, 133.1, 132.3, 131.4, 131.2, 130.6, 130.0, 128.4, 128.4, 127.5, 126.7, 125.9, 125.6, 124.9, 123.4, 121.3, 120.7, 105.6 (C_{4pz}), 64.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, CH₂), 36.1 (*N*-Me), 22.3 (d, $^1J_{\text{PC}} = 32.5$ Hz, PMe₃), 17.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 26.4$ Hz, PMe₃), 17.1 (d, $^1J_{\text{PC}} = 27.8$ Hz, PMe₃), 11.2 (CH₃).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 153.1$ (m, $\text{P}(\text{OR})_3$), 9.2 (m, PMe_3 -*trans* N), -5.9 (ddd, $^2J_{\text{P}'\text{P-cis}} = 326.7$ Hz, $^2J_{\text{P}'\text{P-cis}} = 46.1$ Hz, $^2J_{\text{P}'\text{P-cis}} = 31.1$ Hz, PMe_3), -9.8 (ddd, $^2J_{\text{PP-trans}} = 326.7$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 48.8$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 27.9$ Hz, PMe_3).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 153.1$ (ddd, $^2J_{\text{PP-trans}} = 55.6$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 48.8$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 46.1$ Hz $\text{P}(\text{OR})_3$), 9.2 (ddd, $^2J_{\text{PP-cis}} = 55.6$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 31.1$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 27.9$ Hz, PMe_3 -*trans* N), -5.9 (ddd, $^2J_{\text{PP-trans}} = 326.7$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 46.1$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 31.1$ Hz, PMe_3), -9.8 (ddd, $^2J_{\text{PP-trans}} = 326.7$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 48.8$ Hz, $^2J_{\text{PP-cis}} = 27.9$ Hz, PMe_3).

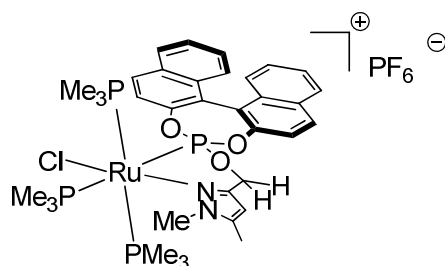
IR (KBr, cm^{-1}): 2975 (w), 2911 (m), 1591 (m), 1506 (m), 1430 (m), 1325 (m), 1299 (m), 1282 (m), 1230 (s), 1073 (m), 992 (m), 947 (vs), 822 (s), 809 (m), 793 (m), 752 (m), 714 (m), 597 (s).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_4\text{Ru}$ berechnet: C = 50.01 %, H = 5.76 %, N = 3.33 %

gefunden: C = 49.50 %, H = 5.70 %, N = 3.25 %

5.3.6 Chlorido[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]tris(trimethylphosphan)-ruthenium(II)-hexafluorophosphat (59)



Ansatz: 110.5 mg (0.25 mmol) Ligand **33**

119.1 mg (0.25 mmol) [Ru(PMe₃)₄Cl₂]

63 mg (0.25 mmol) AgPF₆

20 ml Acetonitril

20 + 10 ml Dichlormethan

Zu einer Lösung von [Ru(PMe₃)₄Cl₂] (119.1 mg, 0.25 mmol) in 10 ml Acetonitril wurde AgPF₆ (63 mg, 0.25 mmol) gegeben. Dabei war ein Farbumschlag von rot nach grün zu beobachten. Die Suspension wurde für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in 20 ml Dichlormethan aufgenommen, filtriert und das Filtrat zu einer Lösung des Liganden **33** (110.5 mg, 0.25 mmol) in 10 ml Dichlormethan gegeben. Die erhaltene farblose Lösung wurde für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingeeengt und 20 ml Diethylether zugegeben. Der erhaltene farblose Niederschlag wurde filtriert, zweimal mit 10 ml Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: M(C₃₅H₄₈ClF₆N₂O₃P₅Ru·) = 950.15 g/mol

211 mg (0.22 mmol, 89 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (600 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 8.11 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, H_{Ar}), 7.98–7.93 (m, 2H, H_{Ar}), 7.90 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.2 Hz, H_{Ar}), 7.75 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.9 Hz, H_{Ar}), 7.60 (d, 1H, ³J_{HH} = 8.8 Hz, H_{Ar}), 7.51–7.42 (m, 2H, H_{Ar}), 7.34 (m, 2H, H_{Ar}), 7.29–7.24 (m, 2H, H_{Ar}), 5.94 (s, 1H, H_{4pz}), 4.78 (dd, 1H, ²J_{HH} = 11.4 Hz, ³J_{PH} = 5.1 Hz, CH₂), 4.09 (dd, 1H, ²J_{HH} = 11.4 Hz, ³J_{PH} = 4.4 Hz, CH₂), 3.70 (s, 3H, N-Me), 2.24 (s, 3H, CH₃), 1.50 (br, 18H, 2 PMe₃), 1.04 (br, 9H, PMe₃).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 149.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz), 148.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz), 144.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz), 140.2, 132.9, 132.5, 131.7, 130.5, 128.8, 128.5, 128.5, 127.3, 127.1, 126.9, 126.6, 126.0, 125.6, 125.6, 123.8, 122.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.4$ Hz), 122.4, 121.1, 105.6 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 64.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, CH_2), 36.2 (*N*-Me), 17.0-15.0 (m, PMe_3), 11.2 (CH_3).

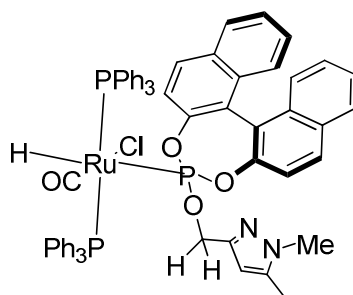
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 143.1 (dt, $^2J_{\text{P}'\text{P}-\text{trans}} = 485.7$ Hz, $^2J_{\text{P}'\text{P}-\text{cis}} = 46.6$ Hz), -7.6 (m, 2 PMe_3), -10.4 (dt, $^2J_{\text{P}'\text{P}-\text{trans}} = 485.7$ Hz, $^2J_{\text{P}'\text{P}-\text{cis}} = 37.7$ Hz, PMe_3), -144.3 (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0$ Hz, PF_6^-).

IR (KBr, cm^{-1}): 3058 (w), 2979 (m), 2915 (m), 1591 (m), 1507 (m), 1465 (m), 1428 (m), 1324 (m), 1288 (m), 1227 (s), 1074 (m), 992 (s), 949 (vs), 842 (vs, PF_6^-), 753 (m), 699 (m), 602 (s), 575 (m), 558 (s, PF_6^-).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{35}\text{H}_{48}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_5\text{Ru}$	berechnet: C = 44.24 %, H = 5.09 %, N = 2.95 %
+ MeCN	C = 44.83 %, H = 5.19 %, N = 4.24 %
	gefunden: C = 43.29 %, H = 5.34 %, N = 3.82 %

5.3.7 (Carbonyl)(hydrido)[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclo-hepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]-bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid (60)



Ansatz: 70.0 mg (0.16 mmol) Ligand **33**

150.0 mg (0.16 mmol) [Ru(PPh₃)₃COHCl]

20 ml THF

Zu einer Lösung von [Ru(PPh₃)₃COHCl] (150 mg, 0.16 mmol) in 20 ml THF wurde **33** (70 mg, 0.16 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde anschließend für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel entfernt und der farblose Rückstand in wenig Dichlormethan gelöst und auf neutrales Aluminiumoxid (1 x 10 cm) gegeben. Nun wurde zunächst mit 50 ml Dichlormethan gespült. Anschließend wurde die Produktfraktion mit Ethylacetat eluiert. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der farblose Feststoff im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{63}\text{H}_{52}\text{ClN}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}\cdot) = 1130.54 \text{ g/mol}$

137 mg (0.12 mmol, 77 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 7.90$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.83-7.77 (m, 9H, H_{Ar}), 7.66 (pt, 6H, H_{Ar}), 7.55 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.48 – 7.43 (m, 1H, H_{Ar}), 7.38 – 7.33 (m, 2H, H_{Ar}), 7.33-7.28 (m, 3H, H_{Ar}), 7.23 (pt, 7H, H_{Ar}), 7.21-7.17 (m, 2H, H_{Ar}), 7.07 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.04 (pt, 3H, H_{Ar}), 6.98 (pt, 7H, H_{Ar}), 5.65 (s, 1H, H_{4pz}), 4.18 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 5.8 \text{ Hz}$, CH₂), 3.73 (dd, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{PH}} = 4.9 \text{ Hz}$, CH₂), 3.64 (s, 3H, *N*-Me), 2.14 (s, 3H, CH₃), -5.29 (dt, 1H, $^2J_{\text{PH-trans}} = 203.0 \text{ Hz}$, $^2J_{\text{PH-cis}} = 21.3 \text{ Hz}$, H).

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, 25°C, CDCl₃): $\delta[\text{ppm}] = 199.6$ (m, CO), 149.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.9 \text{ Hz}$), 149.2 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.5 \text{ Hz}$), 146.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 7.1 \text{ Hz}$), 138.7, 136.3 (m, *i*-PPh₃), 135.8 (m, *i*-PPh₃), 134.7 (m, *o*-PPh₃), 134.3 (m, *o*-PPh₃), 132.9, 132.8, 131.7, 131.2, 130.3, 129.9, 129.4

(*p*-PPh₃), 129.1 (*p*-PPh₃), 128.4, 128.3, 127.7 (m, *m*-PPh₃), 127.5 (m, *m*-PPh₃), 127.4, 126.3, 125.7, 125.2, 125.0, 124.0, 122.8, 122.1, 121.5, 105.2, 63.6 (d, ²J_{PC} = 11.7 Hz), 36.0, 11.3.

³¹P{¹H} -NMR (162 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 146.1-147.5 (m, P(OR)₃), 39.0 (dd, ²J_{PP-*trans*} = 282.2 Hz, ²J_{PP-*cis*} = 25.7 Hz, PPh₃), 37.4 (dd, ²J_{PP-*trans*} = 282.2 Hz, ²J_{PP-*cis*} = 23.9 Hz, PPh₃)

IR (KBr, cm⁻¹): 3052 (s), 2961 (m), 1994 (vs, CO), 1589 (m), 1481 (s), 1464 (s), 1433 (vs), 1325 (s), 1228 (vs), 1192 (s), 1091 (s), 1072 (s), 1027 (s), 998 (s), 984 (s), 948 (vs), 825 (s), 811 (s), 745 (vs), 695 (vs), 596 (s), 539 (s), 520 (vs).

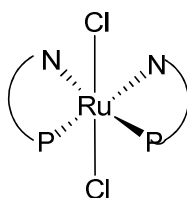
IR (CHCl₃, cm⁻¹): 1966 (CO).

Elementaranalyse:

C₃₅H₄₈ClF₆N₂O₃P₅Ru berechnet: C = 66.93 %, H = 4.64 %, N = 2.48 %

 gefunden: C = 67.58 %, H = 5.12 %, N = 2.03 %

5.3.8 Dichlorido-bis[4-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)methoxy]3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta-[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin]ruthenium(II) (61)



Ansatz: 220.8 mg (0.5 mmol) Ligand **33**

239.7 mg (0.25 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂]

25 ml THF

Zu einer Suspension von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (239.7 mg, 0.25 mmol) in 25 ml THF wurde **33** (220.8 mg, 0.25 mmol) gegeben und die Reaktionsmischung für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dabei war ein Farbwechsel nach orange-rot zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml reduziert und 20 ml Diethylether zugegeben. Der orange-rote Niederschlag wurde filtriert und zwei mal mit je 10 ml Diethylether gewaschen. Das erhaltene Isomerengemisch wurde dreimal mit je 10 ml Acetonitril gewaschen. Der erhaltene orangefarbene Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(\text{C}_{62}\text{H}_{51}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_3\text{Ru}\cdot) = 1136.98 \text{ g/mol}$

148 mg (0.13 mmol, 52 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 8.13$ (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.84 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.73 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.9 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.65 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.53 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 7.24-7.30 (m, 1H, H_{Ar}), 7.04 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.96-7.02 (m, 3H, H_{Ar}), 6.76 (m, 1H, H_{Ar}), 6.53 (d, 1H, $^2J_{\text{HH}} = 11.9 \text{ Hz}$, CH_2), 6.19 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, H_{Ar}), 6.14 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.75 (m, 1H, CH_2), 3.79 (s, 3H, N-CH_3), 3.32 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 150.1, 149.6, 147.9, 142.9, 132.3, 131.3, 130.9, 130.8, 128.9, 128.7, 128.1, 127.9, 127.3, 127.2, 125.2, 124.9, 124.7, 124.5, 124.0, 121.8$ (2C), 120.9, 107.3 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 62.7, 36.5, 12.2.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (243 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 168.7$.

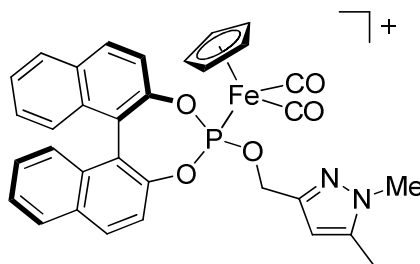
IR (KBr, cm^{-1}): 3052 (br), 2949 (br), 1619 (m), 1592 (s), 1507 (s), 1465 (s), 1431 (s), 1360 (s), 1326 (s), 1233 (vs), 1201 (s), 1194 (s), 1057 (s), 1024 (s), 984 (s), 960 (vs), 861 (vs), 843 (vs), 833 (vs), 775 (s), 699 (s), 623 (s), 616 (s), 599 (s), 573 (s).

Elementaranalyse:

$C_{52}H_{42}Cl_2N_4O_6P_2Ru$ berechnet: C = 59.32 %, H = 4.02 %, N = 5.32 %

gefunden: C = 59.32 %, H = 4.32 %, N = 5.22 %

5.3.9 [(4-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)methoxy)3,5-dioxa-4-phosphacyclohepta[2,1-a;3,4-a']dinaphthalin](cyclopentadienyl)eisen(II)-dicarbonylhexafluorophosphat (62)



Ansatz: 110.2 mg (0.25 mmol) Ligand **33**

76.0 mg (0.25 mmol) $[FeCp(CO)_2I]$

63 mg (0.25 mmol) $AgPF_6$

30 + 10 ml THF

Zu einer Lösung von $[FeCp(CO)_2I]$ (76.0 mg, 0.25 mmol) in 30 ml THF wurde $AgPF_6$ (63 mg, 0.25 mmol) gegeben. Die erhaltene Suspension wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ligand **33** in 10 ml THF langsam zugegeben und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat auf 5 ml eingengt. Durch Zugabe von 20 ml Diethylether wurde das Produkt ausgefällt und anschließend zweimal mit je 10 ml Ether gewaschen. Der erhaltene braune Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: $M(C_{33}H_{26}F_6FeN_2O_5P_2) = 762.35 \text{ g/mol}$

145 mg (0.19 mmol, 76 %)

Charakterisierung:

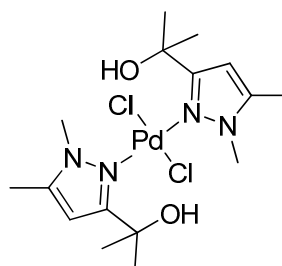
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 7.85\text{-}8.10$ (m, 4H), 7.45-7.60 (m, 4H), 7.25-7.35 (m, 4H), 5.91 (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.90-5.20 (m, 5H, H_{cp}), 3.47 (s, 3H, *N*-Me), 3.41 (s, 1H, CH_2), 2.14 (s, 3H, CH_3), 1.62 (s, 1H, CH_2).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (243 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 129.2, -144.1$ (sept, $^1J_{\text{PF}} = 712.0 \text{ Hz}$, PF_6^-).

IR (KBr, cm^{-1}): 2942 (m), 2861 (m), 2045 (s, CO), 1999 (s, CO), 1590 (m), 1508 (m), 1464 (m), 1431 (m), 1323 (m), 1224 (s), 1156 (m), 1112 (m), 998 (m), 977 (m), 946 (s), 843 (vs, PF_6^-), 752 (m), 599 (m), 558 (s, PF_6^-).

IR (CHCl_3 , cm^{-1}): 2044 (s, CO), 2001 (s, CO).

5.3.10 *trans*-Dichlorido[bis(2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol)]palladium(II) (67)



Ansatz: 78 mg (0.5 mmol) Ligand **21**

95.8 mg (0.25 mmol) $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$

10 + 5 ml Dichlormethan

Eine Lösung von **21** (78 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Dichlormethan wurde langsam zu einer Lösung von $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ (95.8 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Dichlormethan gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei war ein Farbwechsel von rot-braun nach gelb zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingeengt, 20 ml Diethylether zugegeben und der erhaltene gelbe Niederschlag filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether wurde der gelbe Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Rohproduktes in Chloroform konnte das Produkt in Form orangefarbener Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}) = 485.72 \text{ g/mol}$

76.3 mg (0.16 mmol, 63 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 5.94$ (s, 1H, $\text{H}_{4\text{pz}}$), 4.67 (s, 3H, *N*-Me), 4.04 (br, 1H, OH), 2.28 (s, 3H, CH_3), 1.78 (s, 6H, $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): $\delta[\text{ppm}] = 158.9$ ($\text{C}_{3\text{pz}}$), 143.4 ($\text{C}_{5\text{pz}}$), 105.4 ($\text{C}_{4\text{pz}}$), 69.4 (COH), 38.5 (*N*- CH_3), 31.4 (CCH_3), 12.3 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr, cm^{-1}): 3468 (vs, OH), 3134 (s), 2984 (vs), 2972 (vs), 2943 (s), 2927 (s), 1557 (vs), 1439 (vs), 1426 (vs), 1392 (vs), 1363 (vs), 1334 (s), 1211 (vs), 1193 (vs), 1141 (vs), 965 (vs), 865 (m), 810 (vs), 720 (m).

IR (CH_3CN , cm^{-1}): 3628 (vs, ν_a OH), 3544 (vs, ν_s OH).

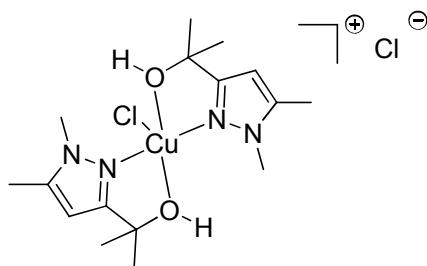
Elementaranalyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$

berechnet: C = 39.56 %, H = 5.81 %, N = 11.53 %

gefunden: C = 39.55 %, H = 5.86 %, N = 11.56 %

5.3.11 Chlorido[bis(2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol)]kupfer(II)chlorid (68)



Ansatz: 78 mg (0.5 mmol) Ligand **21**

33.6 mg (0.25 mmol) CuCl_2

10 + 5 ml Aceton

Eine Lösung von **21** (78 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Aceton wurde langsam zu einer Lösung von CuCl_2 (33.6 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Aceton gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei war ein Farbwechsel von rot-braun nach grün zu beobachten. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingengt, 20 ml Diethylether zugegeben und der erhaltene grüne Niederschlag filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Rohproduktes in Chloroform konnte das Produkt in Form grüner Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Cu}) = 442.86 \text{ g/mol}$

84 mg (0.19 mmol, 76 %)

Charakterisierung:

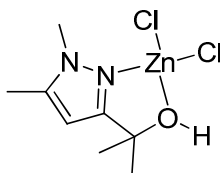
IR (KBr, cm^{-1}): 3445 (m, OH), 3131 (s), 2974 (vs), 2851 (s), 2706 (m), 1556 (s), 1436 (s), 1391 (vs), 1363 (vs), 1308 (s), 1207 (s), 1176 (vs), 1127 (vs), 1028 (s), 956 (s), 867 (s), 820 (s), 768 (m), 661 (m).

IR (CH_3CN , cm^{-1}): 3628 (vs, ν_a OH), 3540 (vs, ν_s OH).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_2$ berechnet: C = 43.39 %, H = 6.37 %, N = 12.65 %

 gefunden: C = 43.42 %, H = 6.33 %, N = 12.63 %

5.3.12 Dichlorido(2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol)zink(II) (69)

Ansatz: 78 mg (0.5 mmol) Ligand **21**

34.1 mg (0.25 mmol) ZnCl₂

10 + 5 ml Aceton

Eine Lösung von **21** (78 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Aceton wurde langsam zu einer Lösung von ZnCl₂ (34.1 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Aceton gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 5 ml eingengt, 20 ml Diethylether zugegeben und der erhaltene farblose Niederschlag filtriert. Nach zweimaligem Waschen mit je 10 ml Diethylether wurde der Feststoff im Vakuum getrocknet. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung des Rohproduktes in Chloroform/Dichlormethan (1:1) konnte das Produkt in Form farbloser Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: M(C₈H₁₄Cl₂N₂OZn) = 290.53 g/mol

67 mg (0.23 mmol, 92 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (400 MHz, 25°C, CDCl₃): δ[ppm] = 6.10 (br, 1H, OH), 5.96 (s, 1H, H_{4pz}), 3.88 (s, 3H, N-CH₃), 2.32 (s, 3H, CCH₃), 1.73 (s, 6H, C(OH)(CH₃)₂).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, 25°C, CDCl_3): δ [ppm] = 156.5 (s, $\text{C}_{3\text{pz}}$), 144.3 (s, $\text{C}_{5\text{pz}}$), 101.7 (s, $\text{C}_{4\text{pz}}$), 75.4 (s, COH), 36.4 (s, $N\text{-CH}_3$), 30.6 (s, CH_3), 11.5 (s, $\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$).

IR (KBr, cm^{-1}): 3273 (vs, OH), 2978 (s), 1627 (w), 1552 (vs), 1439 (s), 1386 (vs), 1303 (vs), 1295 (s), 1168 (vs), 1119 (vs), 1027 (s), 948 (m), 857 (vs), 817 (vs), 657 (m), 485 (w).

IR (CH_3CN , cm^{-1}): 3628 (vs, ν_a OH), 3544 (vs, ν_s OH).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_2$ berechnet: C = 33.07 %, H = 4.86 %, N = 9.64 %

 gefunden: C = 33.22 %, H = 4.89 %, N = 9.69 %

5.3.13 *fac*-Tris (2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol)cobalt(II)tetrachlorocobaltat (70)

Ansatz: 78 mg (0.5 mmol) Ligand **21**

59.5 mg (0.25 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10 + 5 ml Methanol

Eine Lösung von **21** (78 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Methanol wurde langsam zu einer Lösung von $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59.5 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Methanol gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 10 ml eingengt. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung konnte das Produkt in Form blauer Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $\text{M}(\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{CoN}_6\text{O}_3) = 722.31 \text{ g/mol}$

157 mg (0.22 mmol, 87 %)

Charakterisierung:

IR (KBr, cm^{-1}): 3221 (vs, OH), 2977 (vs), 2695 (m), 1631 (m), 1556 (vs), 1497 (m), 1444 (s), 1385 (vs), 1352 (vs), 1289 (vs), 1205 (vs), 1177 (vs), 1119 (vs), 1018 (vs), 951 (s), 859 (s), 815 (s), 762 (m), 653 (m), 573 (m), 481 (m), 435 (m).

IR (CH_3CN , cm^{-1}): 3626 (vs, ν_a OH), 3540 (vs, ν_s OH).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{Co}_2\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{O}_3$ berechnet: C = 39.91 %, H = 5.86 %, N = 11.63 %
 gefunden: C = 39.35 %, H = 5.65 %, N = 11.44 %

5.3.14 *fac*-Tris (2-(1,5-dimethylpyrazol-3-yl)propan-2-ol)nickel(II)tetrachloronickelat (71)

Ansatz: 78 mg (0.5 mmol) Ligand **21**

59.4 mg (0.25 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

10 + 5 ml Methanol

Eine Lösung von **21** (78 mg, 0.5 mmol) in 10 ml Methanol wurde langsam zu einer Lösung von $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (59.4 mg, 0.25 mmol) in 5 ml Methanol gegeben. Die Reaktionslösung wurde anschließend für vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde auf 10 ml eingengt. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in diese Lösung konnte das Produkt in Form grüner Kristalle erhalten werden.

Ausbeute: $M(\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{NiO}_3) = 721.83 \text{ g/mol}$

114 mg (0.16 mmol, 63 %)

Charakterisierung:

IR (KBr, cm^{-1}): 3392 (vs), 3229 (vs), 1626 (s), 1557 (s), 1444 (s), 1386 (s), 1293 (s), 1174 (s), 1119 (s), 1019 (s), 951 (m), 861 (s), 816 (m), 764 (m), 655 (m).

IR (CH_3CN , cm^{-1}): 3625 (vs, ν_{a} OH), 3540 (vs, ν_{s} OH).

Elementaranalyse:

$\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Cl}_4\text{N}_6 \text{Ni}_2\text{O}_3$

berechnet: C = 39.93 %, H = 5.86 %, N = 11.64 %

gefunden: C = 39.57 %, H = 6.02 %, N = 11.50 %

5.4 Katalyseexperimente

5.4.1 Trost-Tsuji-Reaktion

Methode 1

Unter Schutzgasatmosphäre wurde NaH (32 mg, 1.34 mmol) in 5 ml trockenem THF suspendiert und anschließend Dimethylmalonat (177 mg, 1.34 mmol) zugegeben und die Lösung für 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde eine Lösung von *rac*-(*E*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat (170 mg, 0.67 mmol), und 6.7 μmol des entsprechenden Katalysators in 5 ml trockenem THF zugegeben. Dabei war ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten. Optional wurden 10 mol% NaBARF bzw. Tetrabutylammoniumhalogenid zugesetzt. Die Lösung wurde anschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden 5 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Umsatz wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Zur Abtrennung der Edukte wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/Diethylether 4:1) gereinigt. Vom gereinigten Produkt wurden 5 mg in 0.5 ml CDCl_3 gelöst und 17 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zugegeben und ein $^1\text{H-NMR}$ -spektrum vermessen.

Methode 2

Unter Schutzgasatmosphäre wurden *rac*-(*E*)-1,3-Diphenyl-2-propen-1-ylacetat (170 mg, 0.67 mmol), Dimethylmalonat (177 mg, 1.34 mmol), BSA (300 μl , 1.34 mmol), KOAc (10 mg) und 6.7 μmol des entsprechenden Katalysators in 10 ml trockenem Dichlormethan gelöst und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Optional wurden 10 mol% NaBARF bzw. Tetrabutylammoniumhalogenid zugesetzt. Nach ca. 30 Minuten war ein Farbumschlag nach gelb zu beobachten. Danach wurden 5 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben und für 15 Minuten gerührt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die

wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Der Umsatz wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Zur Abtrennung der Edukte wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch (SiO_2 , Hexan/Diethylether 4:1) gereinigt. Vom gereinigten Produkt wurden 5 mg in 0.5 ml CDCl_3 gelöst und 17 mg $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ zugegeben und ein $^1\text{H-NMR}$ -spektrum vermessen.

5.4.2 Hydrierung von Acetophenon

Acetophenon (350 μl , 3.0 mmol) und 10 mg Kalium-*tert*-butanolat wurden in 20 ml trockenem Isopropanol gelöst, der entsprechende Katalysator zugegeben und die Lösung in den Autoklaven gegeben. Nun wurde fünfmal Wasserstoff (80 bar) auf die Aperatur gegeben und wieder abgelassen. Anschließend wurde der entsprechende Wasserstoffdruck angelegt und für die gewünschte Zeit gerührt. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS bestimmt. Nun wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zur Bestimmung des *ee*-Wertes wurde ein Tropfen des Produktes zu einer Lösung des chiralen Chlorphosphits und Triethylamin in CDCl_3 gegeben und ein ^{31}P NMR-Spektrum vermessen.

5.4.3 Transferhydrierung

In einem Dreihalkolben mit Rückflusskühler wurden Acetophenon (350 μl , 3.0 mmol) und 10 mg Kalium-*tert*-butanolat in 20 ml trockenem Isopropanol gelöst, der entsprechende Katalysator zugegeben und die Lösung für die gewünschte Zeit bei der entsprechenden Temperatur gerührt. Die Proben wurden im Stickstoffgegenstrom entnommen. Die Ausbeute wurde mittels GC/MS bestimmt. Nun wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Pentan aufgenommen und über Kieselgel filtriert. Das Filtrat wurde über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Zur Bestimmung des *ee*-Wertes

wurde ein Tropfen des Produktes zu einer Lösung des chiralen Chlorphosphits und Triethylamin in CDCl_3 gegeben und ein ^{31}P -NMR-Spektrum vermessen.

5.4.4 Hydrierung von Itaconsäurediethylester

Unter Schutzgasatmosphäre wurde Itaconsäuredimethylester (158 mg, 1.0 mmol) in 20 ml trockenem Methanol bzw. Dichlormethan gelöst und der entsprechende Katalysator zugegeben. Anschließend wurde der Kolben an eine Wasserstoffbürette angeschlossen und 60 Stunden bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Danach wurde die Ausbeute mittels GC/MS bestimmt. Nach Entfernen des Lösungsmittels am Rotaionsverdampfer wurde der Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen, über Silicagel filtriert und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der *ee*-Wert nach Zusatz von $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ NMR-spektroskopisch bestimmt.

5.4.5 Suzuki-Kupplung

Unter Schutzgasatmosphäre wurde 2-Methyl-1-naphthylboronsäure (60 mg, 0.32 mmol), 1-Brom-2-methylnaphthalin (35 mg, 0.16 mmol), die entsprechende Base (0.7 mmol) und der Katalysator in 10 ml des entsprechenden Lösungsmittels gelöst und für 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden 5 ml einer gesättigten Ammoniumchloridlösung zugegeben, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 10 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute wurde NMR-spektroskopisch bestimmt.

6 Literaturverzeichnis

- [1] S. Hauptmann, G. Mann, „Stereochemie“, Spektrum Akademischer Verlag, 1. Auflage, **1996**.
- [2] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, “Organic Chemistry”, Oxford University Press, 1. Auflage, **2000**.
- [3] H. Lüllmann, K. Mohr, „Pharmakologie und Toxikologie“, Thieme Verlag, 14. Auflage, **1999**.
- [4] G. Hempelmann, D. F. M. Kuhn, *Der Anaesthetist*, **1997**, *46*, S3–S7.
- [5] H. Adams, C. Werner, C. *Der Anaesthetist*, **1997**, *46*, 1026–1042.
- [6] J. B. Taylor, D. J. Triggle, “Comprehensive Medicinal Chemistry II” Elsevier, **2007**, 713-736.
- [7] H. Caner, E. Groner, L. Levy, *Drug Discovery Today*, **2004**, *9*, 105-110.
- [8] W. S. Knowles, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1998-2007.
- [9] Ryoji Noyori, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2008-2023.
- [10] K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 2024-2032.
- [11] A. Grabulosa, J. Granell, G. Muller, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *251*, 25–90.
- [12] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 5946-5952.
- [13] I. D. Gridnev, M. Yasutake, N. Higashi, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5268-5276.
- [14] T. J. Colacot, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3101-3118.
- [15] G. Erre, S. Enthaler, K. Junge, S. Gladiali, M. Beller, *Coord. Chem. Rev.*, **2008**, *252*, 471–491.
- [16] M. J. Burk, J. E. Feaster, R. L. Harlow, *Tetrahedron Asymm.*, **1991**, *2*, 569-592.
- [17] P. von Matt, O. Loiseleur, G. Koch, A. Pfaltz, C. Lefebvre, T. Feucht, G. Helmchen, *Tetrahedron Asymm.*, **1994**, *5*, 573-584.
- [18] P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics*, **1995**, *14*, 842-847.
- [19] G. C. Hargaden, P. J. Guiry, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 2505–2550.
- [20] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 6429-6433.
- [21] U. Nagel, E. Kinzel, J. Andrade, G. Prescher, *Chem. Ber.*, **1986**, *119*, 3326-3343.

-
- [22] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 7932-7934.
- [23] M. Berthod, G. Mignani, G. Woodward, M. Lemaire, *Chem. Rev.*, **2005**, *105*, 1801-1836.
- [24] A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron*, **1984**, *40*, 1245-1253.
- [25] T. Jozak, M. Fischer, J. Thiel, Y. Sun, H. Kelm, W.R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1445-1452.
- [26] N. Sakai, S. Mano, K. Nozaki, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 7033-7034.
- [27] A. Togni, C. Breutel, A. Schnyder, F. Spindler, H. Landert, A. Tijani, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4062-4066.
- [28] D. W. Norman, C. A. Carraz, D. J. Hyett, P.G. Pringle, J. B. Sweeney, A. G. Orpen, H. Phetmung, R. L. Wingad, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6840-6847.
- [29] J. Scherer, G. Huttner, M. Büchner, J. Bakos, *J. Organometal. Chem.*, **1996**, *520*, 45-58.
- [30] T. L. Schull, D.A. Knight, *Tetrahedron Asymmetry*, **1999**, *10*, 207-211.
- [31] K. Matsumura, H. Shimizu, T. Saito, H. Kumobayashi, *Adv. Synth. Catal.*, **2003**, *345*, 180-184.
- [32] J. Wassenaar, S. van Zutphen, G. Mora, P. Le Floch, M. A. Siegler, A. L. Spek, J. N. H. Reek, *Organometallics*, **2009**, *28*, 2724-2734.
- [33] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, T. Mise, M. Kagotani, M. Tajika, M. Kumada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 180-186.
- [34] Y. Nishibayashi, A. Yamauchi, G. Onodera, S. Uemura, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 5875-5880.
- [35] N. C. Payne, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 182-188.
- [36] P. J. Guiry, C. P. Saunders, *Adv. Synth. Catal.*, **2004**, *346*, 497-537.
- [37] A. Pfaltz, *Acta Chem. Scand. B*, **1996**, *50*, 189-194.
- [38] G. Helmchen, S. Kudis, P. Sennhenn, H. Steinhagen, *Pure Appl. Chem.*, **1997**, *69*, 513-518.
- [39] G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.*, **2000**, *33*, 336-345.
- [40] A. Lightfoot, P. Schnider and A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 2897-2899.
- [41] P. Kočovský, Š. Vyskočil, M. Smrčina, *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3213-3245.
- [42] Y. Uozumi, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 9887-9888.

- [43] Š. Vyskočil, M. Smrčina, V. Hanuš, M. Polášek, P. Kočovský, *J. Org. Chem.*, **1998**, *63*, 7738-7748.
- [44] Y. Wang, X. Li, J. Sun, K. Ding, *Organometallics*, **2003**, *22*, 1856-1862.
- [45] Y. Imai, W. Zhang, T. Kida, Y. Nakatsuji, I. Ikeda, *Tetrahedron Lett.*, **1998**, *39*, 4343-4346.
- [46] M. Ogasawara, K. Yoshida, H. Kamei, K. Kato, Y. Uozumi, T. Hayashi, *Tetrahedron Asymm.*, **1998**, *9*, 1779-1787.
- [47] K. Selvakumar, M. Valentini, M. Wörle, P. S. Pregosin, *Organometallics*, **1999**, *18*, 1207-1215.
- [48] C. May, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2009**.
- [49] C. May, Y. Sun, W. R. Thiel, *Z. Naturforsch. B*, **2009**, *64b*, 1438-1448.
- [50] A. Schnyder, L. Hintermann, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 931-933.
- [51] A. Caiazzo, S. Dalili, A. K. Yudin, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2597-2600.
- [52] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Organometallics*, **2009**, *28*, 3049-3058.
- [53] P. W. N. M. van Leeuwen, P. C. J. Kamer, C. Claver, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.*, published online 18.11.2010, DOI 10.1021/cr1002497.
- [54] H. Fernández-Pérez, P. Etayo, A. Panossian, A. Vidal-Ferran, *Chem. Rev.*, published online 18.11.2010, DOI 10.1021/cr100244e.
- [55] A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fournieux, A. van den Heuvel, J. Levêque, F. Mazé, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.*, **2000**, 4011-4027.
- [56] M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 3889-3890.
- [57] Y. Xu, N. W. Alcock, G. J. Clarkson, G. Docherty, G. Woodward, M. Wills, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 4105-4107.
- [58] Y. Mata, O. Pàmies, M. Diéguez, *Adv.Synth. Catal.*, **2009**, *351*, 3217-3234.
- [59] M. Diéguez, O. Pàmies, *Acc. Chem. Res.*, **2010**, *43*, 312-322.
- [60] R. Prétôt, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 323-325.
- [61] D. Drommi, F. Faraone, G. Franciò, D. Belletti, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Organometallics*, **2002**, *21*, 761-764.
- [62] M. Diéguez, O. Pàmies, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 3653-3669.
- [63] J. Mazuela, A. Paptchikhine, P. Tolstoy, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 620-638.

-
- [64] Houben-Weyl, *Methoden Der Organischen Chemie Band E8b, Heterene III/Teil2*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1994**, 399 ff.
- [65] W. R. Thiel and J. Eppinger, *Chem. Eur. J.*, **1997**, *3*, 696-705.
- [66] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 3648-3654.
- [67] A. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. Thiel, *Synthesis*, **2001**, 55-62.
- [68] D. Dehe, C. Lothschütz, W. R. Thiel, *New J. Chem.*, **2010**, *34*, 526-532.
- [69] W. Thiel, M. Angstl, T. Priermeier, *Chem. Ber.*, **1994**, *127*, 2373-2377.
- [70] W. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 1737-1738.
- [71] A. Togni, U. Burckhardt, V. Gramlich, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 1031-1037.
- [72] T. Hayashi, A. Okada, T. Suzuka, M. Kawatsura, *Org. Lett.*, **2003**, *5*, 1713-1715.
- [73] R. Hilgraf, A. Pfaltz, *Adv. Synth. Catal.*, **2005**, *347*, 61-77.
- [74] M. Ogasawara, K. Yoshida, T. Hayashi, *Heterocycles*, **2000**, *52*, 195-201.
- [75] K. Selvakumar, M. Valentini, P. S. Pregosin, *Organometallics*, **2000**, *19*, 1299-1307.
- [76] M. O. Fitzpatrick, H. Müller-Bunz, P. J. Guiry, *Eur. J. Org. Chem.*, **2009**, 1889-1895.
- [77] A. N. Cammidge, K. V. L. Crépy, *Chem Commun.*, **2000**, 1723-1724.
- [78] K. Mikami, T. Miyamoto, M. Hatano, *Chem Commun.*, **2004**, 2082-2083.
- [79] M. Genov, A. Almorín, P. Espinet, *Chem. Eur. J.*, **2006**, *12*, 9346-9352.
- [80] Y. Uozumi, Y. Matsuura, T. Arakawa, Y. M. A. Yamada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 2708-2710.
- [81] F. Naud, C. Malan, F. Spindler, C. Rüggeberg, A. T. Schmidt, H. Blaser, *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, *348*, 47-50.
- [82] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.*, **2007**, *40*, 1300-1308.
- [83] J. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics*, **1996**, *15*, 1087-1089.
- [84] T. Langer, G. Helmchen, *Tetrahedron Lett.*, **1996**, *37*, 1381-1384.
- [85] C. Gunanathan, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 8661-8664.
- [86] S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8126-8129.
- [87] D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 8130-8133.
- [88] J. Xie, S. Zhu, Q. Zhou, *Chem. Rev.*, published online 17.12.2010, DOI 10.1021/cr100218m.

-
- [89] S. S. Smidt, F. Menges, A. Pfaltz, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2023-2026.
- [90] L. Wang, R. Guo, Y. Li, A. S. C. Chan, *Tetrahedron Asymm.*, **2005**, *16*, 3198-3204.
- [91] A. Aghmiz, A. M. Masdeu-Bultó, C. Claver, D. Sinou, *J. Mol. Catal. A*, **2002**, *184*, 111-119.
- [92] A. K. H. Knöbel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett*, **1997**, 1429-1431.
- [93] K. Kawamura, H. Fukuzama, M. Hayashi, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3509-3512.
- [94] A. Alexakis, J. E. Bäckvall, N. Krause, O. Pàmies, M. Diéguez, *Chem. Rev.*, **2008**, *108*, 2796-2823.
- [95] N. Chabert-Couchouron, C. Reibel, C. Marzin, G. Tarrago, *Anales de Quimica*, **1996**, *92*, 70-78.
- [96] K. McClure, M. Hack, L. Huang, C. Sehon, M. Morton, L. Li, T. D. Barrett, N. Shankley, J. G. Breitenbucher, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2006**, *16*, 72-76.
- [97] J. Catalin, F. Fabero, R. Claramunt, M. Dolores SantaMaria, M. de la Concepcion Foces-Foces, F. Cane, M. Martinez-Ripoll, J. Elguero, R. Sastre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5039-5048.
- [98] A. K. Ghosh, K. Xi, K. Ratia, B. D. Sanatarsiero, W. Fu, B. H. Harcourt, P. A. Rota, S. C. Baker, M. E. Johnson, A. D. Mesecar, *J. Med. Chem.*, **2005**, *48*, 6767-6771.
- [99] C. Beyer, L. Claisen, *Chem. Ber.*, **1887**, *20*, 2178-2188.
- [100] A. L. Lehninger, *J. Biol. Chem.*, **1944**, *153*, 561-570.
- [101] J. J. Parlow, D. A. Mischke, S. S. Woodard, *J. Org. Chem.*, **1997**, *62*, 5908-5919.
- [102] M. J. S. Dewar, F. E. King, *J. Chem. Soc.*, **1995**, 114-116.
- [103] C. Bülow, *Chem. Ber.*, **1887**, *20*, 2198-2209.
- [104] T. van Herk, J. Brussee, A. M. C. H. van den Nieuwendijk, P. A. M. van der Klein, A. P. Ijzerman, C. Stannek, A. Burmeister, A. Lorenzen, *J. Med. Chem.*, **2003**, *46*, 3945-3951.
- [105] T. Gharbaoui, P. J. Skinner, Y. Shin, C. Averbuj, J. Jung, B. J. Johnson, T. Duong, M. Decaire, J. Uy, M. C. Cherrier, P. J. Webb, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2007**, *17*, 4914-4919.
- [106] L. Infantes, C. Foces-Foces, R. M. Claramunt, C. Lopez, N. Jagerovic, J. Elguero, *Heterocycles*, **1999**, *50*, 227-242.
- [107] A. Schmidt, T. Habeck, M. K. Kindermann, M. Nieger, *J. Org. Chem.*, **2003**, *68*, 5977-5982.

-
- [108] M. A. P. Martins, R. A. Freitag, A. Da Rosa, A. F. C. Flores, N. Zanatta, H. G. Bonacorso, *J. Heterocyclic Chem.*, **1999**, *36*, 217-220.
- [109] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 48-76.
- [110] K. Ding, Y. Wang, L. Zhang, Y. Wu, *Tetrahedron*, **1996**, *52*, 1005-1010.
- [111] D. S. Lingenfalter, R. C. Helgeson, D. J. Cram, *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 393-406.
- [112] Q. S. Hu, D. Vitharana, L. Pu, *Tetrahedron Asymm.*, **1995**, *6*, 2123-2126.
- [113] C. Fabri, G. Delogu, O. De Lucchi, *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*, 6599-6601.
- [114] Z. Shan, Y. Xiong, W. Li, D. Zhao, *Tetrahedron Asymm.*, **1998**, *9*, 3985-3989.
- [115] M. Periasamy, L. Venkatraman, S. Sivakumar, N. Sampathkumar, C. R. Ramanathan, *J. Org. Chem.*, **1999**, *64*, 7643-7645.
- [116] D. Cai, D. L. Hughes, T. R. Verhoeven, P. J. Reider, *Tetrahedron Lett.*, **1995**, *36*, 7991-7994.
- [117] N. Cramer, S. Laschat and A. Baro, *Organometallics*, **2006**, *25*, 2284-2291.
- [118] M. Ostermeier, B. Brunner, C. Korff, G. Helmchen, *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, *17*, 3453-3459.
- [119] M. T. Alonso, O. Juanes, J. de Mendoza, J. C. Rodríguez-Ubis, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *430*, 335-347.
- [120] S. Roßenbach, *Dissertation*, Bergische Universität Wuppertal, **2003**.
- [121] G. Franciò, D. Drommi, C. Graiff, F. Faraone, A. Tiripicchio, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *338*, 59-68.
- [122] I. K. Boessenkool, J. C. A. Boeyens, *J. Cryst. Mol. Struct.*, **1980**, *10*, 11-18.
- [123] U. Burckhardt, V. Gramlich, P. Hofmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmann, A. Togni, *Organometallics*, **1996**, *15*, 3496-3503.
- [124] R. Kadyrov, A. Börner, R. Selke, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 705-711.
- [125] P. Dotta, A. Magistrato, U. Rothlisberger, P. Pregosin, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3033-3041.
- [126] K. Gavrilov, O. Bondarev, R. Lebedev, A. Shiryaev, S. Lyubimov, A. Polosukhin, G. Grintselev-Knyazev, K. Lyssenko, S. Moiseev, N. Ikonnikov, V. Kalinin, V. Davankov, A. Korostylev, H.-J. Gais, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2002**, 1367-1376.
- [127] M. Agostinho, P. Braunstein, R. Welter, *Dalton Trans.*, **2007**, 759-770.
- [128] I. Moldes, E. de la Encarnación, J. Ros, A. Alvarez-Larena, J. Piniella, *J. Organomet. Chem.*, **1998**, *566*, 165-174.

-
- [129] H. Werner, H. Kletzin, K. Roder, *J. Organomet. Chem.*, **1988**, 355, 401-417.
- [130] P. Pertici, E. Pitzalis, F. Marchetti, C. Rosini, O. Salvadori, M. A. Bennet, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 466, 221-231.
- [131] M. A. Bennet, G. B. Robertson, A. K. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, 43, C41-C43.
- [132] B. Kure, S. Ogo, D. Inoki, H. Nakai, K. Isobe, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 14366-14374.
- [133] I. Berger, M. Hanif, A. A. Nazarov, C. G. Hartinger, R. O. John, M. L. Kuznetsov, M. Groessl, F. Schmitt, O. Zava, F. Biba, V. B. Arion, M. Galanski, M. A. Jakupec, L. Juillerat-Jeanneret, P. J. Dyson, B. K. Keppler, *Chem. Eur. J.*, **2008**, 14, 9046-9057.
- [134] P. E. Lock, D. W. Hughes, M. J. McGlinchey, *Organometallics*, **1997**, 16, 4355-4361.
- [135] A. Pirro, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, **2010**.
- [136] M. Weber, *Dissertation*, Universität Regensburg, **2002**.
- [137] H. Brunner, F. Henning, M. Weber, M. Zabel, D. Carmona, F. J. Lahoz, *Synthesis*, **2003**, 1091-1099.
- [138] H. Brunner, M. Weber, M. Zabel, T. Zwack, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 1859-1862.
- [139] J. W. Faller, B. J. Grimmond, *Organometallics*, **2001**, 20, 2454-2458.
- [140] D. Carmona, C. Vega, N. García, F. J. Lahoz, S. Elipe, L. A. Oro, M. P. Lamata, F. Viguri, R. Borao, *Organometallics*, **2006**, 25, 1592-1606.
- [141] A. García-Fernández, J. Gimeno, E. Lastra, C. A. Madrigal, C. Graiff, A. Tiripicchio, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 732-741.
- [142] B. Therrien, T. R. Ward, *Acta. Cryst. Sect. C*, **2000**, 56, e561.
- [143] R. Tribó, S. Muñoz, J. Pons, R. Yáñez, Á. Álvarez-Larena, J. F. Piniella, J. Ros, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4072-4079.
- [144] W. Tan, X. Zhao, Z. Yu, *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 692, 5395-5402.
- [145] B. M. Trost, D. L. Van Vranken, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 395-422.
- [146] A. Heumann, M. Réglie, *Tetrahedron*, **1995**, 51, 975-1015.
- [147] Y. Wang, H. Guo, K. Ding, *Tetrahedron Asymm.*, **2000**, 11, 4153-4162.
- [148] K. J. Szabó, *Organometallics*, **1996**, 15, 1128-1133.
- [149] V. Branchadell, M. Moreno-Mañas, F. Pajuelo, R. Pleixats, *Organometallics*, **1999**, 18, 4934-4941.

-
- [150] J. W. Faller, H. L. Stokes-Huby, M. A. Albrizzio, *Helv. Chim. Acta*, **2001**, *84*, 3031-3042.
- [151] J. Valk, T. D. W. Clridge, J. M. Brown, *Tetrahedron Asymm.*, **1995**, *6*, 2597-2610.
- [152] P. S. Pregosin, R. Salzmann, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, *155*, 35-68.
- [153] J. M. Brown, D. I. Hulmes, P. J. Guiry, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4493-4506.
- [154] P. B. Mackenzie, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 2046-2054.
- [155] J. Sprinz, M. Kiefer, G. Helmchen, M. Reggelin, G. Huttner, O. Walter, L. Zsolnai, *Tetrahedron Lett.*, **1994**, *35*, 1523-1526.
- [156] M. B. Dinger, M. J. Scott, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 856-864.
- [157] D. Sémeril, C. Jeunesse, D. Matt, L. Toupet, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5810-5814.
- [158] C. Sui-Seng, G. D. Enright, D. Zargarian, *Organometallics*, **2004**, *23*, 1236-1246.
- [159] J. W. Faller, N. Sarantopoulos, *Organometallics*, **2004**, *23*, 2008-2014.
- [160] D. Popa, C. Puigjaner, M. Gómez, J. Benet-Buchholz, A. Vidal-Ferran, M. A. Pericàs, *Adv. Synth. Catal.*, **2007**, *349*, 2265-2278.
- [161] A. R. Shaffer, J. A. R. Schmidt, *Organometallics*, **2008**, *27*, 1259-1266.
- [162] L. Hintermann, F. Läng, P. Maire, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 1397-1412.
- [163] R. Faissner, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 2219-2238.
- [164] S. Schaffner, L. Macko, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta.*, **1997**, *80*, 463-471.
- [165] D. Franco, M. Gómez, F. Jiménez, G. Muller, M. Rocamora, M. A. Maestro, J. Mahía, *Organometallics*, **2004**, *23*, 3197-3209.
- [166] F. M. Geisler, G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.*, **2006**, *71*, 2486-2492.
- [167] M. Kollmar, B. Goldfuss, M. Reggelin, F. Rominger, G. Helmchen, *Chem. Eur. J.*, **2001**, *7*, 4913-4927.
- [168] S. Schaffner, J. F. K. Miller, M. Neuburger, M. Zehnder, *Helv. Chim. Acta*, **1998**, *81*, 1223-1232.
- [169] L. Dahlenburg, S. Kerstan, D. Werner, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, *411*, 457-469.
- [170] C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 2953-2956.
- [171] H. K. Gupta, P. E. Lock, N. Reginato, J. F. Britten, M. J. McGlinchey, *Can. J. Chem.*, **2006**, *84*, 277-287.

-
- [172] J. Bravo, J. Castro, S. García-Fontán, M. C. Rodríguez-Martínez, P. Rodríguez-Seoane, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2006**, 3028-3040.
- [173] M. Antberg, L. Dahlenburg, *Inorganica Chimica Acta*, **1986**, *111*, 73-76.
- [174] R. F. Winter, B. M. Brunner, T. Scheiring, *Inorganica Chim. Acta*, **2000**, *310*, 21-26.
- [175] P. Crochet, J. Gimeno, J. Borge, S. García-Granda, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 414-420.
- [176] T. Korenaga, K. Aikawa, M. Terada, S. Kawauchi, K. Mikami, *Adv. Synth. Catal.*, **2001**, *343*, 284-288.
- [177] A. Hu, H. L. Ngo, W. Lin, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 2937-2940.
- [178] H. L. Ngo, W. Lin, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 1177-1187.
- [179] K. Mikami, K. Aikawa, T. Korenaga, *Org. Lett.*, **2001**, *3*, 243-245.
- [180] G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, R. Mathieu, N. Lugan, B. Donnadiou, *J. Organomet. Chem.*, **2003**, *667*, 126-134.
- [181] S. L. Dabb, B. A. Messerle, M. K. Smith, A. C. Willis, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 3028-3040.
- [182] Y. Lo, Y. Lin, G. Lee, Y. Wang, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2004**, 4616-4623.
- [183] J. G. Małecki, J. O. Dzięgielewski, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Inorg. Chem. Commun.*, **2003**, *6*, 4616-4623.
- [184] A. Palazzi, S. Stagni, S. Bordoni, M. Monari, S. Selva, *Organometallics*, **2002**, *21*, 3774-3781.
- [185] A. Godoy Netto, A. Mauro, R. Frem, A. Santana, R. Santos, J. Zoia, *J. Coord. Chem.*, **2001**, *54*, 129-141.
- [186] A. Boixassa, J. Pons, A. Virgili, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2002**, *340*, 49-55.
- [187] A. Boixassa, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Chim. Acta*, **2004**, *357*, 733-738.
- [188] V. Montoya, J. Pons, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2005**, *358*, 2312-2318.
- [189] A. Pañella, J. Pons, J. García-Antón, X. Solans, M. Font-Bardia, J. Ros, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, *359*, 4477-4482.
- [190] S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J. Bats, M. Bolte, H. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.*, **2008**, *14*, 2590-2601.
- [191] M. Barz, E. Herdtweck, W. Thiel, *Polyhedron*, **1998**, *17*, 1121-1131.

-
- [192] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1984**, 1349-1356.
- [193] S. Telfer, N. Parker, R. Kuroda, T. Harada, J. Lefebvre, D. Leznoff, *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 209–218.
- [194] B. Antonioli, D. Bray, J. Clegg, K. Jolliffe, K. Gloe, K. Gloe, L. Lindoy, *Polyhedron*, **2007**, *26*, 673–678.
- [195] S. Hamamci, V. Yilmaz, C. Thöne, *Acta Crystallogr., Sect. E. Struct.*, **2004**, *60*, m159–m161.
- [196] M. Gennari, M. Tegoni, M. Lafranchi, M. Pellinghelli, L. Marchiò, *Inorg. Chem.*, **2007**, *46*, 3367–3377
- [197] L. Ballester, A. Gil, A. Gutiérrez, M. Perpiñán, M. Azcondo, A. Sánchez, C. Marzin, G. Tarrago, C. Bellitto, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 2539–2548.
- [198] Z. Travnicek, V. Krystof, M. Sipl, *J. Inorg. Biochem.*, **2006**, *100*, 214–225.
- [199] S. Loukiala, J. Ratilainen, K. Airola, J. Valkonen, K. Rissanen, *Acta Chem. Scand.*, **1998**, *52*, 593–602.
- [200] X.-X. Sun, C.-M. Qi, S.-L. Ma, H.-B. Huang, W.-X. Zhu, Y.-C. Liu, *Inorg. Chem. Commun.*, **2006**, *9*, 911–914.
- [201] M. Tesmer, B. Müller, H. Vahrenkamp, *Chem. Commun.*, **1997**, 721–722.
- [202] A. Visnjevac, L. Tusek-Bozic, M. Majeric-Elenkov, Z. Hamersak, H. Kooijman, E. De Clercq, B. Kojic-Prodic, *Polyhedron*, **2002**, *21*, 2567–2577.
- [203] T. B. Vancejun, E. M. Holt, C. G. Pierpont, S. L. Holt, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, **1980**, *36*, 150–153.
- [204] White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.*, **1999**, *38*, 2057–2063.
- [205] B. B. Miminoshvili, A. E. Shvelashvili, T. O. Vardosanidze, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **1996**, *41*, 2066.
- [206] P. Jaitner, K. Wurst, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, *255*, 95–98.
- [207] C. J. Boxwell, P. H. Walton, *Chem. Commun.*, **1999**, 1647–1648.
- [208] A. A. Belal, L. J. Farrugia, R. D. Peacock, J. Robb, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1989**, 931–935.
- [209] H. Al-Sagher, I. Fallis, L. J. Farrugia, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 1499–1500.

-
- [210] I. A. Fallis, L. J. Farrugia, N. M. Macdonald, R. D. Peacock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1993**, 2759–2763.
- [211] T. Tanase, H. Inukai, T. Onaka, M. Kato, S. Yano, S. J. Lippard, *Inorg. Chem.*, **2001**, *40*, 3943–3953.
- [212] L. Alagna, S. S. Hasnain, B. Piggott, D. J. Williams, *Biochem. J.*, **1984**, *220*, 591–595.
- [213] H. Kiriya, T. Fukuda, Y. Yamagata, E. Sekido, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1985**, *41*, 1441–1444.
- [214] A. Yuchi, H. Murakami, M. Shiro, H. Wada, G. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1992**, *65*, 3362–3373.
- [215] A. Kermagoret, P. Braunstein, *Dalton Trans.*, **2008**, 1564–1573.
- [216] H. Kodama, T. Taiji, T. Ohta, I. Furukawa, *Tetrahedron Asymm.*, **2000**, *11*, 4009–4015.
- [217] L. A. Evans, N. Fey, J. N. Harvey, D. Hose, G. C. Lloyd-Jones, P. Murray, A. G. Orpen, R. Osborne, G. J. J. Owen-Smith, M. Purdie, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 14471–14473.
- [218] F. Visentin, A. Togni, *Organometallics*, **2007**, *26*, 3746–3754.
- [219] P. Butti, R. Rochat, A. D. Sadow, A. Togni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 4878–4881.
- [220] T. Nagano, S. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 4200–4201.
- [221] H. Ohmiya, Y. Makida, D. Li, M. Tanabe, M. Sawamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 879–889.
- [222] G. C. Lloyd-Jones, S. C. Stephen, M. Murray, C. P. Butts, Š. Vyskočil, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.*, **2000**, *6*, 4348–4356.
- [223] I. J. S. Fairlamb, G. C. Lloyd-Jones, Š. Vyskočil, P. Kočovský, *Chem. Eur. J.*, **2002**, *8*, 4443–4453.
- [224] U. Burckhardt, M. Baumann, A. Togni, *Tetrahedron Asymm.*, **1997**, *8*, 155–159.
- [225] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, *41*, 26–47.
- [226] M. J. Burk, Y. M. Wang, J. R. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 5142–5143.
- [227] L. Eberhardt, D. Armspacher, D. Matt, L. Toupet, B. Oswald, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4153–4161.
- [228] A. Marson, Z. Freixa, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4587–4591.

-
- [229] L. Eberhardt, D. Armspacher, D. Matt, L. Toupet, B. Oswald, *Eur. J. Org. Chem.*, **2007**, 5395-5403.
- [230] J. Halpern, *Science*, **1982**, 217, 401-407.
- [231] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg+Teubner Verlag, **2007**.
- [232] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2201–2237.
- [233] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 40-73.
- [234] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5395-5403.
- [235] M. Amberg, U. Bergsträsser, G. Stapf, J. Hartung, *J. Org. Chem.*, **2008**, 73, 3907-3910.
- [236] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, 5. Auflage, **2005**.
- [237] N. Miyaura, A. Suzuki, *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457-2483.
- [238] W. J. Thompson, J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, **1984**, 49, 5237–5243.
- [239] G. Bringmann, A. J. Price Mortimer, P. A. Keller, M. J. Gresser, J. Garner, M. Breuning, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 5384–5427.
- [240] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.*, **1992**, 125, 701-709.
- [241] M. Bovens, A. Togni, L. M. Venanzi, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 451, C28-C31.
- [242] C. Kashima, K. Higashide, Y. Miwa, Y. Tsukamoto, *J. Heterocyclic Chem.*, **2002**, 39, 917- 925.
- [243] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 7512-7515.

7 Anhang

7.1 Kristallstrukturdaten

Im Folgenden sind Aufnahmeparameter aller im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristallstrukturen aufgelistet. Die Vollständigen Daten sind der beigefügten CD zu entnehmen. Folgende Definitionen gelten für alle Kristallstrukturen.

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - |F_c|}{\sum \|F_o\|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

7.1.1 Kristallstruktur von (18)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 09227o.

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₂	
Formula weight	272.34	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.14 x 0.11 x 0.11	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 7.8961(2) Å	<i>α</i> = 90°
	<i>b</i> = 10.5452(2) Å	<i>β</i> = 93.856(2)°
	<i>c</i> = 17.5678(4) Å	<i>γ</i> = 90°
Volume (Å ³)	1459.49(6)	
<i>Z</i>	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.239	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.659	
<i>F</i> (000)	584	
<i>θ</i> -range for data collection (°)	4.89/62.63	
Index ranges	-7 ≤ <i>h</i> ≤ 9, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 12, -20 ≤ <i>l</i> ≤ 20	
Reflections collected	8957	
Independent reflections	2326 (<i>R</i> _{int} = 0.0220)	
Completeness to <i>θ</i> = 62.63°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.32245	

Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	2326/0/186
Goodness-of-fit on F^2	1.060
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0299$, $wR_2 = 0.0806$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0342$, $wR_2 = 0.0829$
Extinction coefficient	0.0049(4)
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.169/-0.165

Notes on the refinement of 09227o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstruktur von (20)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1003o.

Empirical formula	$C_{18}H_{16}N_2O_2$	
Formula weight	292.33	
Crystal colour and habit	colorless plate	
Crystal size (mm)	0.21 x 0.16 x 0.07	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (\AA)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/n$	
Unit cell dimensions	$a = 10.6747(5) \text{\AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 13.9241(4) \text{\AA}$	$\beta = 110.882(4)^\circ$
	$c = 11.0452(4) \text{\AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (\AA^3)	1523.43(10)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m^3)	1.275	
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.678	
$F(000)$	616	
θ -range for data collection ($^\circ$)	4.92/62.65	
Index ranges	$-11 \leq h \leq 12$, $-16 \leq k \leq 15$, $-12 \leq l \leq 12$	
Reflections collected	6455	
Independent reflections	2423 ($R_{int} = 0.0241$)	
Completeness to $\theta = 62.65^\circ$	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.83480	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	2423/0/200	
Goodness-of-fit on F^2	1.003	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0322$, $wR_2 = 0.0842$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0459$, $wR_2 = 0.1017$	
Largest diff. peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.181/-0.192	

Notes on the refinement of 1003o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstruktur von (21)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 08172o.

Empirical formula	C ₈ H ₁₄ N ₂ O	
Formula weight	154.21	
Crystal colour and habit	colorless needle	
Crystal size (mm)	0.33 x 0.11 x 0.08	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pna2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 9.6037(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.6264(3) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 7.7550(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	865.90(4)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.183	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	0.080	
F(000)	336	
θ -range for data collection (°)	2.75/32.35	
Index ranges	$-13 \leq h \leq 13, -17 \leq k \leq 17, -11 \leq l \leq 11$	
Reflections collected	11229	
Independent reflections	1579 ($R_{int} = 0.0451$)	
Completeness to $\theta = 32.35^\circ$	95.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.94174	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	1579/1/105	
Goodness-of-fit on F ²	1.023	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0403, wR_2 = 0.0956$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0575, wR_2 = 0.1034$	
Absolute structure parameter	10(10)	
Largest diff. Peak and hole (e ⁻ Å ⁻³)	0.259/-0.239	

Notes on the refinement of 08172o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model). During the refinement MERG 4 has been used.

7.1.4 Kristallstruktur von (48)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 08110.

Empirical formula	C ₃₂ H ₂₄ Cl ₂ N ₃ O ₃ PPd
Formula weight	706.81
Crystal colour and habit	yellow block
Crystal size (mm)	0.11 x 0.09 x 0.09
Temperature (K)	150(2)

Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 8.0871(3) \text{ \AA}$ $b = 13.8105(5) \text{ \AA}$ $c = 13.5808(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 100.325(3)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1492.24(9)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m ³)	1.573	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	7.490	
F(000)	712	
θ -range for data collection (°)	4.60/62.83	
Index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -15 \leq k \leq 13, -15 \leq l \leq 15$	
Reflections collected	16618	
Independent reflections	4115 ($R_{int} = 0.0495$)	
Completeness to $\theta = 62.83^\circ$	99.4 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58696	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	4115/1/381	
Goodness-of-fit on F ²	1.022	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0224, wR_2 = 0.0538$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0235, wR_2 = 0.0541$	
Absolute structure parameter	-0.006(5)	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.251/-0.415	

Notes on the refinement of 0811o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.5 Kristallstruktur von (49)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0872o.

Empirical formula	C ₄₉ H ₄₇ Cl ₂ N ₂ O _{3.5} PRu	
Formula weight	922.83	
Crystal colour and habit	red prism	
Crystal size (mm)	0.30 x 0.30 x 0.21	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4 ₃ 2 ₁ 2	
Unit cell dimensions	$a = 15.80010(10) \text{ \AA}$ $b = 15.80010(10) \text{ \AA}$ $c = 35.7434(4) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	8923.10(13)	
Z	8	
Calculated density (Mg/m ³)	1.374	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.636	
F(000)	3808	

θ -range for data collection ($^\circ$)	3.73/62.59
Index ranges	$-17 \leq h \leq 18, -16 \leq k \leq 16, -33 \leq l \leq 40$
Reflections collected	27147
Independent reflections	6661 ($R_{int} = 0.0396$)
Completeness to $\theta = 62.59^\circ$	95.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.51880
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	6661/321/622
Goodness-of-fit on F^2	1.104
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0405, wR_2 = 0.0989$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0452, wR_2 = 0.1005$
Absolute structure parameter	0.033(11)
Largest diff. Peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.550/-0.507

Notes on the refinement of 0872o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model). The target molecule was crystallized with 1 molecule of toluene and 0.5 molecule of THF, both of which were disordered.

7.1.6 Kristallstruktur von (50)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 08185o.

Empirical formula	$C_{41}H_{36}Cl_5N_2O_8PRu$
Formula weight	994.01
Crystal colour and habit	yellow block
Crystal size (mm)	0.10 x 0.12 x 0.14
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (\AA)	0.71073
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1$
Unit cell dimensions	$a = 11.4579(2) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 15.0138(2) \text{\AA}$ $\beta = 100.677(2)^\circ$ $c = 12.2822(2) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (\AA^3)	2076.29(6)
Z	2
Calculated density (Mg/m^3)	1.590
Absorption coefficient (mm^{-1})	0.793
$F(000)$	1008
θ -range for data collection ($^\circ$)	3.02/32.51
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16, -21 \leq k \leq 22, -18 \leq l \leq 17$
Reflections collected	30506
Independent reflections	12948 ($R_{int} = 0.0488$)
Completeness to $\theta = 32.51^\circ$	92.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93125
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	12948/1/527
Goodness-of-fit on F^2	0.915
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0451, wR_2 = 0.0916$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0691, wR_2 = 0.0980$

Absolute structure parameter	-0.04(2)
Largest diff. Peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	1.108/-0.891

Notes on the refinement of 08185o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model). The target molecule was co-crystallized with one CHCl_3 and one H_2O . The hydrogen atoms of the H_2O could not be reasonably located.

7.1.7 Kristallstruktur von (51)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 09173o.

Empirical formula	$\text{C}_{30.5}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_3\text{P}_2\text{Pd}$
Formula weight	860.25
Crystal colour and habit	colorless block
Crystal size (mm)	0.26 x 0.19 x 0.17
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (\AA)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$\text{P}2_12_12$
Unit cell dimensions	$a = 22.6126(6) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 9.1219(2) \text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 16.7272(5) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (\AA^3)	3450.32(16)
Z	4
Calculated density (Mg/m^3)	1.656
Absorption coefficient (mm^{-1})	7.963
F(000)	1724
θ -range for data collection ($^\circ$)	3.91/63.44
Index ranges	$-22 \leq h \leq 25, -10 \leq k \leq 10, -19 \leq l \leq 19$
Reflections collected	29474
Independent reflections	5504 ($R_{\text{int}} = 0.0581$)
Completeness to $\theta = 63.44^\circ$	98.1 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.46251
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	5504/51/477
Goodness-of-fit on F^2	1.091
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0269, wR_2 = 0.0651$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0302, wR_2 = 0.0716$
Absolute structure parameter	-0.023(7)
Largest diff. Peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.692/-0.615

Notes on the refinement of 09173o.

The hydrogen atoms of the allyl group were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of distance restraints, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(\text{eq})$ values of the

bonding carbon atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. The target molecule was co-crystallized with 2 parts of CH₂Cl₂, one of which was disordered.

7.1.8 Kristallstruktur von (52)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1028o.

Empirical formula	C ₃₄ H ₂₈ F ₆ N ₂ O ₃ P ₂ Pd	
Formula weight	794.92	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.29 x 0.21 x 0.16	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 8.9062(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 11.2367(2) \text{ \AA}$	$\beta = 99.545(1)^\circ$
	$c = 17.9470(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1771.20(4)	
Z	2	
Calculated density (Mg/m ³)	1.491	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.678	
F(000)	800	
θ -range for data collection (°)	4.66/62.67	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10, -12 \leq k \leq 12, -20 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	14093	
Independent reflections	4880 ($R_{int} = 0.0290$)	
Completeness to $\theta = 62.67^\circ$	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.35419	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	4880/1/434	
Goodness-of-fit on F ²	1.081	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0337, wR_2 = 0.0858$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0343, wR_2 = 0.0863$	
Absolute structure parameter	0.049(8)	
Largest diff. peak and hole (e ⁻ Å ⁻³)	0.677/-0.368	

Notes on the refinement of 1028o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Because of the existence of severely disordered solvents (CH₂Cl₂ and/or Et₂O), SQUEEZE process integrated in PLATON has been used. And the detailed information has also been posted in the final CIF file.

7.1.9 Kristallstruktur von (58)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1036o.

Empirical formula	C ₃₅ H ₄₈ Cl ₂ N ₂ O ₃ P ₄ Ru	
Formula weight	840.60	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.44 x 0.22 x 0.13	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 10.8076(1) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 15.3935(1) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 22.8508(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3801.61(5)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.469	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.517	
F(000)	1736	
θ -range for data collection (°)	3.46/62.65	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 12, -17 \leq k \leq 17, -26 \leq l \leq 20$	
Reflections collected	29666	
Independent reflections	6067 ($R_{int} = 0.0385$)	
Completeness to $\theta = 62.65^\circ$	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.27855	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	6067/0/435	
Goodness-of-fit on F ²	1.118	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_I = 0.0489, wR_2 = 0.1293$	
R indices (all data)	$R_I = 0.0492, wR_2 = 0.1296$	
Absolute structure parameter	0.024(13)	
Largest diff. peak and hole (e·Å ⁻³)	1.433/-0.615	

Notes on the refinement of 1036o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.10 Kristallstruktur von (61)**Table 1. Crystal data and structure refinement for 1060o.**

Empirical formula	C ₅₂ H ₄₂ Cl ₂ N ₄ O ₆ P ₂ Ru	
Formula weight	1052.81	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.22 x 0.19 x 0.19	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	C222 ₁	
Unit cell dimensions	$a = 13.8951(11) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 28.841(2) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$
	$c = 13.7814(12) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$

Volume (Å ³)	5522.8(8)
Z	4
Calculated density (Mg/m ³)	1.266
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.125
F(000)	2152
θ-range for data collection (°)	3.06/63.55
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 16, -27 ≤ k ≤ 33, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	22764
Independent reflections	4430 (R _{int} = 0.0919)
Completeness to θ = 63.55°	98.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.35893
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data/restraints/parameters	4430/0/305
Goodness-of-fit on F ²	1.051
Final R indices [I > 2σ(I)]	R _f = 0.0799, wR ₂ = 0.2075
R indices (all data)	R _f = 0.0808, wR ₂ = 0.2088
Absolute structure parameter	0.07(2)
Largest diff. peak and hole (e·Å ⁻³)	3.942/-1.541

Notes on the refinement of 1060o.

All the hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Because of the existence of severely disordered solvent(s), SQUEEZE process integrated in PLATON has been used. And the detailed information has also been posted in the final CIF file.

7.1.11 Kristallstruktur von (67)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 08180o.

Empirical formula	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd	
Formula weight	485.72	
Crystal colour and habit	yellow prism	
Crystal size (mm)	0.18 x 0.17 x 0.09	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	0.71073	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 15.6854(6) Å	α = 90°
	b = 9.3308(2) Å	β = 117.310(3)°
	c = 16.1203(6) Å	γ = 90°
Volume (Å ³)	2096.35(12)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.539	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	1.156	
F(000)	992	
θ-range for data collection (°)	2.92/32.42	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 23, -13 ≤ k ≤ 13, -23 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	14614	

Independent reflections	3527 ($R_{int} = 0.0306$)
Completeness to $\theta = 25.25^\circ$	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.92952
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	3527/0/120
Goodness-of-fit on F^2	0.973
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0205$, $wR_2 = 0.0475$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0302$, $wR_2 = 0.0490$
Largest diff. Peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.630/-0.445

Notes on the refinement of 08180o.

All hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.12 Kristallstruktur von (68)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0901o.

Empirical formula	$C_{16}H_{28}Cl_2CuN_4O_2$
Formula weight	442.86
Crystal colour and habit	green prism
Crystal size (mm)	0.24 x 0.20 x 0.20
Temperature (K)	150(2)
Wavelength (\AA)	1.54184
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pna2_1$
Unit cell dimensions	$a = 15.8306(2) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 11.58740(10) \text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 11.89110(10) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume (\AA^3)	2181.25(4)
Z	4
Calculated density (Mg/m^3)	1.349
Absorption coefficient (mm^{-1})	3.797
$F(000)$	924
θ -range for data collection ($^\circ$)	4.73/62.65
Index ranges	$-18 \leq h \leq 18$, $-12 \leq k \leq 13$, $-13 \leq l \leq 13$
Reflections collected	15668
Independent reflections	3244 ($R_{int} = 0.0372$)
Completeness to $\theta = 62.65^\circ$	99.5 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.40430
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data/restraints/parameters	3244/3/241
Goodness-of-fit on F^2	1.031
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0263$, $wR_2 = 0.0650$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0288$, $wR_2 = 0.0655$
Absolute structure parameter	0.475(15)
Largest diff. Peak and hole ($e \cdot \text{\AA}^{-3}$)	0.526/-0.252

Notes on the refinement of 0901o.

The hydrogen atoms H1O and H2O, which are bound to the oxygen atoms O1 and O2, respectively, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.5 times the $U(eq)$ values of O1 and O2, respectively. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.13 Kristallstruktur von (69)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0908o.

Empirical formula	C ₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ OZn	
Formula weight	290.48	
Crystal colour and habit	colorless prism	
Crystal size (mm)	0.20 x 0.12 x 0.10	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 10.2664(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 7.86270(10)$ Å	$\beta = 106.062(2)^\circ$
	$c = 16.1469(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	1252.52(4)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.540	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	6.434	
$F(000)$	592	
θ -range for data collection (°)	6.21/62.62	
Index ranges	$-10 \leq h \leq 11, -8 \leq k \leq 9, -18 \leq l \leq 18$	
Reflections collected	10994	
Independent reflections	1987 ($R_{int} = 0.0338$)	
Completeness to $\theta = 62.62^\circ$	99.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.45374	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data/restraints/parameters	1987/1/134	
Goodness-of-fit on F^2	0.970	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0220, wR_2 = 0.0543$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0270, wR_2 = 0.0551$	
Largest diff. Peak and hole (e ⁻ Å ⁻³)	0.273/-0.298	

Notes on the refinement of 0908o.

The hydrogen atom H1O, which is bound to the oxygen atom O1, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining its U -value to 1.5 times the $U(eq)$ value of O1. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.14 Kristallstruktur von (70)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0988o.

Empirical formula	C ₂₄ H ₄₂ Cl ₄ Co ₂ N ₆ O ₃	
Formula weight	722.30	
Crystal colour and habit	blue prism	
Crystal size (mm)	0.04 x 0.04 x 0.02	
Temperature (K)	150(2)	
Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	$a = 16.6076(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2490(3) \text{ \AA}$	$\beta = 110.980(4)^\circ$
	$c = 17.1278(5) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3253.26(18)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.475	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	11.299	
F(000)	1496	
θ -range for data collection (°)	4.55/64.84	
Index ranges	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 19, -13 ≤ <i>k</i> ≤ 13, -19 ≤ <i>l</i> ≤ 18	
Reflections collected	16134	
Independent reflections	5103 ($R_{int} = 0.0665$)	
Completeness to $\theta = 64.84^\circ$	92.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.57884	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	5103/3/373	
Goodness-of-fit on F ²	0.833	
Final <i>R</i> indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0323$, $wR_2 = 0.0535$	
<i>R</i> indices (all data)	$R_1 = 0.0767$, $wR_2 = 0.0638$	
Largest diff. Peak and hole (e ⁻ Å ⁻³)	0.376/-0.395	

Notes on the refinement of 0988o.

The hydrogen atoms H1O, H2O and H3O, which are bound to the oxygen atoms O1, O2 and O3, respectively, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(*eq*) value of the corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atom positions were calculated in deal positions (riding model).

7.1.15 Kristallstruktur von (71)

Table 1. Crystal data and structure refinement for 0955o.

Empirical formula	C ₂₄ H ₄₂ Cl ₄ N ₆ Ni ₂ O ₃
Formula weight	721.86
Crystal colour and habit	green prism
Crystal size (mm)	0.08 x 0.07 x 0.06
Temperature (K)	150(2)

Wavelength (Å)	1.54184	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	$a = 16.4985(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$
	$b = 12.2317(3)$ Å	$\beta = 110.714(4)^\circ$
	$c = 17.0830(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume (Å ³)	3224.58(19)	
Z	4	
Calculated density (Mg/m ³)	1.487	
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	4.790	
F(000)	1504	
θ -range for data collection (°)	4.55/62.92	
Index ranges	$-19 \leq h \leq 17, -13 \leq k \leq 13, -18 \leq l \leq 19$	
Reflections collected	16524	
Independent reflections	5054 ($R_{int} = 0.0532$)	
Completeness to $\theta = 62.92^\circ$	97.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents (Multiscan)	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.48175	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data/restraints/parameters	5054/3/373	
Goodness-of-fit on F ²	0.820	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0320, wR_2 = 0.0599$	
R indices (all data)	$R_1 = 0.0650, wR_2 = 0.0663$	
Largest diff. Peak and hole (e·Å ⁻³)	0.262/-0.264	

Notes on the refinement of 0955o.

The hydrogen atoms H1O, H2O and H3O, which are bound to the oxygen atoms O1, O2 and O3 respectively, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -value to 1.2 times the $U(eq)$ value of the bonded oxygen atom. All the other hydrogen atom positions were calculated in ideal positions (riding model).

7.2 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit bestätige ich, dass ich die vorliegende Arbeit gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Kaiserslautern, 24.02.2011

Christoph Seubert

7.3 Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Werner R. Thiel für die Bereitstellung des interessanten Themas und des großen gewährten Freiraums bei der Bearbeitung. Außerdem möchte ich mich für die gute Betreuung und seine enorme Geduld bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei allen bedanken die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Dr. Yu Sun für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen, die stetige Diskussionsbereitschaft und die Snookerabende.

Frau Christiane Müller und Herrn Dr. Harald Kelm für das Vermessen der zahlreichen NMR-Spektren

Frau E. Biehl und Frau B. Dusch für das Anfertigen der Elementaranalysen.

Frau Prof. Dr. Annie K. Powell und Frau Dr. Yanhua Lan für die SQUID-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Armin Buschauer für die freundliche Hilfe bei der Literaturrecherche.

Dem gesamten Arbeitskreis Thiel danke ich für die gute Zusammenarbeit und das Ertragen meiner oft schlechten Laune, besonderer Dank gilt:

Meinen Laborkollegen Lei und Daniel.

Thomas für die vielen Kaffeepausen, die Diskussionsbereitschaft und auch für die Grill-, Poker- und Snookerabende.

Keven für die vielen Hilfreichen Anmerkungen und die zur Verfügung gestellten Komplexe.

Katrin für die Unterhaltung bei den Mittagspausen.

Andi und Frank für die hilfreichen Ratschläge und die konstruktive Zusammenarbeit und ebenfalls für die Grill-, Poker- und Snookerabende.

Den ehemaligen Kollegen Claudi, Saskia und Anke vor allem für die Unterstützung als es mir schlecht ging.

Meinen Forschungspraktikanten Natalja Paluch und Daniel Finkler.

Allen anderen Kollegen der AC.

Alex und Steffi für die Ablenkung von meinen Problemen und die Aktivitäten außerhalb des Labors.

Meinen Eltern, die mir das Studium ermöglicht und mich immer unterstützt haben.

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Seubert Christoph
Geburtsdatum: 11.06.1981 in Landstuhl
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

Schulbildung

08/87 – 07/91 Grundsschule Glan-Münchweiler
08/91 – 07/97 Realschule Kusel
07/97 – 07/00 Gymnasium Kusel
Juni 2000 Abitur

Zivildienst

07/00 – 05/01 Zivildienst beim DRK-Kaiserslautern

Studium

10/01-09/07 Chemie Studium an der TU Kaiserslautern
Juni 2007 Diplomarbeit im AK Prof H.-J. Krüger Ph. D., „Synthese ein- und zweikerniger Nickel(II)-Komplexe mit Amidat-Thiolat- sowie Diazadien-Liganden“
seit August 2007 Promotion an der TU Kaiserslautern im AK Prof. W. R. Thiel, Thema: „Synthese von Übergangsmetallkomplexen neuer *P,N*-Binaphthylliganden und deren Anwendung in der asymmetrischen Katalyse“

Publikationen, Vorträge und Poster

- Publikationen C. K. Seubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Dalton Trans.*, **2009**, 4871-4977.
- C. K. Seubert, Y. Sun, Y. Lan, A. K. Powell, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, im Druck.
- Vortrag “A Facile Access to a Novel Bidentate Enantiomerically Pure *P,N*-Donor Ligand”, Erlangen 2009
- Poster “A Facile Access to a Novel Bidentate Enantiomerically Pure *P,N*-Donor Ligand”, Düsseldorf 2009