

Technische Universität Kaiserslautern

Fachbereich Chemie

# **Reversible rollover-Cyclometallierung in der homogenen Katalyse**

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern zur Verleihung des  
akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“



genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Christian Kerner

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 29. April 2016

Vorsitzender: Prof. Dr. G. Niedner-Schatteburg

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

2. Berichterstatter: apl Prof. Dr. H. Sitzmann



*Für Tina*



*„Das wahre Geheimnis des Erfolgs ist die  
Begeisterung.“*

*Walter Percy Chrysler (1875 - 1940)*



Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2012 bis Oktober 2015 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel am Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

## Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. Dr. G. Niedner-Schatteburg

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

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Dekan: Prof. Dr. C. van Wüllen

Termin der wissenschaftliche Aussprache: 29. April 2016





## Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich Christian Kerner, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel

*„Reversible rollover-Cyclometallierung in der homogenen Katalyse“*

eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet, sowie Literaturzitate kenntlich gemacht habe. Kooperationsprojekte sind ausdrücklich als solche gekennzeichnet und die Mitarbeiter genannt. Die Arbeit liegt weder in gleicher noch in ähnlicher Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_  
Christian Kerner



# Danksagung

*Eine schöne Zeit neigt sich dem Ende zu und ich möchte an dieser Stelle meinen Dank aussprechen.*

*Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. W. R. Thiel, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit unter seiner sehr guten Betreuung anzufertigen. Insbesondere seine freundliche und offene Art weiß ich mehr als zu schätzen. Auch die stetige Diskussionsbereitschaft und Hilfsbereitschaft werden mir in sehr guter Erinnerung bleiben. Vielen Dank für deine außergewöhnliche Unterstützung in allen Belangen!!! Ein großes Dankeschön an die ganze Familie Thiel für die schönen Stunden während den Grillfesten.*

*Herrn Prof. Dr. H. Sitzmann danke ich für die freundliche Übernahme des Gutachtens. Auch danke ich dem gesamten AK Sitzmann für die nette Nachbarschaft und gute Zusammenarbeit.*

*Prof. Dr. Dr. G. Niedner-Schatteburg danke ich für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes. Ein ganz besonderer Dank geht an das Clusterteam, dessen Mitglieder einen maßgeblichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Insbesondere möchte ich mich bei Fabian Menges, Maximilian Gaffga, Dimitri Imanbaew und Johannes Lang für die zahlreichen Messungen und die angenehme Zusammenarbeit bedanken. Auch den Kooperationspartnern des AK Dillers, insbesondere Katharina Chevalier danke ich für die sehr gute Zusammenarbeit.*

*Ein sehr großes Dankeschön geht an meine Laborkollegen/in Jae-Yeon Chung und an die beiden Jense (Jae´s Jens und Trampi). Die immer gute und lustige Stimmung waren stets motivierend und versüßten mir den Laboralltag. Es war mir stets eine Freude mit euch zu arbeiten und es wurde wirklich nie langweilig. Danke!!!*

*Ich danke allen aktuellen und ehemaligen Arbeitskollegen des AK Thiels für die gute Zusammenarbeit und eine schöne Zeit. Einen besonderen Dank gebührt*

*Maximilian Hemgesberg für die schönen Abendstunden im Labor sowie den außergewöhnlichen Gesprächen und Laborzusammenarbeiten. Meiner ehemaligen Betreuerin, späteren Arbeitskollegin und guten Freundin Ezgi Keçeli danke ich für sehr gute Betreuung und das sehr nette Arbeitsklima während und nach meinem Praktikum.*

*Yu Sun möchte ich besonders für die Anfertigung der Kristallstrukturen danken. Danke für die amüsanten Gespräche und für die Zubereitung von Melonen.*

*„Hallo ich bin der Matze und wer bist du?“ Danke für den netten Einstand Matthias Bauer und für die überaus ernsten Diskussionen über spezielle Themen sowie für unterhaltsame Stunden auf Konferenzen. Ein herzliches Dankeschön für die schönen Stunden mit allen damaligen Mitarbeitern (Roland Schoch) des AK Bauers.*

*Meinem ersten Forschungspraktikant Peter Zimmer danke ich für den super Start in meine Promotion nach der ersten Woche. Es war mir stets eine Freude über Chemie und insbesondere über alltägliche Dinge mit dir ausgiebig zu diskutieren. Für die Unterstützung im Labor möchte ich meinen weiteren Forschungspraktikanten Christian Schulz, Sandra Schäfer, Jens Neu, Timm Wolff, Igor Smytschkow, Johanna Hirsch, Lydia Potapova, Maté Bezdek und Cassandra Buru danken. Auch ein herzliches Dankeschön an Angela Bremm. Für die Unterstützung während den letzten Labortagen danke ich Sascha-Dominic Straub.*

*Einen besonderen Dank möchte ich Harald Kelm aussprechen für die Durchführung spezieller NMR-Messungen und die amüsanten Stunden während der Praktika und bei freizeitlichen Aktivitäten sowie dem gesamten AK Krüger für die freundliche Arbeitsatmosphäre.*

*Für jegliche Unterstützung bei Hardware- und Softwareproblemen bin ich Patrick Jost und Thorsten Bonck überaus dankbar. Ich danke darüber hinaus den Mitgliedern des JCF Kaiserslautern für schöne Zeit während der Sitzungen und während der Veranstaltungen.*

*Ich möchte mich bei den Abteilungen der Analytik, Glasbläserei und der Chemikalienausgabe für die gute Zusammenarbeit bedanken und die Erfüllung von oftmals kurzfristigen Wünschen. Ich danke MAGNENZ und NanoKat für die finanzielle Unterstützung während der Promotion. Darüber hinaus danke ich allen MAGNENZ Kollegiaten insbesondere Agnes Fröscher und Jennifer Marx für die gute Zusammenarbeit und die gute Zeit innerhalb des Projekts.*

*Meine langjährigen Kommilitonen und Freunden an der Universität insbesondere Elvira Bohl, Eric Enderle, Sandro Kowollik, Eva Keßler, Patrick Jost, Anneken Grün, Christian Roth, Christine Schur und Alexander Ganß danke ich für die schöne Studienzeit und für viel Spaß und Freude!!! An dieser Stelle möchte ich mich auch bei allen ehemaligen Arbeitskollegen des AK Gooßens und der gesamten Fachrichtung Organische Chemie für die schöne Zeit während der Diplomarbeit bedanken.*

*Für das Korrekturlesen der Arbeit bin ich Matthias Arndt und Patrizia Mamone überaus dankbar. Für jegliche Unterstützung aller Art und für eine außergewöhnliche langjährige Freundschaft bin ich Tim, Kevin, Dominik, Denise, Steffi, Goscha und Elvira zutiefst dankbar. Für den Rückhalt in allen Lebenssituationen und für einfach ALLES möchte ich meiner Familie, meiner Schwester Marion und meiner Freundin Tina von ganzem Herzen danken!!!*



# Abstract

In this work, a series of complexes of the type  $[(p\text{-cym})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{pypm})]\text{Y}^-$  ( $\text{pypm}$  = 4-(pyridin-2-yl)pyrimidine,  $\text{Y}^- = \text{BF}_4^-, \text{BPh}_4^-, \text{PF}_6^-$ ) was synthesized. An alternative route for the syntheses of the pyrimidinylpyridine ligands was developed to easily introduce a variety of different amines in the 2-position of the pyrimidinyl moiety. The complexes were investigated in the base-free transfer hydrogenation of ketones as well as for the reductive amination of benzaldehydes. Catalysts of this type can undergo a reversible rollover-cyclometalation and leading to a basic carbanion coordinated to the metal center. The thermally generated basic carbanion overtakes the role of the usually applied external base and makes an additive-free catalysis possible. With the help of a rational ligand design, X-ray and ESI-MS studies as well as DFT calculations, the barrier for the CH-activation could be lowered and intermediates of the catalytic cycle could be identified. The scope of both reactions – the base-free transfer hydrogenation and the reductive amination – has been tested for substrates with different electronic and steric properties. Moreover the first additive-free protocol for a reductive amination under transfer hydrogenation conditions has been developed.

The concept leading to the identification of possible catalytically active ruthenium complexes was transferred to group 9 metals. Complexes based on cobalt, rhodium and iridium were synthesized and examined in gas phase ESI-MS CID studies. The influence of the metal center on the activation process could be evaluated and led to a series of new possible catalysts for the base-free transfer hydrogenation and the reductive amination.

Finally a bimetallic complex based on ruthenium showed cooperative effects in the rollover-cyclometalation process, which might open up a promising field for ongoing research.

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine repräsentative Reihe von Rutheniumkatalysatoren des Typs  $[(p\text{-Cym})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{pypm})]\text{Y}^-$  ( $\text{pypm} = 4\text{-(Pyridin-2-yl)pyrimidin}$ ,  $\text{Y}^- = \text{BF}_4^-$ ,  $\text{BPh}_4^-$  und  $\text{PF}_6^-$ ) dargestellt. Zur Synthese der in 2-Position substituierten Pyrimidinyl-Einheiten wurde eine neue Syntheseroute über  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen erschlossen. Die so dargestellten Katalysatoren wurden auf ihr Potential in der rollover-Cyclometallierung untersucht. Durch systematische Variation der Liganden konnten Einflussfaktoren auf die Aktivierungsbarriere der Cyclometallierung über CID ESI-MS-Messungen und DFT-Rechnungen identifiziert und quantifiziert werden und im Folgenden die Aktivierungsbarrieren durch rationales Katalysatordesign erniedrigt werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen konnte das Prinzip der reversiblen rollover-Cyclometallierung als Schlüsselschritt für basenfreie Transferhydrierungen von Ketonen etabliert werden. Die Komplexe wurden darüber hinaus erfolgreich in der mechanistisch sehr ähnlich verlaufenden reduktiven Aminierung von Benzaldehyden etabliert. Durch DFT-Rechnungen und ESI-MS-Untersuchungen konnten die einzelnen Schritte der Katalysezyklen identifiziert und gezielt beeinflusst werden. Es konnten Protokolle erarbeitet werden, die den Einsatz von Basen und Additiven zur Substrat- und Katalysatoraktivierung überflüssig machen und den Einsatz des gleichen Katalysators in beiden Reaktionen ermöglichen. Die Anwendungsbreite beider Reaktionen wurde intensiv untersucht und führte zur Darstellung einer Vielzahl von Produkten, die sich sowohl von ihren elektronischen als auch sterischen Eigenschaften stark unterscheiden.

Die Übertragung der Syntheseroute der Rutheniumkatalysatoren auf die Metalle der Gruppe 9 führte zur erfolgreichen Darstellung weiterer Komplexe. Das Konzept zur Identifizierung katalytisch aktiver Komplexe konnte erfolgreich von den Rutheniumkatalysatoren auf die Metallkomplexe der Cobalttriade übertragen werden. Der Einfluss des Metalls wurde durch ESI-MS CID untersucht und die Aktivierungsbarrieren darauf aufbauend gezielt erniedrigt.

Durch die Darstellung eines zweikernigen Rutheniumkomplexes konnten in der rollover-Cyclometallierung kooperative Effekte beobachtet werden.



# Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit werden in Kürze oder sind bereits veröffentlicht.

1. „A rapid catalytic reductive amination by an additive-free thermal activation of the catalyst“, C. Kerner, S.-D. Straub, W. R. Thiel, *eingereicht*.
2. „Mechanistic investigation on Ru(II) catalyzed base-free transfer hydrogenation of ketones“, C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *in Bearbeitung*.
3. „Investigations on the C-H activation by a rollover mechanism of N,N'-pyrimidinylpyridine ligands at group 9 metals“, C. Kerner, J. P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *in Bearbeitung*.
4. *Exploring the gas phase activation and reactivity of a Ru transfer hydrogenation catalyst by experiment and theory in concert*“, F. Menges, C. Kerner, L. Taghizadeh Ghoochany, W. R. Thiel, Y. Nosenko, C. Riehn, M. Gaffga, G. Niedner-Schatteburg, *in Bearbeitung*.
5. „Excited-state dynamics of a ruthenium(II) catalyst studied by transient photofragmentation in gas phase and transient absorption in solution“, D. Imanbaew, Y. Nosenko, C. Kerner, K. Chevalier, F. Rupp, C. Riehn, W. R. Thiel, R. Diller, *Chem. Phys.* **2014**, *442*, 53–61.
6. „C-H Activation at a ruthenium(II) complex: The key step for a base free catalytic transfer hydrogenation“, L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4305–4317.

## Verwendete Programme und Hilfsmittel

Zur Auswertung und Bearbeitung der NMR-Spektren wurde MestReNova 6.0.2 © 2009 von Mestrelab Research S.L. verwendet. Die Kristallstrukturparameter wurden mittels PLATON mit integriertem Taskbar v.1.7 © L. J. Farrugia 1995–2003, University of Glasgow ausgelesen. Die Abbildungen wurden ebenfalls mit dem Programm PLATON erstellt und die Bilder anschließend mit PovRay™ 3.6.2. © 1991–2003 Persistence of Vision Team, © 1996–2003 Christopher Cason, ©Persistence of Vision Raytracer Pty. Ltd. gerendert. Die Bearbeitung der Bilder erfolgte mit Vorschau 8.1 Copyright © 2002–2015 Apple Inc.. Die Auswertung der ESI-MS-Spektren erfolgte mit dem Software Paket Data Analysis 4.0 © 1993–2008 Bruker Daltonik GmbH. Die Abbildungen wurden mit Origin 9.0.0G © 1991–2012 OriginLab Corporation angefertigt. Das Manuskript wurde mit Microsoft® Word, PowerPoint und Excel 14.5.2 für Mac 2011 © Microsoft Corporation erstellt. Die Abbildungen der chemischen Strukturen und die Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 12.0.3.1216 © 1986–2010 CambridgeSoft angefertigt.





# Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission .....	I
Eidesstattliche Erklärung .....	II
Danksagung .....	III
Abstract .....	VII
Zusammenfassung .....	VIII
Veröffentlichungen .....	IX
Verwendete Programme und Hilfsmittel .....	X
Inhaltsverzeichnis .....	XIII
Abkürzungsverzeichnis .....	XVII
Nummerierung der Verbindungen .....	XXI
1 Einleitung .....	1
1.1 Transferhydrierung .....	4
1.1.1 Mechanismen der Transferhydrierung .....	5
1.1.2 Anwendungen und Herausforderungen .....	8
1.1.2.1 Basenfreie Transferhydrierung von Carbonylverbindungen .....	8
1.1.2.2 Transferhydrierung von Iminen und reduktive Aminierung .....	13
1.1.2.3 Das „Borrowing Hydrogen“ Konzept .....	22
1.2 Rollover-Cyclometallierung und CH Aktivierung – Ein Konzept zur thermischen Generierung eines basischen Kohlenstoffatoms .	26
2 Aufgabenstellung und Motivation .....	30
3 Ergebnisse und Diskussion .....	32
3.1 Vorarbeiten und Strategie .....	32
3.2 Darstellung der Liganden und der Ruthenium(II)komplexe .....	39
3.2.1 Darstellung der Ligandvorstufe .....	39
3.2.2 Darstellung der Guanidiniumsalze .....	40
3.2.3 Darstellung von <i>d8</i> -2,2'-Bipyridin .....	44

3.2.4	Aufbau des Pyrimidinylgerüsts durch Kondensation mit Guanidinium- und Harnstoffderivaten .....	46
3.2.5	Nucleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ ) in 2-Position des Pyrimidinylgerüsts.....	57
3.2.6	Darstellung der Ruthenium(II)komplexe .....	63
3.3	Konzeptionelle Untersuchungen zur basenfreien Transferhydrierung und mechanistische Studien.....	89
3.3.1	Konzeptionelle Untersuchungen .....	89
3.3.2	Aktivierungsuntersuchungen in der Gasphase.....	99
3.3.3	Quantenmechanische Berechnungen zur Aktivierung und Hydridübertragung .....	118
3.3.4	Mechanistische Untersuchungen zur basenfreien Transferhydrierung ..	129
3.3.5	Überblick über die mechanistischen Studien zur basenfreien Transferhydrierung.....	138
3.4	Basenfreie Transferhydrierung.....	141
3.5	Reduktive Aminierung .....	145
3.6	Katalysatoren der Gruppe 9 für die basenfreie Transferhydrierung.....	163
3.6.1	Darstellung der Komplexe der Gruppe 9 .....	163
3.6.2	Rollover-Cyclometallierung in der Gasphase.....	169
4	Zusammenfassung und Ausblick .....	175
5	Experimenteller Teil .....	185
5.1	Allgemeine Arbeitsvorschriften .....	185
5.1.1	Durchführung der Katalyseexperimente .....	185
5.2	Analytische Methoden .....	186
5.2.1	Kernresonanzspektroskopie .....	186
5.2.2	Elementaranalyse .....	187
5.2.3	Infrarotspektroskopie .....	187
5.2.4	Gaschromatographie .....	187
5.2.5	GC-MS.....	187

5.2.6	Röntgendiffraktometrie.....	188
5.2.7	High Resolution Mass Spectrometry .....	188
5.2.8	Electro Spray Ionization Mass Spectrometry.....	188
5.2.9	Dünnschichtchromatographie .....	189
5.2.10	Säulenchromatographie .....	189
5.3	Darstellung der Guanidiniumsalze.....	190
5.4	Darstellung der Liganden.....	192
5.5	Darstellung der Thermometerionen.....	207
5.6	Darstellung von Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)- phenyl)borat .....	213
5.7	Darstellung der Rutheniumkomplexe.....	214
5.8	Verbindungen der reduktiven Aminierung.....	230
5.9	Darstellung der Komplexe der Gruppe 9 .....	240
6	Literaturverzeichnis.....	250
7	Anhang .....	264
7.1	Röntgenstrukturparameter .....	264
7.2	Energien der DFT-Rechnungen .....	283
8	Lebenslauf .....	307





## Abkürzungsverzeichnis

a.u.	<i>engl.</i> arbitrary unit
Abb.	Abbildung
Ac	Acyl
Acridin	Dibenzo[ <i>b,e</i> ]pyridin
apypm	2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin
aq.	<i>engl.</i> aqueous
Äq.	Äquivalent(e)
BArF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Tetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)borat
Binap	( <i>RS</i> )-(±)-2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bipy	2,2'-Bipyridin
CataCXium PCy	(2-(Dicyclohexylphosphan)-1-phenyl-1H-pyrrol
CID	<i>engl.</i> collision induced dissociation
COD	Cycloocta-1,5-dien
COE	Cycloocten
COM	<i>engl.</i> center-of-mass
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
Cy	Cyclohexyl
Cym	<i>p</i> -Cymol
<i>d</i>	Deuterierungsgrad
D	Deuterium
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMF-DMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamiddimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
E	Elektrophil
E <sub>Diss</sub>	Dissoziationsenergie
<i>ee</i>	<i>engl.</i> enantiomeric excess

EI	<i>engl.</i> electron ionization
ESI-MS	Elektrosprayionisation gekoppelt mit einem Massenspektrometer
Et	Ethyl
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
exp.	experimentell
GC	Gaschromatograph
Hex	Hexan
HR-MS	<i>engl.</i> high resolution mass spectrometry
Intens.	Intensität
<sup>i</sup> Pr	<i>iso</i> -Propyl
<sup>i</sup> PrOH	<i>iso</i> -Propanol
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
L	Ligand
LG	<i>engl.</i> leaving group
Lsm.	Lösungsmittel
LUMO	<i>engl.</i> lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
M	molar
Me	Methyl
MeOH	Methanol
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NP	Nebenprodukt
Nu	Nucleophil
OAc	Acetyl
OTf	Triflat, Trifluoracetat
<i>p</i> -Cymol	1-Methyl-4-isopropylbenzol
pypm	4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin

R	meist organischer Rest
<i>R</i>	<i>lat.</i> rectus, rechts
r.d.s.	<i>engl.</i> rate determining step
R.T.	Raumtemperatur
Reflux	zum Sieden erhitzen
rel. abundance	<i>engl.</i> relative abundance
<i>S</i>	<i>lat.</i> sinister, links
SG	Schutzgruppe
$S_NAr$	nucleophile aromatische Substitution
t	Reaktionszeit
T	Temperatur
<i>t (tert)</i>	tertiär
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<i>tert</i> -Amylalkohol	2-Methyl-2-butanol
THF	Tetrahydrofuran
tol	Tolyl
Tosyl	<i>p</i> -Toluolsulfonyl
TPPTS	Tris( <i>m</i> -sulfonatophenyl)phosphan-Trinatriumsalz
TsPEN	tosylgeschützte 1,2-Diphenylethylendiaminliganden
VE	Valenzelektronen
X	koordinierendes Anion, Halogenid
Y	schwach koordinierendes Gegenion
Z	Variable für die Atome Kohlenstoff und Stickstoff

<b>IR</b>	<b>Infrarotspektroskopie</b>
br.	breit
ATR	<i>engl.</i> attenuated total reflection
m	<i>engl.</i> medium
s	<i>engl.</i> strong
vs	<i>engl.</i> very strong
w	<i>engl.</i> weak
<b>NMR</b>	<b><i>engl.</i> nuclear magnetic resonance</b>
br.	breit
d	Dublett
$\delta$	chemische Verschiebung
hept.	Heptett
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	<i>engl.</i> parts per million
q	Quartett
quint.	Quintett
s	Singulett
t	Triplett

## Nummerierung der Verbindungen

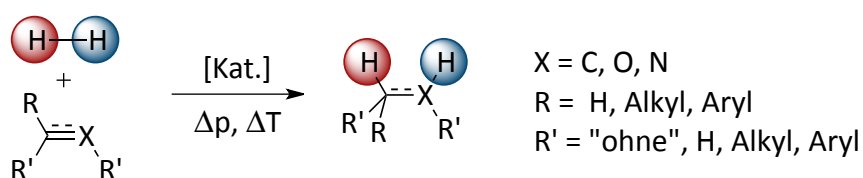
Die Nummerierung der Atome in den Röntgenstrukturanalysen folgt oftmals nicht der IUPAC Nomenklatur.

Die dargestellten Verbindungen werden ab dem Kapitel 3 „Ergebnisse und Diskussion“ fortlaufend nummeriert. Ähnliche Verbindungen, die durch die gleiche Syntheseroute dargestellt werden können, werden mit Buchstaben nach den entsprechenden Zahlen in alphabetischer Reihenfolge bezeichnet. Die dargestellten Liganden werden mit dem Buchstaben „L“ und einer anschließenden Nummer (**n**) abgekürzt. Die Nummerierung der synthetisierten Komplexe setzt sich aus der entsprechenden Abkürzung des Metalls (**M**) im Periodensystem der Elemente, der Nummerierung der Liganden sowie der Angabe der schwach koordinierenden Gegenionen (**Y**) zusammen. Die Variation der  $\eta^6$ -gebundenen Arylliganden (Aryl) wird der Nummerierung vorgestellt. Die koordinierenden Anionen (**X**) werden in Klammern dem Metall nachgestellt. Beispiel: [Aryl**M(X)L**]Y. Dies soll der besseren Übersicht dienen.



# 1 Einleitung

Die Reduktion von ungesättigten Bindungen durch Addition von Wasserstoff zählt zu den wichtigsten katalytischen Transformationen in der industriellen Chemie. Bei der Hydrierung wird molekularer Wasserstoff als Reduktionsmittel genutzt. Der gasförmige Wasserstoff wird meist unter hohem Druck und hohen Temperaturen in einem Autoklaven an Metallkatalysatoren aktiviert. Bei der Aktivierung des Wasserstoffs unterscheidet man zwischen der homolytischen und heterolytischen Spaltung, sowie der oxidativen Addition an Übergangsmetallkatalysatoren.<sup>[1]</sup> Bei den letzten beiden Prinzipien unterscheidet man darüber hinaus noch die Wasserstoffatome nach ihrer formaler Ladung, mit denen sie auf das Substrat übertragen werden (Schema 1.1). Man unterscheidet also Protonen- (blau) und Hydridcharakter (rot). Die oxidative Spaltung ist die am häufigsten vorkommende und praktikabelste Methode zur Wasserstoffaktivierung. Nach einer Hydridübertragung von einer Metallhydridspezies auf eine ungesättigte Mehrfachbindung, wird im reduktiven Spaltungsschritt das zweite am Metall lokalisierte Wasserstoffatom als Proton auf das abzuspaltende Produkt übertragen. Die Ausbildung von Metallhydriden während der Katalyse ist dabei essentiell. Sie gelten als die aktiven Katalysatorspezies.<sup>[2]</sup>



**Schema 1.1: Schematische Darstellung der katalytischen Hydrierung ungesättigter Mehrfachbindungen.**

Sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren finden Anwendung in der katalytischen Hydrierung.<sup>[3]</sup> Besonders Übergangsmetalle der Gruppen 8 und 9 zeigen dabei hohe katalytische Aktivitäten. Metalle wie Cobalt, Rhodium, Iridium, Eisen,<sup>[4]</sup> Ruthenium und auch Nickel wurden bereits intensiv auf ihr Potential in der Hydrierung untersucht und optimiert.<sup>[5]</sup> Technische Anwendungsgebiete sind beispielsweise die Entschwefelung von Naphta, die Aminsynthese, insbesondere die Darstellung von Ammoniak, die Darstellung von

Alkoholen und kurzkettigen Alkanen aus Syngas, die Fetthärtung, Hydroformylierungen und viele andere Reaktionen mehr.<sup>[6]</sup>

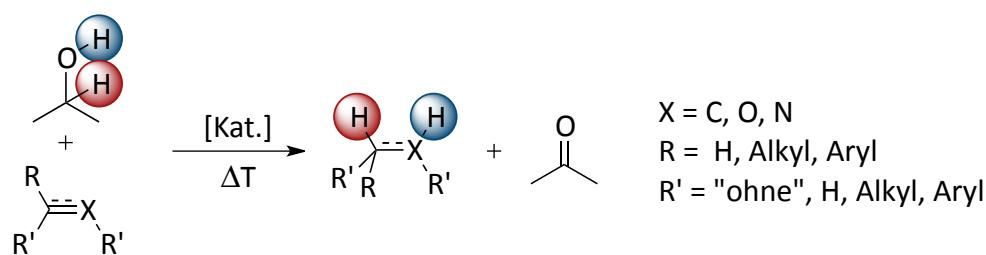
Seit der Entwicklung des homogen arbeitenden Wilkinsonkatalysators und intensiven mechanistischen Untersuchungen dieses Katalysators durch Halpern et al. wurden weitere Meilensteine auf dem Gebiet der homogen katalysierten Hydrierung erarbeitet.<sup>[7]</sup> Erste Erfolge auf dem Gebiet der enantioselektiven Hydrierung wurden von Schrock und Osborn erzielt.<sup>[8]</sup> Spätere bahnbrechende Arbeiten wurden von Kagan,<sup>[9]</sup> Bosnich,<sup>[10]</sup> Brunner,<sup>[11]</sup> Knowles,<sup>[12]</sup> Horner<sup>[13]</sup>, Noyori<sup>[14]</sup> und vielen Weiteren veröffentlicht.<sup>[15]</sup> Im Jahre 2001 erhielten William S. Knowles und Ryoji Noyori den Nobelpreis für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der asymmetrischen Hydrierung.<sup>[16]</sup> Auch industrielle Anwendungen der asymmetrischen Hydrierung sind bekannt, wie zum Beispiel die Synthese von L-Dopa durch Monsanto.<sup>[17]</sup> Bei der Darstellung des Wirkstoffs zur Behandlung von Parkinson, wie auch in einigen weiteren industriell dargestellten Wirkstoffen und Feinchemikalien, ist die asymmetrische Hydrierung der Schlüsselschritt in der Synthese.<sup>[18]</sup>

Eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate und alternativer Wasserstoffquellen wurden in den letzten Jahrzehnten erschlossen. Enantioselektive Hydrierungen von Ketonen,<sup>[19]</sup> Iminen<sup>[20]</sup> sowie C=C-Doppelbindungen sind heutzutage realisierbar.<sup>[21]</sup> Auch Reduktionen von desaktivierten Substraten wie Estern, Nitrilen und Amiden stellen kaum noch Herausforderungen dar.<sup>[22]</sup> Sehr stark desaktivierte Substrate wie Carbamate und Carbonate können ebenfalls reduziert werden und dienen somit als alternative Synthesebausteine.<sup>[23]</sup> Des Weiteren können C=C-Doppelbindungen in  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen wie Estern, Carbonsäuren und Aldehyden selektiv hydriert werden.<sup>[24]</sup> Nachhaltige katalytische Umsetzungen mit Katalysatorsystemen basierend auf preiswerten und gut verfügbaren Metallen, wie zum Beispiel Eisen, unter milden Reaktionsbedingungen sind möglich, stellen jedoch immer noch Ausnahmen dar.<sup>[25]</sup>

Ein weiterer Aspekt umweltrelevanter, katalytischer Umsetzungen ist die Fixierung des Treibhausgases CO<sub>2</sub>. Die Hydrierung von CO<sub>2</sub> ist ein noch junges und vielversprechendes Forschungsgebiet.<sup>[26]</sup> Die reversible Umwandlung von CO<sub>2</sub> in Ameisensäure bildet eine Grundlage für die Wasserstofffixierung und eröffnet alternative Wasserstoffquellen.<sup>[27]</sup> Effiziente Katalysatoren wurden auf den Einsatz in wässrigen Medien hin optimiert und ermöglichen somit den Einsatz von Wasser als Alternative zu organischen Lösungsmitteln.<sup>[28]</sup>



Vorteile der Hydrierung sind unter Umständen der Einsatz preiswerter Metalle, die Abtrennung und das Recycling von heterogenen Katalysatoren sowie die üblicherweise hohe Aktivität der Katalysatoren. Nachteilig bei der Hydrierung mit molekularem Wasserstoff sind die oftmals hohen Reaktionstemperaturen und Wasserstoffdrücke, die eine explosionsfähige Umgebung schaffen. Die Transferhydrierung ist deshalb eine mögliche Alternative zur Hydrierung mit molekularem Wasserstoff.<sup>[29]</sup> Hier dient ein organisches Molekül als Wasserstoffquelle. Somit kann die Gefahr von explosiven Reaktionsbedingungen minimiert werden. Meist werden primäre und sekundäre Alkohole, wie zum Beispiel Isopropanol, als Wasserstoffdonoren eingesetzt. Die Wasserstoffübertragung findet bei tieferen Reaktionstemperaturen und unter Normaldruck statt (Schema 1.2). Die in einem organischen Molekül implementierten Wasserstoffatome weisen bereits eine Polarisierung auf. Analog zur Hydrierung werden in der Transferhydrierung häufig Metalle der Gruppe 8 und 9 eingesetzt,<sup>[30]</sup> sowie katalytisch aktive Metallhydride generiert.<sup>[31]</sup>

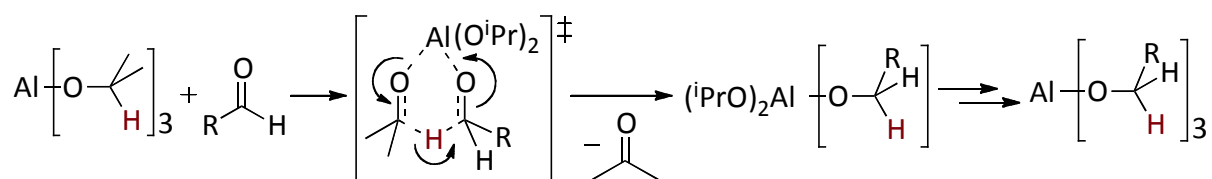


**Schema 1.2: Schematische Darstellung der katalytischen Transferhydrierung mit Isopropanol.**

In der vorliegenden Arbeit wurden Katalysatoren für die Transferhydrierung dargestellt und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht. In den nachfolgenden Kapiteln werden deshalb zunächst eine Übersicht der unterschiedlichen Mechanismen, die der Transferhydrierung zugrunde liegen, sowie einige ausgewählte katalytische Anwendungen der Transferhydrierung vorgestellt.

## 1.1 Transferhydrierung

Die Transferhydrierung wurde erstmals 1925–1926 unabhängig von Meerwein, Pondorf und Verley beschrieben (Schema 1.3).<sup>[32]</sup> Die zuerst stöchiometrische Reduktion von Carbonylverbindungen in alkoholischen Lösungen wird durch den Einsatz von Aluminiumalkoxid ermöglicht (MPV-Reduktion).



**Schema 1.3: Stöchiometrische Reduktion von Carbonylverbindungen über eine „direkte“ Hydridübertragung nach Meerwein-Pondorf-Verley.**

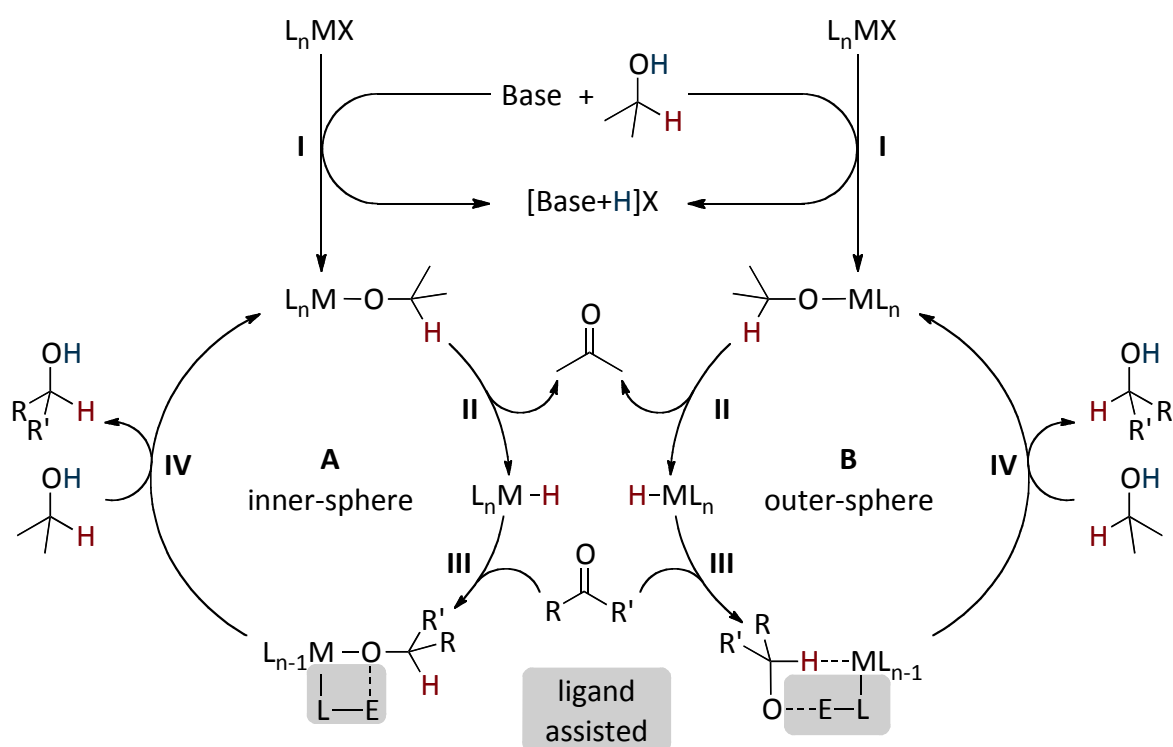
Im Übergangszustand koordinieren das Alkoholat und die Carbonylverbindung über ihre jeweiligen Sauerstoffatome an das elektronenarme Metallzentrum. Die Hydridübertragung findet vom Alkohol direkt auf die Carbonylverbindung statt, ohne die Ausbildung einer Metallhydridzwischenstufe. Diese Reduktion, bei der das Hydrid vom Edukt direkt auf das Produkt übertragen wird, bezeichnet man als direkte Wasserstoffübertragung.<sup>[33]</sup>

In den folgenden Jahren widmeten sich weltweit viele Forschergruppen dem Gebiet der Transferhydrierung, sowohl mit mechanistischen Untersuchungen als auch zur Erweiterung der Anwendungsbreite. Die erste katalytische Transferhydrierung wurde im Jahre 1967 von Henbest beschrieben.<sup>[34]</sup> Dabei wurden Metallhydride als katalytisch aktive Spezies identifiziert. Die indirekte Übertragung des Hydrids über das Metallzentrum auf das Substrat wird als hydridische Route bezeichnet.<sup>[33]</sup> Die mechanistischen Studien von Henbest et al. wurden an C=C-Doppelbindungen durchgeführt. Neben der Reduktion von Carbonylverbindungen war hier erstmalig die Reduktion von Alkenen möglich.

Die Hydrierung und die Transferhydrierung lassen sich nach den zugrunde liegenden Mechanismen klassifizieren, die in dem nachfolgenden Kapitel näher beschrieben werden.

### 1.1.1 Mechanismen der Transferhydrierung

Die Klassifizierung der Transferhydrierung erfolgt nach den beiden etablierten Mechanismen, dem inner-sphere und dem outer-sphere Mechanismus (Schema 1.4).<sup>[35]</sup> Die katalytisch aktiven Metallhydride können präparativ dargestellt oder *in-situ* generiert werden. Für eine präparative Darstellung bedarf es oftmals einer mehrstufigen Syntheseroute und die so erhaltenen Katalysatoren sind häufig sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlich. Meist müssen die Metallhydride deshalb unter Inertgasatmosphäre oder in einer Glovebox präpariert werden.



**Schema 1.4: Allgemeine Mechanismen der monohydridischen inner-sphere (A) und outer-sphere (B) Transferhydrierung von Carbonylen in Isopropanol.**

Die *in-situ* Generierung der Metallhydride wird daher in der Regel bevorzugt. Eine übliche Darstellungsmethode verläuft über die Deprotonierung von sekundären Alkoholen, meist Isopropanol.<sup>[36]</sup> Der Einsatz von überstöchiometrischen Mengen Base, bezogen auf den Katalysator, bewirkt eine signifikante Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit.<sup>[37]</sup> Häufig eingesetzte Basen sind Alkalihydroxide, -alkoxide und -carbonate.<sup>[38]</sup> Nach der

Deprotonierung des Alkohols durch die Base erfolgt eine Salzmetathese am Katalysator. Dies führt zur Ausbildung eines Metallisopropanolats (**I**). Unter Abspaltung einer meist halogenhaltigen Gruppe (X) aus dem Katalysator bildet sich als Abfallprodukt ein Salz aus. Nachteilig hierbei ist, neben den anfallenden Salzen, auch der Einsatz korrosiv wirkender Basen.

Eine  $\beta$ -Hydridübertragung vom koordinierten Alkoholat führt zur Metallhydridspezies unter Abspaltung des entsprechenden Ketons, hier am Beispiel von Aceton gezeigt (**II**). Diese Schritte verlaufen für beide Mechanismen analog. Im nächsten Schritt koordiniert die zu reduzierende Carbonylverbindung im inner-sphere Mechanismus (**A**) über das Sauerstoffatom an eine freie Koordinationsstelle des Metallzentrums und somit an der inneren Koordinationsosphäre des Katalysators. Der Hydridtransfer auf die Carbonylfunktion führt zur Bildung des entsprechenden Metallalkoxids (**III**). Werden Liganden mit elektrophilen Gruppen (E) eingesetzt, können diese eine zusätzliche Koordination zu dem nucleophilen Sauerstoff ausbilden. Tritt diese stabilisierende Koordination zwischen Ligand und Substrat auf, spricht man von einem „ligand assisted inner-sphere“ Mechanismus (grau unterlegt). Im nachfolgenden Schritt **IV** wird unter Freisetzung des Produkts ein weiteres Molekül Isopropanol vom Metallalkoxid deprotoniert. Die katalytisch aktive Spezies wird regeneriert, wodurch sich der Katalysezyklus unter Ausbildung des Metallalkoholats schließt.

Die Koordination der Carbonylverbindung im outer-sphere Mechanismus (**B**) erfolgt im Gegensatz zu **A** nicht direkt an das Metallzentrum. Vielmehr koordiniert hier das Substrat über das nucleophile Sauerstoffatom an ein Elektrophil in der äußeren Koordinationsosphäre (**III**).<sup>[39]</sup> Ist dieses Elektrophil im Ligandgerüst eingebunden, so spricht man auch hier von einem „ligand assisted outer-sphere“ Mechanismus. Das Hydrid wird vom Metallzentrum auf das Substrat übertragen. Eine direkte Koordination des Substrats an das Metallzentrum tritt bei diesem Mechanismus nicht auf. Die anschließende Protonierung, Produktabspaltung und die Katalysatorregenerierung in Schritt **IV** verlaufen analog zum inner-sphere Mechanismus.

Ob eine Hydrierung nach dem inner-sphere oder outer-sphere Mechanismus abläuft wird hauptsächlich durch die Liganden gesteuert. Besitzen diese eine elektrophile Gruppe, so ist die Voraussetzung für einen outer-sphere Mechanismus gegeben und häufig läuft die Katalyse dann auch nach diesem ab. Noyori beschrieb dieses Phänomen als  $\text{NH}_2$ -Effekt, der diese bifunktionelle Katalyse ermöglicht.<sup>[39]</sup> Durch eine Wiederholung der Hydridübertragung im Schritt **I** können auch dihydridische Katalysatoren gebildet werden.<sup>[40]</sup>

Sowohl monohydridische als auch dihydridische Komplexe können katalytisch aktive Katalysatorspezies sein.<sup>[41]</sup>

Bereits 1971 erkannten Sasson und Blum das Potential von rutheniumkatalysierten Transferhydrierungen.<sup>[42]</sup> Seitdem wurde viele Katalysatorsysteme basierend auf Ruthenium, Rhodium, Iridium beschrieben, wohingegen nur wenige Beispiele mit Palladium, Cobalt Nickel, Osmium und Eisen bekannt sind.<sup>[29]</sup> Die Verfügbarkeit von vielen Koordinationsstellen durch die Metallgröße, wie auch das Vermögen eine Vielzahl an unterschiedlichen Liganden stabil an das Metallzentrum zu binden, führt zu dem häufigen Einsatz der Metalle Ruthenium, Rhodium und Iridium. Pionierarbeiten auf dem Gebiet der Transferhydrierung leisteten unter anderem die Arbeitsgruppen von Noyori,<sup>[31,43]</sup> Milstein,<sup>[44]</sup> Baratta<sup>[45]</sup> und Shvo.<sup>[46]</sup>

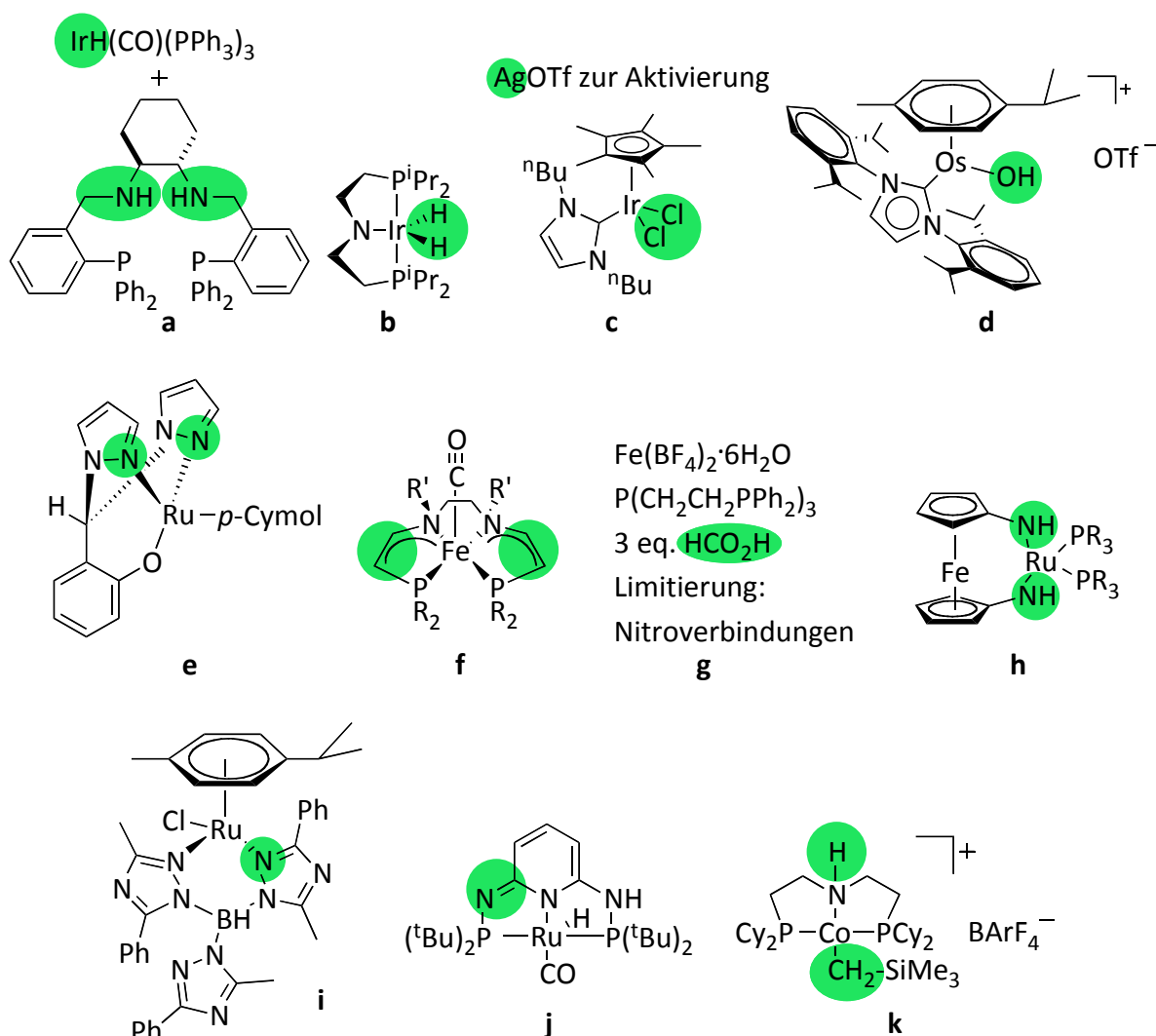
## 1.1.2 Anwendungen und Herausforderungen

Nach der Entdeckung der Transferhydrierung wurden zahlreiche effiziente Ligandensysteme entwickelt, mit denen sowohl Ausbeuten als auch Selektivitäten gesteigert werden konnten.<sup>[47]</sup> Insbesondere die enantioselektive Transferhydrierung wurde intensiv erforscht und in großer Anwendungsbreite etabliert.<sup>[48]</sup> Oftmals werden dabei Phosphanliganden eingesetzt, da hier elektronische und sterische Einflüsse relativ einfach modifizierbar und vorhersagbar sind.<sup>[49]</sup> Nachteilig an Phosphanliganden ist ihre Oxidationsempfindlichkeit in wässrigen Medien und unter Luftatmosphäre, weshalb der Einsatz chiraler Stickstoffliganden sehr gute Alternativen in der asymmetrischen Transferhydrierung eröffnete.<sup>[50]</sup> Häufig verwendete *N*-Donoren sind Strukturanaloga von 2,2'-Bipyridin.<sup>[51]</sup> Neben präparativen Untersuchungen wurden zahlreiche theoretische Berechnungen auf dem Gebiet der Transferhydrierung durchgeführt, um noch effizientere Katalysatoren zu entwickeln.<sup>[52]</sup> Einige Substrate sind jedoch bis heute eine Herausforderungen für die Transferhydrierung. Hierzu zählt unter anderem die Reduktion von Nitrilen<sup>[53]</sup> und Estern.<sup>[54]</sup> Seit einigen Jahren ist das Bestreben ersichtlich, nachhaltige Katalysatoren basierend auf Osmium<sup>[55]</sup> und vor allem Eisen<sup>[4,56]</sup> zu entwickeln. Rutheniumkatalysatoren werden häufig aufgrund ihrer hohen Selektivität als preiswert verfügbare Alternativen zu den seltenen Edelmetallen Rhodium und Iridium bevorzugt.<sup>[30]</sup>

### 1.1.2.1 Basenfreie Transferhydrierung von Carbonylverbindungen

Eine Weiterentwicklung der Transferhydrierung ist die basenfreie Transferhydrierung. Hierbei versucht man, den Einsatz von korrosiven Basen zur Substrataktivierung für die Generierung der Metallhydride zu vermeiden. Der Bedarf an basenfreien Umsetzungen, die auch basenlabile Substrate tolerieren, wurde bereits 2002 von Noyori diskutiert.<sup>[57]</sup> Hierfür werden hohe Ansprüche an das Katalysatorsystem gestellt. Das Implementieren eines basischen Zentrums im Ligandengerüst ist die am häufigsten angestrebte Strategie. Meist sind die entsprechenden Liganden nur über mehrstufige und aufwendige Synthesen erhältlich. Nur sehr wenige Beispiele sind bekannt, welche die basenfreie Umsetzung von Carbonylverbindungen in einer akzeptablen Anwendungsbreite ermöglichen. In Abb. 1.1 sind

bekannte Katalysatorsysteme gezeigt, deren Anwendungsbreite hinreichend untersucht wurde. Die für die basenfreie Umsetzung verantwortlichen Stellen sind grün markiert.



**Abb. 1.1: Übersicht zu Katalysatorsystemen für die basenfreie Transferhydrierung.**

Die Arbeitsgruppe von Gao beschrieb ein Katalysatorsystem bestehend aus  $\text{IrH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  bzw.  $\text{RhHCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  und dem chiralen PNNP-Liganden (a).<sup>[58]</sup> Der aktive Katalysator wird *in-situ* während der Katalyse in Isopropanol gebildet. Beide Metalle katalysieren die enantioselektive, basenfreie Transferhydrierung. Bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% wurden für die rhodiumvermittelte Transferhydrierung von Propiophenon bei 75 °C und 45 h Reaktionszeit 79% Ausbeute und 65% ee beschrieben. Insgesamt acht unterschiedliche Ketone konnten durch den Einsatz der Iridiumvorstufe in

Ausbeuten über 90% und Enantioselektivitäten von über 70% *ee* innerhalb von 0.5–8.5 h umgesetzt werden. Die Anwendungsbreite ist jedoch auf aromatische, elektronendefizitäre Ketone beschränkt. Zum Einsatz kommen hier Phosphanliganden sowie Metallhydride, die unter einer inerten Atmosphäre gelagert und eingesetzt werden müssen.

Der katalytisch aktive Iridiumdihydridkomplex mit einem PNP-Liganden wurde erstmals von K. Abdur-Rashid et al. in der basenfreien Transferhydrierung eingesetzt (**b**).<sup>[59]</sup> Ausgehend von der dimeren Iridiumvorstufe  $[\text{Ir}(\text{COE})_2\text{Cl}]_2$  wurde die Komplexbildung durchgeführt. Die Zugabe von  $\text{KO}^t\text{Bu}$  führt schließlich zum gewünschten Katalysator. Die Katalyse verläuft nach einem „ligand assisted outer-sphere“ Mechanismus. Als Zwischenstufe wurde ein Iridiumtrihydrid postuliert, bei dem die Aminofunktion des Liganden protoniert vorliegt. Das beschriebene System ermöglicht die Reduktion von unsubstituierten aromatischen und aliphatischen Ketonen. Die Katalysatorbeladung beträgt zwischen 0.1 und 0.001 mol% und die Ausbeuten liegen zwischen 80 und 98%. Reaktionstemperaturen im Bereich von 25 und 80 °C sowie Reaktionszeiten von 1–12 h wurden je nach Substrat beschrieben. Nachteilig ist die erforderliche Deprotonierung des Katalysators mit Base vor dem Einsatz in der Katalyse.

Das ebenfalls auf Iridium basierende Katalysatorsystem **c** wurde von Peris et al. beschrieben.<sup>[60]</sup> Die Aktivierung des in Abb. 1.1 gezeigten Iridiumdichloridkomplexes findet durch Zugabe von zwei Äq. Silbertriflat statt. Der Austausch der Chloridoliganden durch schwächer koordinierende Triflatoliganden ermöglicht während der Reaktion eine einfachere Substitution durch das Substrat Isopropanol. Ausgehend von dem Neutralkomplex wird zunächst einer der beiden Triflatoliganden gegen ein Molekül Isopropanol ausgetauscht. Es folgen ein oxidativer Additionsschritt am Metall sowie eine Hydridübertragung vom Isopropanolat auf das Metallzentrum unter Bildung eines dihydridischen Katalysators. Die Autoren postulierten einen inner-sphere Mechanismus. Ein geringer Umsatz der aromatischen und aliphatischen Ketone und Aldehyde wurde nach 12–48 h bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol% beobachtet. Höhere Ausbeuten und kürzere Reaktionszeiten ergaben sich bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol%.

Osmiumkatalysatoren wurden bislang selten beschrieben. Ein Beispiel basiert auf der Kombination von Osmium mit einem basischen Hydroxidoliganden und einem NHC-Liganden (**d**).<sup>[61]</sup> Die Darstellung des Katalysators erfolgt über eine kationische Osmiumchloridstufe, bei welcher der Chloridoligand durch Zugabe von Natriumhydroxid



ausgetauscht wird. Diese am Metall gebundene Base deprotoniert schließlich das Isopropanol und führt nach Koordination des Isopropanolats und einer  $\beta$ -Hydridübertragung zur katalytisch aktiven Osmiumhydridspezies. Die Anwendungsbreite ist nahezu ausschließlich auf reaktive Aldehyde limitiert. Reaktionszeiten von bis zu 6 h bei einer Katalysatorbeladung von 0.1–1 mol% wurden von den Autoren beschrieben. Als einziges Keton konnte Acetophenon in einer Ausbeute von 72% nach 22 h Reaktionszeit, bei einer Katalysatorbeladung von 1 mol%, umgesetzt werden. Bei einigen Substraten wurde ein Austausch des  $\eta^6$ -gebundenen *p*-Cymolliganden beobachtet. Um dem entgegenzuwirken, wurden 100 Äq. *p*-Cymol zu der Katalysemischung hinzugegeben.

Eine rutheniumbasierte Katalyse beschrieb die Arbeitsgruppe von Manzano (e).<sup>[62]</sup> Ausgehend von  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  und einem dreizähligen Liganden findet eine HCl-Eliminierung aus dem Komplex statt. Die Abspaltung resultiert aus dem Chloridoliganden am Metallzentrum und einem Proton der Phenoleinheit des Liganden. Es bildet sich die gezeigte Alkoxid-Metall-Koordination (e) aus. Das basische Zentrum wird additivfrei aus der Katalysatorvorstufe generiert. Die Autoren beschreiben jedoch, basierend auf  $^1\text{H-NMR}$ -Befunden, die Ausbildung der Rutheniumhydridspezies aufgrund einer Deprotonierung des Isopropanols mit Hilfe der koordinierenden Pyrazolliganden. Die Metall-Phenolat-Koordination bleibt, während des gesamten Katalysezyklus bestehen. Durch die HCl-Eliminierung und anschließende Protonierung des Liganden im Gleichgewicht kommt es zur Rückbildung der ursprünglichen Spezies. Es bilden sich die Katalysatorvorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  und der protonierte Phenolligand in Isopropanol aus. Nahezu quantitative Ausbeuten wurden für nicht funktionalisierte Ketone und Aldehyde, bei einer Katalysatorbeladung von 0.1 mol%, erzielt. Für aliphatische Ketone musste die Katalysatorbeladung auf 0.25 mol% erhöht werden. Die Reaktionszeit betrug für die getesteten Substrate 24 h.

Eine asymmetrische, basenfreie Transferhydrierung beschrieben Morris et al. unter Verwendung eines Eisencarbonylkatalysators mit einem PNNP-Liganden (f).<sup>[63]</sup> Die katalytisch aktive Spezies wird gebildet, indem die beiden Ethylen-Seitenarme des Liganden durch  $\text{KO}^t\text{Bu}$  deprotoniert werden. Der resultierende feuchtigkeitsempfindliche, präformierte Katalysator wird schließlich direkt in der Katalyse eingesetzt. Die Reaktionstemperatur beträgt 50 °C und nach einer Reaktionszeit von 40 min lieferte der Katalysator

ca. 80% Umsatz. Der Enantiomerenüberschuss des dargestellten Produkts (*R*)-1-Phenylethanol liegt bei 52% *ee*.

Beller et al. veröffentlichten ein Protokoll zur Reduktion von Nitroaromaten unter Verwendung von Ameisensäure als Wasserstoffquelle (**g**).<sup>[64]</sup> Als aktiver Katalysator wurde hier eine Eisendihydrid-Spezies mit dem vierzähligen PPPP-Liganden postuliert. Die Reaktion findet bei 40 °C in Ethanol statt und ist selektiv bezüglich der Reduktion aromatischer Nitrogruppen. Ketone und Ester können mit diesem Katalysatorsystem jedoch nicht reduziert werden.

Ein Katalysatorsystem bestehend aus einem Ferrocenyldiamidliganden und Ruthenium wurde von der Arbeitsgruppe von Diaconescu beschrieben (**h**).<sup>[65]</sup> Der aktive Katalysator wird ähnlich wie bei dem System von Morris durch Zugabe von zwei Äq. Base generiert. Nicht funktionalisierte aromatische und aliphatische Ketone wurden mit einer Katalysatorbeladung von 0.24 mol% bei Raumtemperatur in die entsprechenden Alkohole überführt. Die Reaktionszeiten liegen je nach Substrat zwischen 1.5 und 192 h und die Ausbeuten zwischen 10 und 100%.

Ein Protokoll mit einem Rutheniumkatalysator in Kombination mit triazolylbasierten Ligandstrukturen wurde von Papish et al. veröffentlicht (**i**).<sup>[66]</sup> Die Anwendungsbreite wurde anhand von drei Beispielen bei einer Katalysatorbeladung von 0.2–1.0 mol% getestet. Die Umsetzungen ergaben die aromatischen und benzyllischen Alkohole in Ausbeuten von 10–92% nach einer Reaktionszeit von 22 h. Ähnlich dem System **e** fungieren die Triazoliliganden als Base. Die Katalysatordarstellung sowie die Handhabung der Katalyseexperimente wurden in der Glovebox durchgeführt, was auf eine sehr hohe Empfindlichkeit des Katalysators gegenüber Luft- und Feuchtigkeitsspuren hindeutet.

Ein ebenfalls auf Ruthenium basierendes Katalysatorsystem beschrieben Huang et al. im Jahr 2007 (**j**).<sup>[67]</sup> Bei diesem System wird die Aromatizität des Pyridinliganden aufgehoben und es liegt eine Iminstruktur in 2-Position des Pyridins vor. Die Triebkraft der Rearomatisierung wird genutzt, um den Hydridtransfer vom Isopropanol auf das Ruthenium(II)zentrum zu begünstigen. Wenige aliphatische und aromatische Ketone wurden bei 82 °C umgesetzt. Die Selektivität der Reaktion ist teilweise gering und Ausbeuten zwischen 20 und 100% wurden nach 16 bis 84 h beobachtet. Diese Arbeiten bauen auf dem im selben Jahr veröffentlichten, analogen Eisenkatalysator auf, der von Milstein et al. für die basenfreie Hydrierung unter milden Reaktionsbedingungen entwickelt wurde.<sup>[68]</sup>

Der Einsatz von Cobalt als Transferhydrierkatalysator wurde von Hanson et al. beschrieben. In einem Gemisch aus THF und Isopropanol und bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol% sind basenfreie Transferhydrierungen von Carbonylverbindungen bereits bei 25 °C mit hohen Ausbeuten möglich (**k**).<sup>[69]</sup> Für die katalytische Aktivität des Komplexes ist es unabdinglich, dass die koordinierende Aminofunktion protoniert vorliegt. Durch Derivatisierung des quaternären Aminliganden konnte jedoch eine bifunktionelle Katalyse, nach dem Noyori Mechanismus, unter Teilnahme der NH-Funktionalität ausgeschlossen werden. Ein monohydridischer Mechanismus wird aufgrund von Deuterierungsexperimenten angenommen.

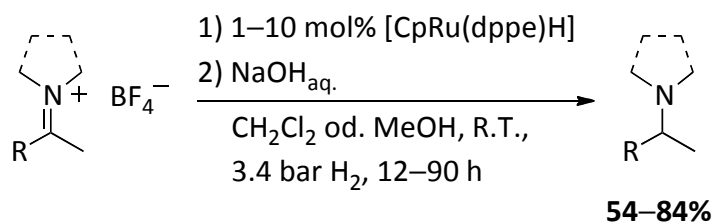
Die wenigen bekannten effektiven Transferhydrierkatalysatoren, die basenfrei arbeiten, basieren nahezu ausschließlich auf Übergangsmetallen der Gruppen 8 und 9. Die Präparation der Ligandsysteme ist teilweise sehr aufwendig. Auch die Handhabung der Katalysatoren muss in der Regel unter inerten Bedingungen erfolgen, da die meisten Katalysatoren empfindlich gegenüber Luft- und Feuchtigkeitsspuren sind. Oftmals bedarf es einer Aktivierung der Katalysatoren durch Zugabe von Additiven. Die Anwendungsbreite der beschriebenen Systeme ist gering und die Reaktionszeiten sind häufig sehr lange. Auch die meist sehr hohen Katalysatorbeladungen verdeutlichen die Schwierigkeit der basenfreien Transferhydrierung. Um die Transferhydrierung für großtechnische Prozesse etablieren zu können, bedarf es vielfach aktiverer und leichter handhabbarer Katalysatorsysteme.

### 1.1.2.2 Transferhydrierung von Iminen und reduktive Aminierung

Neben Ketonen und Aldehyden stellen Imine eine weitere, sehr interessante Verbindungsklasse für die Transferhydrierung dar.<sup>[70]</sup> Durch Hydrierung von Iminen können Amine dargestellt werden, die häufig in pharmakologisch aktiven Stoffen, sowie in Agro- und Bulkchemikalien eingesetzt werden.<sup>[71]</sup> So ist zum Beispiel die enantioselektive Hydrierung einer *in-situ* gebildeten Iminfunktion ein Schlüsselschritt in der Synthese des (S)-Metolachlor.<sup>[72]</sup> Dieses Herbizid ist eines der am häufigsten eingesetzten Pflanzenschutzmittel in den USA. Die Verbindungsklasse der Imine stellt jedoch eine Herausforderung in der Reduktion dar und ist im Gegensatz zur Transferhydrierung von Carbonylverbindungen bisher weniger Bestand der Forschung gewesen. Das höher liegende LUMO der C=N-Doppelbindung im Vergleich zu C=O-Doppelbindung erschwert die Reduktion

der Bindung.<sup>[71]</sup> Des Weiteren konkurrieren Imine mit den eingesetzten Liganden um die Koordination an das Metallzentrum. So bilden sich gegebenenfalls während der Katalysereaktion unerwünschte Koordinationsverbindungen aus, die oftmals keine katalytische Aktivität mehr aufweisen. Eine *in-situ* Kondensation von Carbonylverbindungen und primären Aminen zu ungeschützten Iminen mit anschließender Hydrierung wird als reduktive Aminierung bezeichnet. Sie liefert als Kupplungsprodukt Wasser, das die Aktivität der meisten Katalysatoren verringert oder vollständig zum Erliegen bringt. Als Nebenreaktion tritt sehr häufig die Reduktion der Carbonylverbindungen auf. Die geringe Stabilität der Imine stellt eine weitere Herausforderung dar. Einige Imine sind hydrolyse- und basenempfindlich und neigen zu Oligomerisierungsreaktionen. Um mögliche Oligomerisierungen und Nebenreaktionen zu vermeiden, werden häufig zyklische Imine präformiert und reduziert.<sup>[73]</sup>

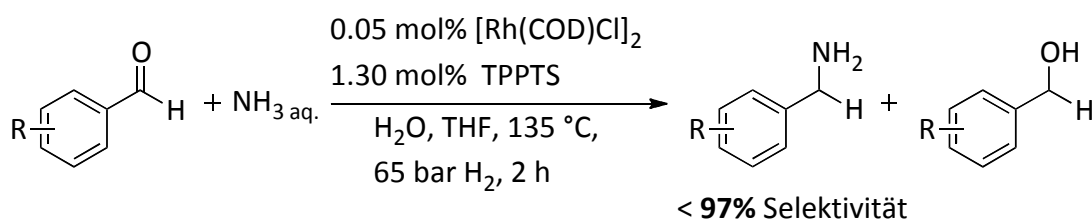
Um dennoch die Reduktion der reaktionsträgen C=N-Doppelbindung zu ermöglichen, können die Substrate aktiviert werden. Dies geschieht zum Beispiel durch eine Quarternisierung des Stickstoffatoms an der Doppelbindung, was zu einer höheren Elektrophilie des Reaktionszentrums führt. Norton et. al verwendeten quaternäre Iminiumsalze, um eine Reduktion mit molekularem Wasserstoff zu ermöglichen (Schema 1.5).<sup>[74]</sup> Die Katalysatorbeladung beträgt je nach Substrat zwischen 1 mol% und 10 mol%. Die Hydrierung findet bereits bei Raumtemperatur statt und eine anschließende Deprotonierung mit wässriger Natriumhydroxidlösung liefert die gewünschten Amine in Ausbeuten bis zu 84%. Nachteilig bei dieser Umsetzung sind die hohe Katalysatorbeladung, die Präformation der Substrate sowie die anschließende Behandlung der Produkte mit Base.



**Schema 1.5: Hydrierung von quaternären, präformierten Iminiumsalzen.**

Einen Meilenstein auf dem Gebiet der reduktiven Aminierung von *in-situ* generierten, ungeschützten Iminen beschrieben Beller et al. in 2002 (Schema 1.6).<sup>[75]</sup> In dem

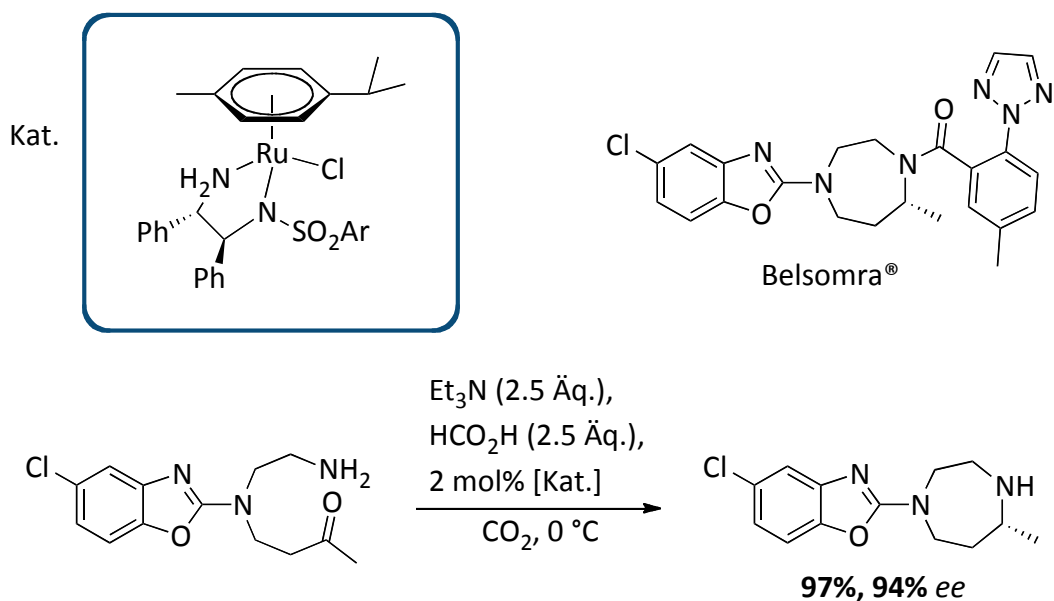
veröffentlichten Protokoll werden Benzaldehyde in wässriger Ammoniaklösung in Gegenwart von 50 mol% Ammoniumacetat bei einem Wasserstoffdruck von 50 bar bei 135 °C zu den entsprechenden Benzylaminen hydriert. Als Nebenprodukte treten Benzylalkohole aufgrund der parallel verlaufenden Hydrierung der Benzaldehyde auf. Das Katalysatorsystem besteht aus 0.05 mol%  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  und 1.30 mol% TPPTS. Bei dieser Reaktion wird ein sehr großer Überschuss an Amin genutzt, um die Reduktion der Aldehyde als konkurrierende Nebenreaktion zu verhindern.



**Schema 1.6: Reduktive Aminierung von Aldehyden mit wässrigem Ammoniak.**

Neben dem nachteiligen hohen Wasserstoffdruck benötigen die meisten Katalysatorsysteme für die Iminreduktion neben einer Base weitere Additive, um den Katalysator zu aktivieren. Nur wenige Beispiele sind bekannt, in denen die Reduktion durch eine Transferhydrierung erfolgt. Meist werden hier wie bei der Hydrierung zyklische Imine in Abwesenheit weiterer funktioneller Gruppen reduziert. Einige wenige enantioselektive Methoden zur Reduktion zyklischer oder präformierter Imine und theoretische Berechnungen sind in der Literatur beschrieben.<sup>[70,76]</sup> Die meisten Systeme sind auf wenige Substrate beschränkt und werden gezielt auf eine Umsetzung hin optimiert. Es sind nur wenige Beispiele in der Transferhydrierung bekannt, bei denen die Imine *in-situ* gebildet werden.<sup>[77]</sup> Die Kondensation ist dabei so gewählt, dass sich zyklische Imine ausbilden, die weniger zur Oligomerisation neigen. Die Katalysatorsysteme wurden meist auf nur ein einzelnes Substrat hin optimiert.

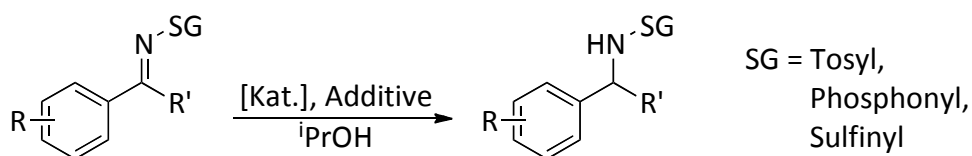
Eine industrielle Anwendung stellt die reduktive Aminierung des Orexin Inhibitors Suvorexant (MK-4305) dar (Schema 1.7).<sup>[78]</sup> Der unter dem Handelsnamen Belsomra® von Merck & Co. Inc. vertriebene Wirkstoff wird zur Behandlung von Schlaflosigkeit eingesetzt.<sup>[79]</sup>



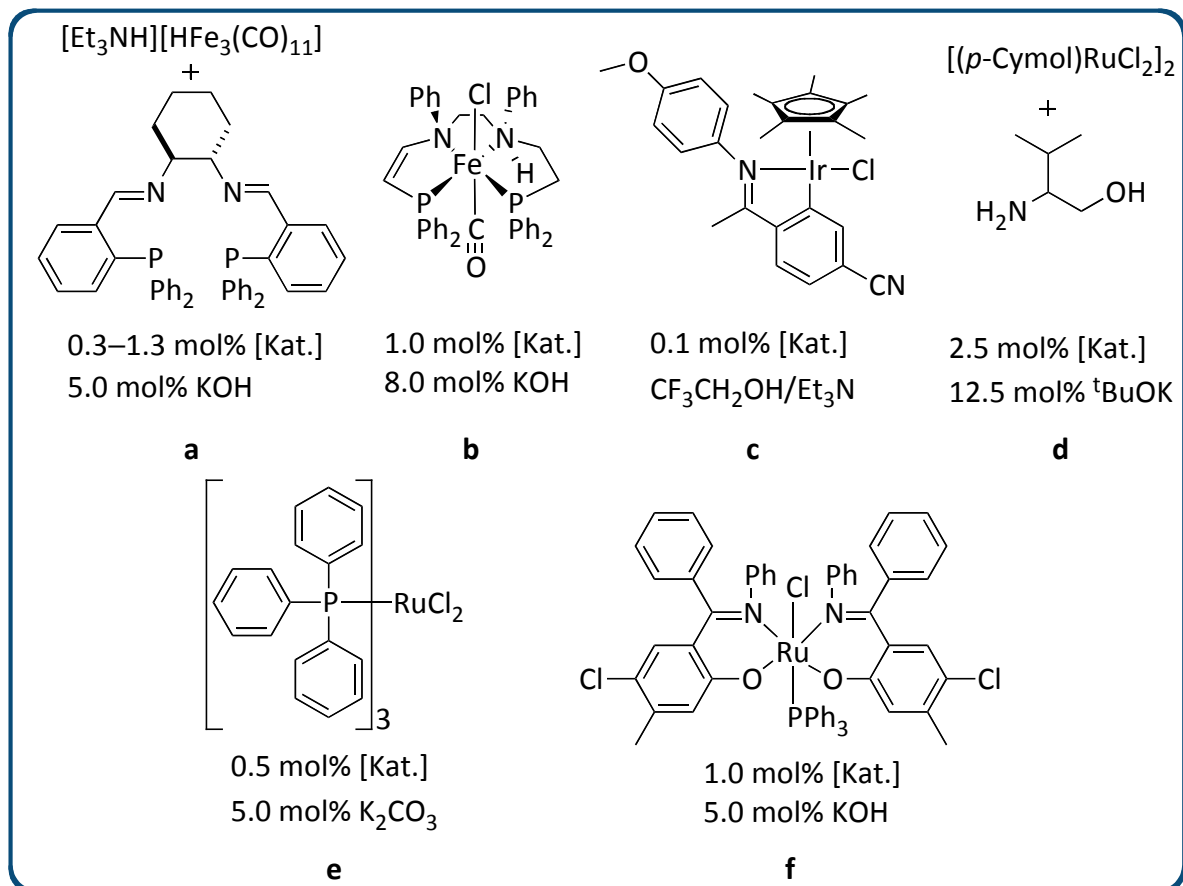
**Schema 1.7: Reduktive Amininierung in der Synthese von Belsomra®.**<sup>[78]</sup>

Die Synthese beinhaltet einen Schritt, bei dem ein chirales Diazepamgerüst ausgehend von einem prochiralen zyklischen Imin generiert wird. Dieser Schritt wurde zuerst durch eine unselektive Reduktion mit Na(OAc)/Na(OAc)<sub>3</sub>BH in Kombination mit einer anschließenden selektiven Kristallisation mit einem chiralen Anion durchgeführt. Das Zwischenprodukt wurde in einer geringen Ausbeute von 27% erhalten. Eine Optimierung dieses Syntheseschritts erfolgte durch den Einsatz eines Rutheniumkatalysators mit einer Variante des TsDPEN-Liganden. Der Arylrest (2,4,6-Tri-*iso*-propyl)benzol stellte sich hierbei als sehr effektiv heraus. Die Ausbeute der Zwischenstufe konnte durch die reduktive Amininierung auf 97% bei einem Enantiomerenüberschuss von 94% *ee* erhöht werden.

Einige wenige Katalysatorsysteme mit einer größeren Anwendungsbreite, unter Verwendung von 2-Propanol als Wasserstoffquelle, ermöglichen die Reduktion von geschützten, offenkettigen Iminen (Schema 1.8).



Kat.



**Schema 1.8: Übersicht über die bekannten Katalysatorsysteme in der Transferhydrierung von Iminen und der reduktiven Aminierung.**

Die Verwendung der Schutzgruppen verhindert Oligomerisationen und erhöht gleichzeitig die Elektrophilie des Iminkohlenstoffatoms. Die Aktivierung durch die elektrophilen Schutzgruppen erhöht die Reaktivität der Substrate während des Hydridübertragungsschritts. Dies steht im Einklang mit dem Befund, dass sich Aldimine meist in höheren Ausbeuten und kürzeren Reaktionszeiten als die elektronenreicheren Ketimine umsetzen lassen.<sup>[40]</sup>

Die Arbeitsgruppe von Beller fand ein effektives Katalysatorsystem bestehend aus dem Eisenhydridcluster  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$  als Katalysatorvorstufe und dem chiralen PNNP-Liganden (a).<sup>[80]</sup> *N*-Phosphanyl geschützte Ketimine konnten innerhalb von 30 min

nahezu quantitativ in sehr hohen Enantioselektivitäten zu den entsprechenden geschützten Aminen überführt werden. Die Katalysatorbeladung betrug zwischen 0.33–1.33 mol% und die Reaktionstemperatur 45 °C. Die Deprotonierung des Isopropanols erfolgt mit 5.0 mol% Kaliumhydroxid.

Morris et. al. nutzte den bereits in der basenfreien Transferhydrierung eingesetzten Eisenkatalysator (Abb. 1.1, **f**) für die enantioselektive Reduktion von *N*-(Diphenylphosphanyl)iminen (**b**).<sup>[81]</sup> Bei der Reduktion der Iminbindung wird der Katalysator *in-situ* mit der Base umgesetzt. Im Gegensatz dazu wird in der basenfreien Transferhydrierung der Katalysator vor der Katalyse deprotoniert und anschließend eingesetzt. Dieser Katalysator ist äußerst selektiv und aktiv. Innerhalb weniger Sekunden bis Minuten erzielt der Katalysator nahezu quantitative Ausbeuten und sehr hohe Enantiomerenreinheiten. Der Katalysator ist bereits bei 28 °C in Gegenwart von 8.0 mol% KO<sup>t</sup>Bu und einer Katalysatorbeladung von 1.0 mol% aktiv.

Xiao et al. veröffentlichten ein Protokoll, in dem sie alkylierte und arylierte Ketimine mit 0.1 mol% Cp\*Ir(L)Cl in Pentafluoressigsäure und einer Mischung aus Ameisensäure/Triethylamin in Methanol reduzierten (**c**).<sup>[82]</sup> Sie erkannten, dass das eingesetzte Imin als Ligand fungiert. Der Ligand koordiniert über die Iminfunktion sowie über ein cyclometalliertes *ortho*-Kohlenstoffatom. Nachteilig ist, dass je nach Umsetzung ein anderer Ligand in Konkurrenz mit den eingesetzten Liganden am Katalysator steht. Die Aktivität ist somit von der Umsetzung bzw. dem Einsatz der Substrate abhängig. Beachtlich ist, dass die Autoren eine Vielzahl an Beispielen in der reduktiven Aminierung von Aldehyden und Ketonen beschrieben. Die *in-situ* gebildeten Imine lassen sich in hohen Ausbeuten in die Amine transformieren.

Yus et. al. beschreiben die Umsetzungen von *N*-(*tert*-Butylsulfinyl)ketiminen in 2-Propanol (**d**).<sup>[83]</sup> Mit einem Katalysatorsystem bestehend aus 2.5 mol% [( $\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 5 mol% 2-Amino-2-methylpropan-1-ol als Ligand, 12.5 mol% KO<sup>t</sup>Bu und Molsieb ist die Transferhydrierung der Imine bei bereits 50 °C möglich.<sup>[84]</sup> Eine anschließende saure Aufarbeitung lieferte die sekundären Amine in sehr guten Ausbeuten von über 90% bei hohen Enantioselektivitäten von über 90% *ee*. Die Reaktion wurde ebenfalls unter Mikrowellenbedingungen optimiert, wobei die Reaktionszeiten von mehreren Stunden auf 30 min verkürzt werden konnten.



Die Arbeitsgruppe um Bäckvall veröffentlichte ein Protokoll zur Transferhydrierung präformierter, ungeschützter Imine in 2-Propanol (**e**).<sup>[85]</sup> Unter Verwendungen von 0.5 mol%  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  und 5 mol%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base konnten insgesamt zwölf unterschiedliche aromatische Ketimine und Aldimine in Ausbeuten von 48–95% reduziert werden. Die Reaktionszeiten variieren sehr stark zwischen 3 und 60 h.

Ein weiteres Protokoll zur Reduktion ungeschützter, präformierter Imine wurde von Ramesh veröffentlicht (**f**).<sup>[86]</sup> In Anwesenheit eines Rutheniumkatalysators, bei dem zwei zweizählige Liganden über eine Imin- und eine Phenolatfunktion an das Metall koordinieren, sowie 5 mol% Base konnten wenige Substrate in Ausbeuten von 39–80% innerhalb von 3 h umgesetzt werden.

Die beschriebenen Protokolle zur Reduktion von Aldiminen und Ketiminen zeigen, wie schwierig deren Umsetzung in 2-Propanol im Vergleich zur Transferhydrierung von Carbonylverbindungen ist. Es bedarf bei den beschriebenen Katalysereaktionen eines Zusatzes von Basen oder Additiven zur Katalysator- oder Substrataktivierung. Eine akzeptable Anwendungsbreite ist bei den gezeigten Systemen meist nur durch eine Präformation der Imine oder durch das Einführen von Schutzgruppen möglich. Die reduktive Aminierung stellt darüber hinaus noch höhere Ansprüche an das Katalysatorsystem und ist unter den gezeigte Beispielen ausschließlich mit einem, von Xiao und Mitarbeitern, beschriebenen Iridiumkatalysator möglich (siehe Schema 1.8, **c**). Um eine Katalysatordesaktivierung durch das Wasser, welches bei der reduktiven Aminierung entsteht, zu vermeiden, werden wasserentziehende Reagenzien wie Molsieb oder  $\text{K}_2\text{CO}_3$  zugesetzt.<sup>[83,84,87]</sup>

Insbesondere die Metalle Eisen, Iridium und Ruthenium zeigen hohe Aktivität in der Transferhydrierung von Iminen und der reduktiven Aminierung. Eine Ausnahme stellt das bereits im Zusammenhang mit der basenfreien Transferhydrierung vorgestellte, auf Cobalt basierende Katalysatorsystem von Hanson et al. dar (Abb. 1.1 **k**).<sup>[69,88]</sup> Es benötigt den Zusatz der Säure  $\text{H}[\text{BArF}_4](\text{Et}_2\text{O})_2$ , um den Katalysator zu aktivieren. Die Darstellung des Katalysators ist sehr aufwendig und die Umsetzungen sind auf sehr wenige Beispiele limitiert. Dennoch ist dieser Katalysator einer von wenigen, neben dem von Morris veröffentlichten Katalysator (Abb. 1.1 **f**), Schema 1.8 **b**), der sowohl in der basenfreien Transferhydrierung von Aldehyden und Ketonen, als auch in der Transferhydrierung von C=N-Doppelbindungen aktiv ist. Dies zeigt, dass ein universell einsetzbarer Katalysator, der die herausfordernden Umsetzungen der basenfreien Transferhydrierung sowie der

Reduktion von Iminen bzw. die reduktive Aminierung ermöglicht, bis heute nicht zufriedenstellend beschrieben wurde. Die Erweiterung der Anwendungsbreite umsetzbarer Imine stellt bis heute eine sehr große Herausforderung dar.

Zu 2-Propanol alternative Wasserstoffdonoren wurden ebenfalls auf ihre Praktikabilität in der Transferhydrierung von Iminen getestet. So gibt es zum Beispiel ein Protokoll, das den Einsatz von 5.0 mol% Nickel(0) in Kombination mit 5.0 mol% eines NHC-Liganden in Dioxan beschreibt.<sup>[89]</sup> Bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C können alkylierte und arylierte präformierte Imine in guten bis sehr guten Ausbeuten umgesetzt werden. Hier dient Natrium-3-pentanolat als Wasserstoffquelle und Base zugleich.

Eine weitere Alternative stellt Dimethylaminboran dar.<sup>[90]</sup> Die Umsetzung ist zwar sehr stark limitiert, dennoch ermöglicht dieses Reagenz die zweifache Reduktion von Nitrilgruppen, jedoch mit geringen Selektivitäten. Der Einsatz von Amminboran als alternative Wasserstoffquelle ist ebenfalls möglich, zeigt jedoch keine Verbesserung zu den bereits beschriebenen Systemen in der Reduktion von Aldiminen.<sup>[91]</sup>

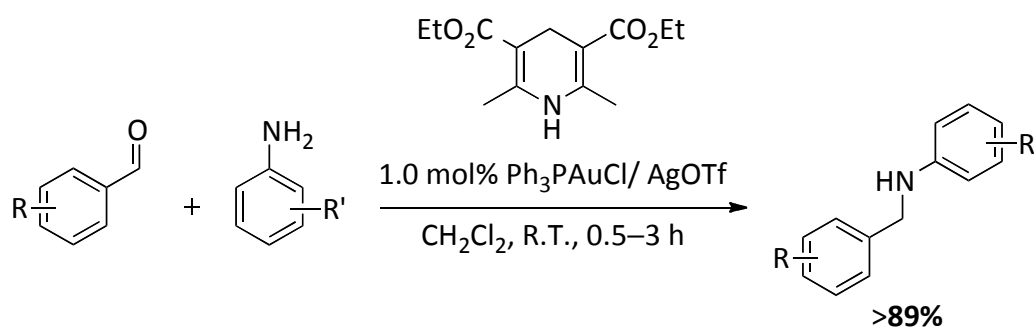
Weitere alternative Wasserstoffquellen sind Ameisensäure oder Formiat. Umsetzungen bizyklischer, endständiger Imine sind hier mit den Metallen Ruthenium, Rhodium und Iridium und dem von Noyori beschriebenen TsDPEN-Liganden möglich.<sup>[92]</sup> Ein ähnliches Protokoll unter Verwendung des gleichen Katalysatorsystems veröffentlichten Liu et al.<sup>[93]</sup> Sie nutzen Natriumformiat als Wasserstoffdonor, wobei die Transferhydrierung auf elektronenarme  $\alpha$ -Trifluormethylimine limitiert ist.

Wenige selektive Reaktionen wurden mit Rhodium und Ruthenium unter Verwendung des (*R*)-Tol-Binapliganden in Methanol in Gegenwart von Ammoniumformiat beobachtet.<sup>[94]</sup> Diese Reaktionen laufen oftmals nach der Leuckart-Wallach Reduktion ab, bei der eine direkte Hydridübertragung von der Ameisensäure oder dem Formiat auf das Imin stattfindet.<sup>[95]</sup> Bei der ebenfalls nach dieser Reaktion verlaufenden Reduktion von *N*-tosylgeschützten Ketiminen mit einem Rhodium TsDPEN Katalysatorsystem können prochirale Ketimine enantioselektiv in Gegenwart von Ameisensäure und Triethylamin umgesetzt werden.<sup>[96]</sup> Bei einer Katalysatorbeladung von 2.0 mol% liefert die Transferhydrierung hohe Ausbeuten und sehr gute Enantioselektivitäten. Durch den Einsatz des von Noyori beschriebenen Katalysatorsystems wurde die Anwendungsbreite an pharmakologisch aktiven Stoffen getestet.<sup>[97]</sup> Ein auf diesem Katalysatorsystem basierendes Protokoll

beschrieb sogar eine Katalyse in wässrigen Lösungen.<sup>[98]</sup> Jedoch wurden hierfür nur sehr wenige Anwendungsbeispiele beschrieben.

Der Einsatz von wasserentziehendem Molsieb wurde unter Verwendung des TsDPEN-Liganden in Kombination mit 1.0 mol% Ruthenium, Rhodium oder Iridium in Hydrierungen und Transferhydrierungen von präformierten, benzylgeschützten Iminen unter Zugabe von vier Äq. AgSBF<sub>6</sub> bezogen auf den Katalysator getestet.<sup>[99]</sup> Bei der Transferhydrierung sind die Katalysatoren jedoch im Gegensatz zur Hydrierung auf wenige Substrate limitiert.

Eine sehr große Anwendungsbreite in der reduktiven Aminierung erzielten die Arbeitsgruppen von Zhu und Cheng (Schema 1.9).<sup>[100]</sup> Als Wasserstoffquelle fungieren hier Hantzsch-Ester und als Katalysatorsystem dient Au(PPh<sub>3</sub>)Cl und AgOTf mit einer Beladung von 1.0 mol% in Dichlormethan bei Raumtemperatur. Innerhalb weniger Stunden lassen sich unterschiedlich substituierte, *in-situ* gebildete Imine in sehr hohen Ausbeuten von über 89% zu den entsprechenden Benzylaminen umsetzen. In Abwesenheit des Katalysators beschreiben die Autoren unter den getesteten Bedingungen keinen Umsatz in der reduktiven Aminierung. Es ist aber schon seit einiger Zeit bekannt, dass Hantzsch-Ester sowohl C=C-Doppelbindungen als auch *in-situ* gebildete Imine auch in Abwesenheit von Metallen reduzieren.<sup>[101]</sup>



**Schema 1.9: Reduktive Aminierung unter Verwendung von Hantzsch-Estern als Wasserstoffquelle.**<sup>[100]</sup>

Metallfreie Hydrierungen mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, welches gleichzeitig als Wasserstoffaktivator und Hydridquelle dient,<sup>[102]</sup> enantioselektive Organokatalysatoren mit Benzothiazolinen oder Hantzsch-Estern als Wasserstoffquellen und chiralen Phosphonsäuren mit BINAP Strukturen

im Rückgrat sind bekannt.<sup>[103]</sup> Wenige Beispiele für den Einsatz von Frustrated-Lewis-Pairs, die auf *N*-(Alkyl)acridinderivaten basieren, wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[104]</sup> Auch künstliche Metalloenzyme wurden auf ihre Aktivität in der Reduktion von zyklischen Iminen in Gegenwart von Natriumformiat getestet.<sup>[105]</sup> Die Ausbeuten sind jedoch sehr gering. Die metallfreien Systeme sind darüber hinaus sehr stark in ihrer Anwendungsbreite limitiert.

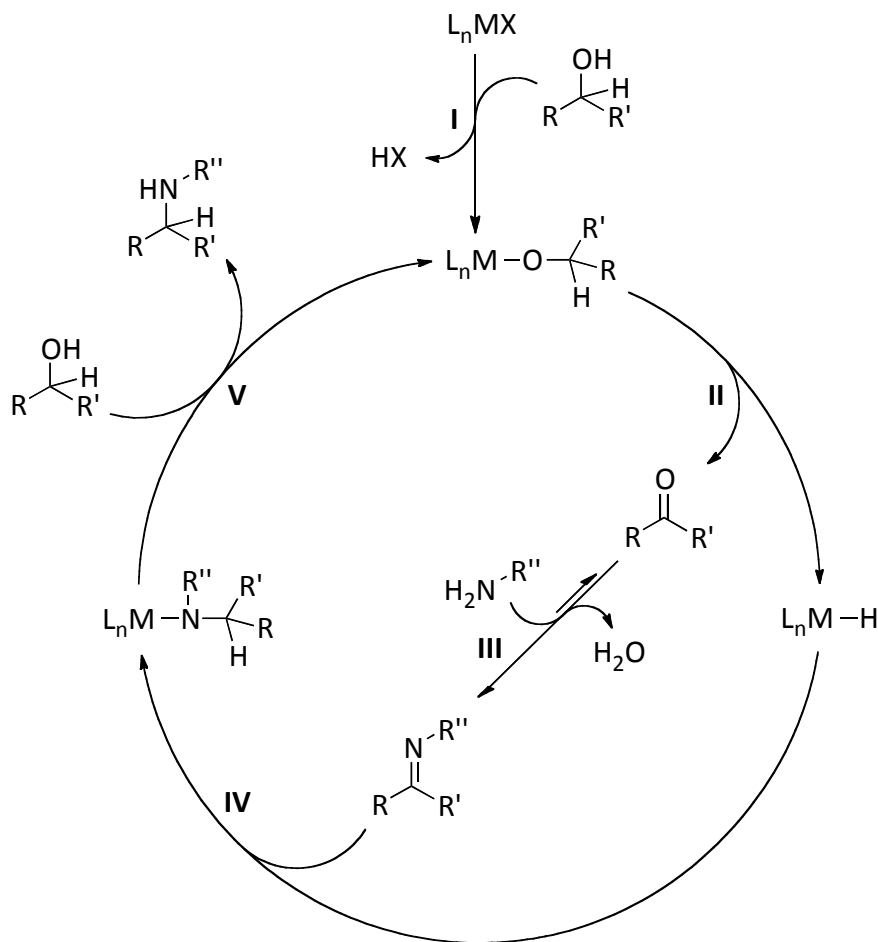
Nachteilig bei den vorgestellten Systemen ist der Bedarf an Additiven zur Aktivierung des Katalysators sowie der Einsatz von Basen zur Substrataktivierung. Die Verwendung von Schutzgruppen ist aufgrund atomökonomischer Betrachtungen ebenfalls nicht vorteilhaft. Die Anwendungsbreite der reduktiven Aminierung ist häufig begrenzt und oftmals wurden die Katalysatorsysteme nur für eine gewünschte Substanzklasse optimiert. Die Darstellung von Schiffschen-Basen als Startmaterialien verläuft häufig unter Bildung von Nebenprodukten und ist reversibel.<sup>[106]</sup> Der Einsatz von Carbonylverbindungen und Aminen, welche durch eine Kondensationsreaktion die entsprechenden Imine *in-situ* bilden, stellt hohe Anforderungen an das Katalysatorsystem, ist jedoch aus wirtschaftlicher Sichtweise eine interessante Strategie.

### 1.1.2.3 Das „Borrowing Hydrogen“ Konzept

Das Konzept des „Borrowing Hydrogen“ oder „Schüttling Hydrogen“ ist ein Spezialfall der reduktiven Aminierung. Diese Methode ist ebenfalls unter dem älteren Begriff „Hydrogen Autotransfer“ bekannt.<sup>[107]</sup> Sie basiert auf der Gleichgewichtsreaktion der Hydrierung und Dehydrierung, wie sie auch in der Transferhydrierung vorliegt. Bereits 1937 beschrieb Oppenauer die Rückreaktion der Transferhydrierung von Alkoholen zu Carbonylverbindungen.<sup>[108]</sup> Wenige Beispiele sind bekannt, in denen durch homogen katalysierte Dehydrierung klassische Syntheserouten ersetzt werden können.<sup>[109]</sup> Bereits in den frühen 1980er Jahren wurde ein Protokoll zur Dehydrierung von Alkoholen und anschließender Kondensation mit Aminen unter reduktiven Bedingungen beschrieben.<sup>[110]</sup> Viele Jahre später wurde das Konzept erneut aufgegriffen und weitere Anwendungsbeispiele wurden beschrieben. So berichtete die Arbeitsgruppe von Milstein im Jahr 2007 über die Dehydrierung von Alkoholen, die Addition von Aminen zu Aminen und erneuter Dehydrierung zur Darstellung von Amiden.<sup>[111]</sup> Amide werden normalerweise durch die

Reaktion von Aminen mit aktivierten Säurehalogeniden synthetisiert, wobei Salzabfälle in äquimolaren Mengen anfallen.<sup>[112]</sup>

Da die Transferhydrierung eine Gleichgewichtsreaktion ist, kann das bei der Metallhydridbildung entstehende dehydrierte Substrat als Edukt fungieren. Ein allgemeiner monohydridischer Mechanismus der „Borrowing Hydrogen“ Methode ist in Schema 1.10 dargestellt.



**Schema 1.10: Allgemeiner Katalysezyklus der reduktiven Aminierung durch die „Borrowing Hydrogen“ Methode.**

Ähnlich wie bei der Transferhydrierung findet eine Aktivierung des Alkohols unter Ausbildung eines Metallalkoholats statt (I). Durch eine  $\beta$ -Hydridübertragung wird analog zur Transferhydrierung ein Metallhydrid gebildet (II). Die entstehende Carbonylverbindung kann nun mit einem Amin zum entsprechenden Imin kondensiert werden (III). Unterschiedlich

ablaufende Mechanismen werden für die Iminokondensation postuliert. So kann die Kondensation als ein vorgelagertes Gleichgewicht in Lösung stattfinden oder auch über eine nucleophile Substitution desamins am metallgebundenen Alkoxid unter einer konzertierten Hydridübertragung.<sup>[113]</sup> Das Imin insertiert in die Metallhydridbindung und wird somit reduziert (**IV**). Durch die anschließende Protonierung durch ein weiteres Molekül Alkohol wird schließlich das Produkt freigesetzt und der Katalysator regeneriert (**V**). Um eine nachhaltige Reaktionsführung zu ermöglichen, ist es wichtig Reaktionskupplungsprodukte zu vermeiden. Bei diesem Konzept fungiert der eingesetzte Alkohol als Wasserstoffdonor und nach Dehydrierung zugleich als Edukt. Als einziges Abfallprodukt bei dieser Reaktion entsteht Wasser.

Seit den ersten Arbeiten von Grigg et al. auf dem Gebiet der „Borrowing Hydrogen“ Methode wurden zahlreiche Anwendungsbeispiele untersucht.<sup>[110a]</sup> Das Konzept wurde auf C-C und C-O Bindungsknüpfungen durch den Einsatz der entsprechenden C- oder O-Nucleophile erweitert und seit kurzem sind auch enantioselektive Transformationen möglich.<sup>[114]</sup> Auch heterogene Katalysatoren wurden erfolgreich entwickelt und eingesetzt.<sup>[115]</sup> Eine sehr junge Variante stellt das „Semi-Borrowing Hydrogen“ Konzept dar. Hier wird der Wasserstoff, der durch die Dehydrierung entsteht, nicht auf das Zielmolekül übertragen, sondern auf einen weiteren Akzeptor.<sup>[114]</sup> So können gezielt Imine, wie zum Beispiel Fischer-Indole, als Produkte dargestellt werden.<sup>[116]</sup>

In der Regel werden Metalle wie Ruthenium und Iridium als Katalysatoren für „Borrowing Hydrogen“ Reaktionen eingesetzt.<sup>[114,117]</sup> Es gibt aber auch wenige Beispiele, in denen Osmium Einsatz findet. Osmiumkomplexe sind sehr aktiv und weisen eine große Anwendungsbreite bezüglich der umsetzbaren Substrate auf.<sup>[113,114,118]</sup> Häufig müssen auch die Katalysatoren speziell für die Umsetzung optimiert werden. Nur wenige Katalysatoren sind universell in den Transferhydrierungen von Carbonylverbindungen und Iminen einsetzbar.<sup>[119]</sup>

Ein Meilenstein auf diesem recht neuen Gebiet gelang 2010 den Arbeitsgruppen von Beller und Vogt zeitgleich.<sup>[120]</sup> Sie nutzten wässrige Ammoniaklösungen als Stickstoffquelle und verwendeten ein Katalysatorsystem aus  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und dem Phosphanliganden CataCXium PCy. Mit diesem Katalysatorsystem konnten zyklische und offenkettige Alkylalkohole in primäre und sekundäre Amine überführt werden. Die Arbeitsgruppe von Beller veröffentlichte wenig später ein weiteres Protokoll, mit dem die Umsetzung

benzylicher und alkylicher Alkohole mit  $\text{NH}_3$  in *tert*-Amylalkohol möglich ist.<sup>[121]</sup> Mechanistische Untersuchungen zu diesen Neuerungen wurden anschließend von Vogt durchgeführt.<sup>[122]</sup>

Nachteile dieser Methode sind die zum Teil noch sehr hohe Katalysatorbeladung sowie die hohe Reaktionstemperatur und die limitierte Anwendungsbreite. Ebenso müssen in der Regel Additive wie Basen verwendet werden, um die Generierung der Metallhydride zu ermöglichen.<sup>[114]</sup> Sehr interessant sind Katalysatoren, die sowohl luft- und feuchtigkeitsstabil sind und eine gute Wasserlöslichkeit aufweisen. Dadurch kann als Aminquelle eine wässrige Ammoniaklösung eingesetzt werden. Zur Nachhaltigkeit beitragende Katalysatorsysteme sollten darüber hinaus phosphanfreie Liganden verwenden sowie einfach in ihrer Darstellung sein. Ein auf Pyridinonliganden basierender Iridiumhalbsandwichkomplex ist aktiv in der Dehydrierung von Alkoholen. Der Ligand ist somit eine interessante Alternative zu bereits etablierten Phosphanliganden.<sup>[123]</sup>

## 1.2 Rollover-Cyclometallierung und CH Aktivierung – Ein Konzept zur thermischen Generierung eines basischen Kohlenstoffatoms

Die erste cyclometallierte Verbindung basierend auf Iridium und 2,2'-Bipyridin wurde von Blau und Watts in den Jahren 1888 und 1977 hergestellt und beschrieben. Sie wurde jedoch erst im Jahr 1981 strukturell vollständig aufgeklärt.<sup>[124]</sup> Spätere Pionierarbeiten auf dem Gebiet von cyclometallierten Platinverbindungen wurden von Skapski und Young durchgeführt.<sup>[125]</sup> Seither gibt es unzählige Verbindungen, die durch Cyclometallierung<sup>[126]</sup> oder speziell durch *ortho*-Metallierung<sup>[127]</sup> dargestellt wurden.<sup>[128]</sup> Die Ausbildung von fünfgliedrigen Metallzyklen ist energetisch besonders günstig.<sup>[129]</sup>

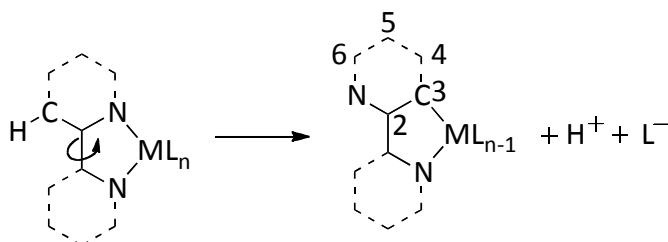
Viele verschiedene Ligandtypen, insbesondere *N,N'*-Donoren basierend auf der Leitstruktur von 2,2'-Bipyridin und Pincerliganden wurden intensiv auf ihr Potential in der Cyclometallierung an Metallen wie Platin, Palladium, Ruthenium und Iridium untersucht, seltener an den Metallen Cobalt, Ytterbium, Rhodium und Gold.<sup>[126e,130,131]</sup> Cyclometallierte Verbindungen eröffnen vielseitige Anwendungsmöglichkeiten.<sup>[132]</sup> Ein Aspekt ist die Aktivierung von CH-Bindungen und direkte Kupplung mit Elektrophilen, wie Trimethylsilyl-<sup>[133]</sup> bzw. Phosphorylgruppen,<sup>[134]</sup> oder Isocyanaten, wodurch keine Salzabfälle anfallen.<sup>[135]</sup>

Die Arbeitsgruppe um Baratta beschrieb als erstes eine hohe katalytische Aktivität in der basenvermittelten Transferhydrierung von cyclometallierten Katalysatoren.<sup>[136]</sup> Neben einfach cyclometallierten Katalysatorsystemen ist auch ein zweifach cyclometalliertes, bimetallisches Katalysatorsystem bestehend aus Iridiumhalbsandwichkomplexen und *para*-Triazolylphenylligand bekannt.<sup>[137]</sup> Auch hier wurde eine hohe katalytische Aktivität in der basenvermittelten Transferhydrierung beobachtet.

Ein Spezialfall der Cyclometallierung ist die rollover-Cyclometallierung, auch rollover CH-Aktivierung genannt.<sup>[138]</sup> Hierbei wird mindestens ein bidentater Ligand eingesetzt. Während der rollover-Cyclometallierung wird eine koordinative Bindung gebrochen (Schema 1.11). Es findet eine Rotation um die verknüpfende Bindung zwischen den Donoreinheiten statt. Anschließend kommt es zu einer Aktivierung, meist der in *ortho*-Position befindlichen CH-Bindung. Zuletzt bildet sich eine Metall-Kohlenstoff-Bindung unter Abspaltung eines Protons aus. Auch bei tridentaten Liganden basierend auf 2,2'-Bipyridinanaloga kann der



rollover-Prozess stattfinden.<sup>[139]</sup> Oftmals bedarf es jedoch hoher Temperaturen, um einen rollover-Prozess zu initiieren.<sup>[140]</sup>



**Schema 1.11: Schematische Darstellung der rollover-Cyclometallierung am Beispiel eines  $N,N'$ -Donorliganden.**

Die Arbeitsgruppe von Zucca untersuchte den sterischen und elektronischen Einfluss von Substituenten in 5- und in 6-Position des 2,2'-Bipyridin-Ligandgerüsts.<sup>[141]</sup> Sie erkannten, dass die Substituenten in 6-Position maßgeblich den rollover-Prozess beeinflussen, während Substituenten in 5-Position keinen Einfluss auf den Prozess zeigen. Elektronenziehende sowie sterisch anspruchsvolle Substituenten wurden als besonders günstig für die Absenkung der Reaktionstemperatur erkannt.<sup>[141,142]</sup> Die Gegenionen mit einem hohen trans-Effekt im quadratisch planaren Platinkomplex begünstigen ebenfalls die rollover-Cyclometallierung.

Die Arbeitsgruppe von Britovsek beschrieb einen cyclometallierten Platinkomplex, indem in 6-Position eine elektronendonierende  $N,N$ -Dimethylaminofunktion in das 2,2'-Bipyridin-Gerüst eingebaut wurde. Auch hier wurde ein positiver Einfluss auf den rollover-Prozess festgestellt.<sup>[143]</sup> Elektronenreiche Substituenten wie die Dimethoxygruppe wurden auf ihren Einfluss in der rollover-Cyclometallierung an Gold untersucht und ebenfalls als vorteilhaft identifiziert.<sup>[144]</sup> Der Einfluss der Substituenten ist darüber hinaus stark vom verwendeten Metall sowie den koordinierenden Anionen abhängig.<sup>[138]</sup> Die Arbeitsgruppe von Schwarz untersuchte den Einfluss unterschiedlicher Halogenide auf die HX-Abspaltung und erkannte, dass die Aktivierungsbarriere mit zunehmender Basizität der Gegenionen abnimmt.<sup>[145]</sup> Jedoch wurden bei den untersuchten Nickel-, Palladium- und Platin-Systemen weitere Fragmentierungskanäle, wie die homolytische Spaltung der M-X-Bindung, sowie eine konkurrierende Cyclometallierung in 6-Position beobachtet. Das basische Gegenion Acetat

ergab keine Abspaltung von Essigsäure, vielmehr wurden neutrale Fragmentierungen sowie die Decarboxylierung beobachtet. Quantenmechanische Berechnungen deuten hier auf eine oxidative Addition einer CH-Bindung an das Metall, gefolgt von einer reduktiven Eliminierung von HX, hin.

Die rollover-Cyclometallierung wurde neben Arbeiten in kondensierter Phase auch in der Gasphase unter massenspektrometrischen Bedingungen untersucht.<sup>[138]</sup> Arbeiten mit dem Komplex  $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_2]^+$  zeigten, dass dieser in der Gasphase HCl abspaltet, was wiederum auf einen rollover-Cyclometallierungsprozess hindeutet.<sup>[146]</sup>

Übergangsmetalle wie Palladium,<sup>[127b,155]</sup> Platin,<sup>[125,126a,g,147]</sup> Iridium,<sup>[124,148]</sup> Ruthenium,<sup>[149]</sup> und Rhodium<sup>[150]</sup> wurden im rollover-Prozess intensiv untersucht. Der starke Einfluss von Substituenten im Ligandgerüst ist bekannt, jedoch lässt sich dafür kein generell gültiger Trend erkennen. Allgemein lässt sich sagen, dass die Aktivierung von  $\text{sp}^2$ -Zentren im Liganden geringere Aktivierungsenergien im Vergleich zu für  $\text{sp}^3$ -Zentren benötigt.<sup>[151]</sup> Nachteilig bei der rollover-Cyclometallierung ist, dass unter den in der Regel benötigten, hohen Reaktionstemperaturen in Lösung oftmals Liganddissoziation auftritt. Unter den harschen Bedingungen der Massenspektrometrie werden häufig mehrere Fragmentierungskanäle beobachtet.<sup>[138,146,152]</sup>

Bislang wurden nur wenige Anwendungen der rollover-Cyclometallierung in der Katalyse beschrieben. Üblicherweise wird dabei das durch die rollover-Cyclometallierung gebildete, basische Kohlenstoffatom mit elektrophilen Reaktionspartnern gekuppelt. Diese Beispiele sind jedoch auf Carbonylierungsreaktionen<sup>[147b,153]</sup> und auf die Addition an Allylverbindungen beschränkt.<sup>[154]</sup> Ein weiteres Beispiel wurde von S. Farsadpour in unserer Arbeitsgruppe entwickelt und erfolgreich in der Suzuki-Kupplung angewendet.<sup>[155]</sup> Das Katalysatorsystem basiert auf einem intermediär erzeugten Palladat(0), bei dem während der Katalyse wegen der Cyclometallierung keine Abspaltung des Gegenions möglich ist. Das abgespaltene Proton ist in der primär gebildeten Palladium(II)-Verbindung an einem 2-(aminopyrimidin-4-yl)substituierten Triphenylphosphanliganden lokalisiert, der Palladium(II)-Komplex liegt deshalb als Zwitterion vor.

Unterschiedliche Klassifizierungen der CH-Aktivierung werden auch für die rollover-Cyclometallierung diskutiert.<sup>[156]</sup> Neben dem Mechanismus, der oxidativen Addition und reduktiven Eliminierung wird auch ein Mechanismus, der nach einer klassischen Säure-Base Reaktion verläuft, in der Literatur beschrieben.<sup>[149,157]</sup> Durch Zugabe von Säuren lassen sich

die cyclometallierten Verbindungen wieder in die ursprüngliche  $N,N'$ -Koordination überführen. Dieser Prozess ist unter den Namen reversible rollover-Cyclometallierung oder Retrocyclometallierung bekannt.<sup>[149]</sup>

## 2 Aufgabenstellung und Motivation

Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, luft- und feuchtigkeitsunempfindliche Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung darzustellen. Obwohl die Transferhydrierung in den letzten Jahrzehnten in vielen Facetten beschrieben wurde, verbleiben zahlreiche Herausforderungen, insbesondere hinsichtlich einer nachhaltigen Reaktionsführung.

Die basenfreie Transferhydrierung, die Selbstaktivierung der Katalysatoren ohne zusätzliche Additive und die Darstellung stabiler, einfach handhabbarer Katalysatoren sind dabei bis heute die größten Herausforderungen. Speziell für basenfreie Umsetzungen müssen komplexe Ligandsysteme aufwendig dargestellt werden, um eine Bifunktionalität zu erzielen und somit auf den Einsatz externer Basen verzichten zu können. Die Katalysatorsysteme sind oft für eine einzige katalytische Umsetzung optimiert, sodass ein hoher Forschungs- und Syntheseaufwand für jedes weitere Zielprodukt betrieben werden muss. Der Verzicht auf oxidationsempfindliche Phosphane in der Katalyse ist aus wirtschaftlicher und nachhaltiger Sicht wünschenswert und erhöht zusätzlich die Stabilität der Katalysatorsysteme. Insbesondere in der Transferhydrierung stellen  $N,N'$ -Donorliganden eine gute Alternative zu Phosphanliganden dar.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein möglichst einfacher Zugang zu potentiellen Katalysatoren entwickelt und anschließend die Katalysatoren in additivfreien katalytischen Umsetzungen getestet werden. Alle bekannten Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung besitzen ein basisches Zentrum im Katalysatorsystem. Dieses wird meist präparativ durch vorherige Behandlung des Katalysators mit Base oder weiteren Additiven erzeugt. Ein anschließender Reinigungsschritt ist in diesen Fällen unabdinglich. Ein alternativer Zugang könnte über eine thermische *in-situ* Generierung eines basischen Zentrums verlaufen. Als Forschungsschwerpunkt dieser Arbeit sollte dieses Konzept mit Hilfe von mechanistischen Studien in der Gasphase und in der kondensierten Phase untersucht werden und auf die Anwendung in der basenfreien Transferhydrierung getestet werden.

Die Darstellung von  $N,N'$ -Donorliganden ist wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. In Vorarbeiten stellte sich heraus, dass Ruthenium(II)katalysatoren mit 2-(Aminopyridin-4-yl)pyrimidinliganden (apypm) potentiell geeignete Katalysatoren für die basenvermittelte

Transferhydrierung sind.<sup>[158]</sup> Aufgrund von Limitierungen in der Synthese von den in 2-Position unterschiedlich substituierten apyym-Liganden konnten bis jetzt nur wenige aktive Katalysatoren dargestellt werden. Die Limitierungen in der Synthese dieser funktionalisierten apyym-Liganden sollten durch alternative Synthesewege aufgehoben und wenn möglich ein universeller Zugang zu komplexeren Substitutionsmustern im Ligandgerüst eröffnet werden. Systematische Variationen aller Liganden sollten Erkenntnisse über elektronische und sterische Einflüsse auf das Metallzentrum geben. Diese Erkenntnisse sollten genutzt werden, um effizientere und stabilere Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung zu entwickeln.

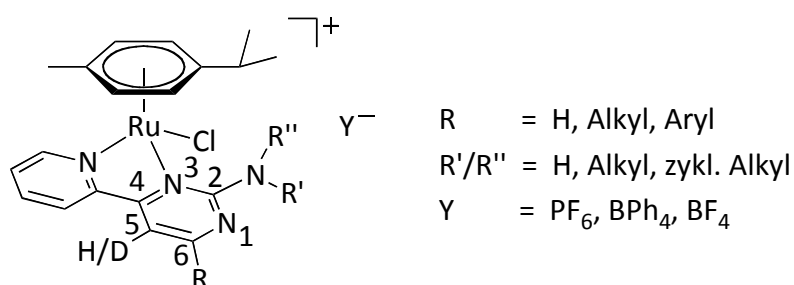
Eine basenfreie erweitert im Vergleich zu einer basenvermittelten Transferhydrierung die Anwendungsbreite um basenlabile Substrate. Neben der basenfreien Transferhydrierung sollten die neuen Katalysatoren auch in der mechanistisch ähnlichen reduktiven Aminierung getestet und somit als universell einsetzbare Katalysatorsysteme etabliert werden. Ein additivfreies Protokoll der reduktiven Aminierung unter Transferhydrierbedingungen war bis zu dieser Arbeit nicht bekannt. Basierend auf den an Ruthenium(II)komplexen gewonnenen Erkenntnissen sollten abschließend Katalysatoren mit Metallen der Gruppe 9 hergestellt und in der basenfreien Transferhydrierung und der reduktiven Aminierung getestet werden.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Vorarbeiten und Strategie

Wie in der Einleitung (Kapitel 1.1.2.1) dargestellt, waren bislang nur wenige Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung sowie die reduktive Aminierung (Kapitel 1.1.2.2) bekannt. Eine Voraussetzung für aktive Katalysatoren ist ein basisches Zentrum im Ligandrückgrat. Um darüber hinaus in solchen Reaktionen auf den Einsatz oxidationsempfindlicher Phosphanliganden verzichten zu können, wurden unter anderem *N,N'*-Donorliganden eingesetzt.

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel wurden in vorrausgehenden Arbeiten unterschiedlich funktionalisierte Pyrimidinylliganden synthetisiert und in der basenvermittelten Transferhydrierung und der Suzuki-Kupplung erfolgreich eingesetzt.<sup>[155,158,159,160]</sup> Erste katalytische Untersuchungen der Komplexe des Typs  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{apypm})]\text{Y}$  wurden für die basenvermittelte Transferhydrierung von Acetophenon von L. Taghizadeh Ghoochany in unserer Arbeitsgruppe beschrieben.<sup>[158,160e]</sup> In Abb. 3.1 sind die bislang synthetisierten Varianten dieser Komplexe zusammengefasst.

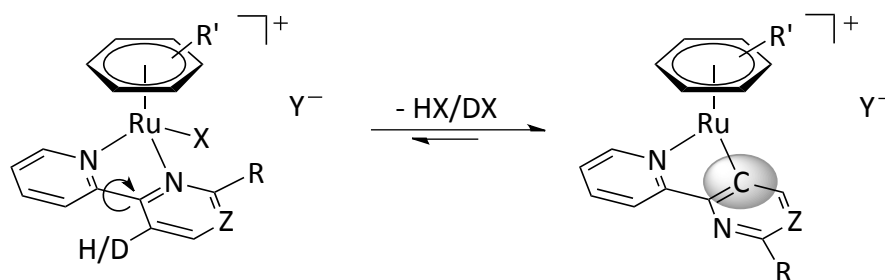


**Abb. 3.1:** Bereits veröffentlichte Varianten von Komplexen des Typs  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{apypm})]\text{Y}$ .

Als besonders aktiv in der basenvermittelten Transferhydrierung stellten sich hierbei Ruthenium(II)katalysatoren mit in 6-Position (R) substituierten apypm-Liganden heraus. Liganden mit elektronenschiebenden Substituenten wie *p*-Methoxyphenyl und *t*-Butyl Gruppen zeigten dabei die höchste katalytische Aktivität. Es liegt nahe, dass durch stärker

elektronendonierende Liganden die Elektronendichte am Rutheniumzentrum erhöht und somit der Austausch des Chloridoliganden gegen das Substrat Isopropanolat erleichtert wird. Unvorteilhaft in der basenvermittelten Transferhydrierung erwiesen sich apyppm-Liganden ohne Substituenten in 6-Position und mit primären und sekundären Aminogruppen in 2-Position. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen wurde die Transferhydrierung mit Kaliumhydroxid als Base optimiert und veröffentlicht.<sup>[158]</sup> Das Gegenion Tetraphenylborat stellte sich für die katalytische Reduktion von Acetophenon als besonders effektiv heraus. Für Katalysatoren mit apyppm-Liganden mit tertiären Aminogruppen in 2-Position konnte darüber hinaus auch eine katalytische Aktivität in der Transferhydrierung in Abwesenheit der Base Kaliumhydroxid beobachtet werden.

Die in der basenfreien Transferhydrierung aktiven Katalysatoren mit tertiären Aminogruppen in der 2-Position des Pyrimidinrings zeigten unter CID ESI-MS-Bedingungen im Vergleich zu Systemen mit einer NH<sub>2</sub>-Gruppe eine deutlich erleichterte Abspaltung von HCl (Schema 3.1). Nach Deuterierung der 5-Position des Liganden wurde unter identischen Bedingungen ausschließlich die Abspaltung von DCl beobachtet. Diese Befunde deuten auf eine Aktivierung der 5-Position hin und gaben erste Hinweise auf einen rollover-Cyclometallierungsprozess. Dies konnte durch quantenchemische Berechnung bekräftigt werden.



**Schema 3.1: Reversible Cyclometallierung – der Schlüsselschritt zur basenfreien Transferhydrierung.**

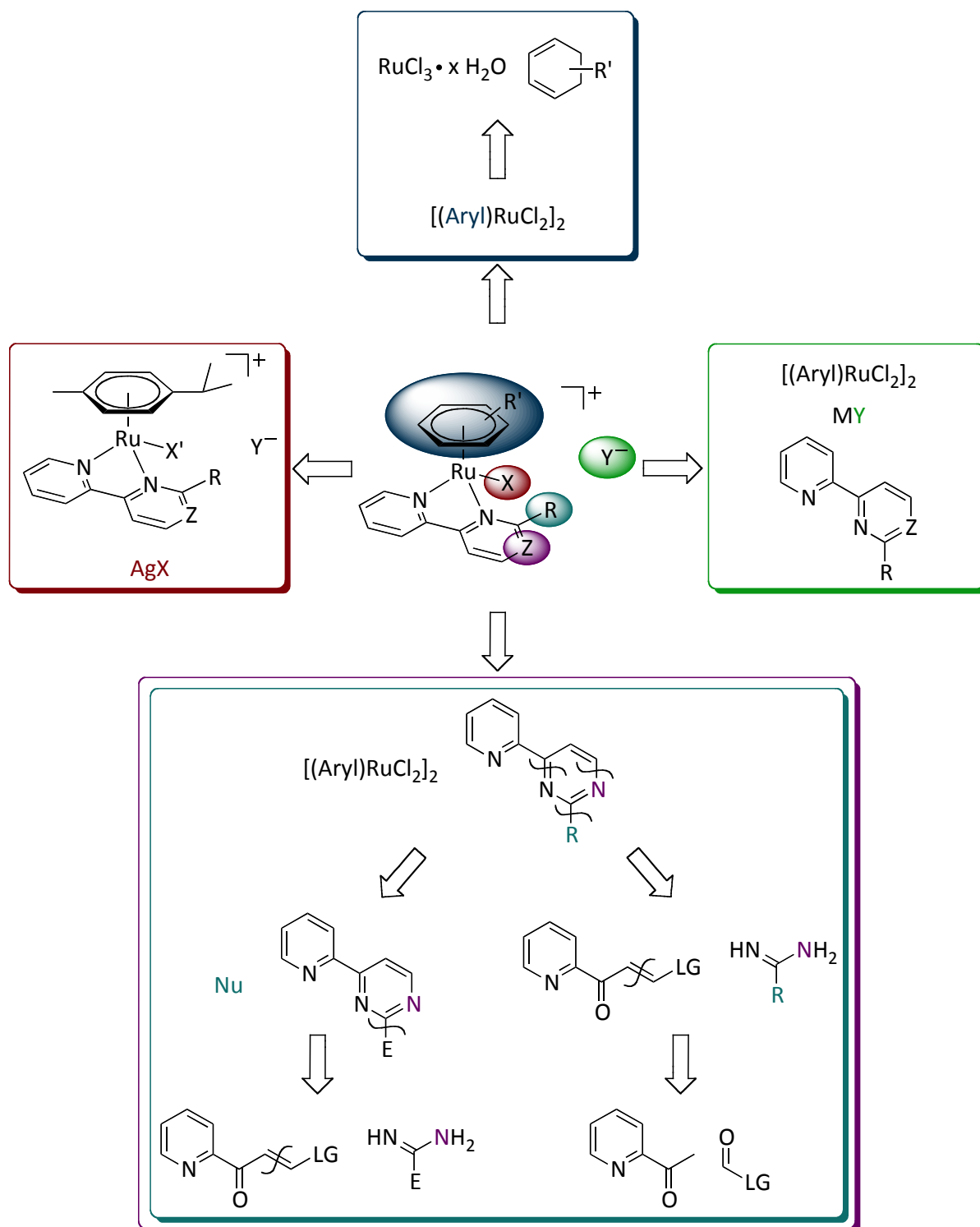
Durch eine CH-Aktivierung im Verlauf des rollover-Prozesses bildet sich ein basisches Carbanion aus (Schema 3.1, grau unterlegt). Solche thermisch generierten, basischen Zentren wurden bis heute kaum in katalytischen Transformation untersucht, obwohl diese Einheit prinzipiell die Rolle der externen Base bei der Aktivierung des Isopropanols in der Transferhydrierung übernehmen und somit die Generierung der katalytisch aktiven

Metallhydride vermitteln können. Sofern dieser Prozess reversibel ist, stellt die rollover-Cyclometallierung einen Schlüsselschritt zur Entwicklung neuer, effizienter Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung dar.

Die CH-Aktivierung ist in diesem Fall thermisch induziert und die Aktivierungsenergie ist stark von der Struktur des *N,N'*-Donorliganden abhängig (siehe Kapitel 1.2). Elektronegative Atome „Z“ in der aromatischen Untereinheit der *N,N'*-Donorliganden, wie beispielsweise Stickstoff, erwiesen sich im Vergleich zu 2,2'-Bipyridin in theoretischen Studien als vorteilhafter für den rollover-Prozess.<sup>[158]</sup> Durch strukturanalytische Arbeiten in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass der sterische Anspruch des Aminosubstituenten der entscheidende Parameter für den Aktivierungsschritt ist.

Sterisch anspruchsvolle Aminogruppen bewirken eine Verdrillung der aromatischen Untereinheiten im Liganden und schwächen somit die Metall-Stickstoff-Bindung. Um den Einfluss von sterischen und gegebenenfalls elektronischen Faktoren zu verifizieren, wurden im Rahmen dieser Arbeit systematische Variationen an allen am Ruthenium(II) koordinierten Liganden durchgeführt (Schema 3.2, farbig markiert). Die Variation der *N,N'*-Donorliganden wurde auf die 2-Position beschränkt, da hier ein signifikanter Einfluss auf die Aktivierung zu erwarten war. Eine retrosynthetische Analyse für die Variationsmöglichkeiten aller Liganden ist in Schema 3.2 gezeigt.





**Schema 3.2: Retrosynthetische Betrachtung der Variationsmöglichkeiten am Ruthenium(II)komplex.**

Die Variation des  $\eta^6$ -gebundenen Arylliganden kann durch eine Austauschreaktion eines bereits dargestellten Komplexes mit dem entsprechenden aromatischen Liganden

erreicht werden (nicht abgebildet). Ein großer Überschuss des einzuführenden  $\eta^6$ -Arylliganden z.B. als Lösungsmittel kann den Austausch begünstigen. Alternativ kann der Arylligand bereits bei der Synthese der Ruthenium(II)vorstufe eingeführt werden (Schema 3.2, oben). Die Darstellung dieser Verbindung verläuft über die Umsetzung von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit einer entsprechenden substituierten Dienverbindung.<sup>[161]</sup>

Die Kristallisationseigenschaften der Komplexe werden insbesondere durch das Gegenion bestimmt. Für katalytische Reaktionen, kann dieses entsprechend dem Lösungsmittel angepasst werden. Eine etablierte Synthese verläuft über zwei Stufen. Zuerst wird  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  mit dem  $N,N'$ -Liganden umgesetzt, wobei ein Chloridion dissoziiert. Dieses Chloridion bildet somit das Gegenion zum kationischen  $\text{Ru}(\text{apypm})$ -Komplex. Dann werden in einem zweiten Schritt Alkalisalze ( $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KPF}_6$ ,  $\text{NaBPh}_4$ ) zu dieser Lösung gegeben. Der Austausch des Gegenions erfolgt unter Bildung der entsprechenden Alkalichloride. Eine Vereinfachung der Synthese könnte durch Zugabe der entsprechenden Salze während der Komplexbildungsreaktion erreicht werden. Dies würde den zweiten Syntheseschritt überflüssig machen und somit gegebenenfalls die Ausbeuten erhöhen (Schema 3.2, rechts). Die Bildung von, in organischen Lösungsmitteln schlecht löslichem, Natriumchlorid kann die Triebkraft für die Reaktion liefern.

Die Gruppen „R“ und „Z“ können durch Kondensation entsprechend substituierter Guanidiniumsalze eingeführt werden (Schema 3.2, unten rechts). Das Substitutionsmuster der 1,3-Pyrimidinuntereinheit wird durch den Rest „R“ im Guanidiniumsalz sowie durch das Substitutionsmuster der Michael-Verbindung vorgegeben.<sup>[162]</sup> Durch Substitution in Position „R“ auf der Guanidiniumstufe ergibt sich eine Funktionalisierung in 2-Position des Zielliganden. Die in 3-Position gezeigte Abgangsgruppe (LG) wird während der Kondensationsreaktion abgespalten und ermöglicht somit den Aufbau von  $\text{apypm}$ -Liganden ohne Substituenten in 6-Position.

Ein weiteres mögliches Synthon für die Zyklisierung mit Guanidiniumsalzen ist eine 1,3-Diketonverbindung (hier nicht abgebildet). Durch diesen Baustein lassen sich neben den Substituenten in 2-Position auch funktionelle Gruppen in der 6-Position des Pyrimidinrings einführen.<sup>[158]</sup> Da solche 1,3-Diketonverbindungen im Gleichgewicht bevorzugt als Enolform vorliegen und dadurch die Guanidine protonieren können, ist eine Kondensationsreaktion mit 1,3-Diketonen in der Regel schwierig.<sup>[160b-e,163]</sup>

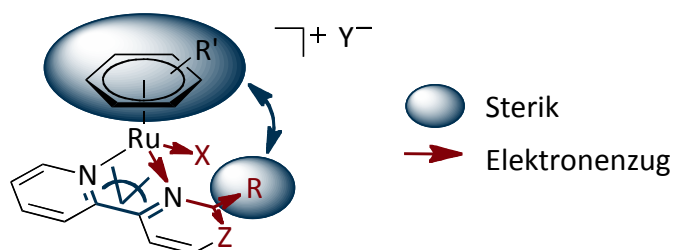
Aber auch über die  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketoverbindungen lassen sich eine Vielzahl unterschiedlich substituierter Pyrimidinyl-Strukturen aufbauen. Problematisch ist jedoch die Darstellung komplexer Guanidiniumsalze mit ambiphilen Gruppen. Diese Limitierung könnte durch eine alternative Syntheseroute aufgehoben werden (in Schema 3.2, unten links). Durch die Einführung einer elektronenziehenden Gruppe in 2-Position des Pyrimidinylgerüsts wird die nucleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ ) am Liganden möglich. Dies kann über Halogenierungsreaktionen der entsprechenden *O*-substituierten Pyrimidinyliganden erfolgen. Nachfolgend können eine Vielzahl kommerziell verfügbarer, primärer und sekundärer Amine umgesetzt werden. Gleichzeitig wird ein Zugang zu *O*-substituierten Liganden eröffnet.

Der Chloridoligand am Ruthenium(II)zentrum kann durch Zugabe entsprechender Silbersalze ausgetauscht werden, wobei die Bildung schwer löslicher Silberchloride als Triebkraft genutzt wird (Schema 3.2, links). Ein Austausch der Chloridionen ausgehend von der Metallvorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  ist ebenfalls denkbar (nicht abgebildet).

Bei der rollover-Cyclometallierung unter Abspaltung von HCl werden die Bindungen von Ruthenium zu Chlorid, die Ruthenium-Stickstoff-Bindung und die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung in 5-Position des Liganden gebrochen. Eine Schwächung dieser Bindungen sollte daher die Aktivierungsenergie reduzieren. Diese Bindungen werden durch elektronegative Atome z.B. Stickstoff in der aromatischen Untereinheit des Komplexes geschwächt („Z“, Abb. 3.2). Diese reduzieren über ihren  $-I$ -Effekt die Elektronendichte im  $\sigma$ -Gerüst des Liganden und damit auch in der Ruthenium-Stickstoff-Bindung. Eine weitere Möglichkeit, die Elektronendichte der heteroaromatischen Untereinheit zu verringern, ergibt sich über den Substituenten „R“. Atome mit hoher Elektronegativität wie beispielsweise Halogenide ziehen aus dieser Position ebenfalls Elektronendichte aus der aromatischen Einheit. Je elektronenärmer diese aromatische Einheit ist, desto schwächer sollte die Ruthenium-Stickstoff-Bindung sein und desto leichter sollte sie gebrochen werden können.

Je nach Art des koordinierenden Anions „X“ bilden sich stärkere oder schwächere Bindungen zum Metall aus. Hierbei kann es vorteilhaft sein, kleine oder sehr große Anionen einzuführen, deren freie Elektronenpaare schlecht mit den Metallorbitalen überlappen. Durch die schwächere Ru-X-Bindung würde der Ru-X-Bindungsbruch erleichtert werden.

Ein weiterer, sich positiv auswirkender Effekt könnte die Basizität der Anionen sein. Da die CH-Aktivierung nach einer Säure-Base-Reaktion ablaufen kann, sollten sich basische Anionen, wie beispielsweise Acetat, als vorteilhaft erweisen.



**Abb. 3.2: Schematische Darstellung der möglichen Einflüsse auf die rollover-Cyclometallierung.**

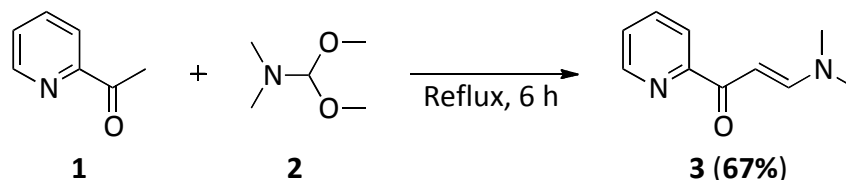
Neben den elektronischen Effekten sind auch sterische Einflüsse bedeutsam. Die Abstoßung zwischen dem η<sup>6</sup>-Arylliganden und der Gruppe „R“ bewirkt eine Torsion zwischen den beiden aromatischen Untereinheiten im pypm-Liganden. Durch diese Torsion wird die Ruthenium-Stickstoff-Bindung schwächer und die Aktivierungsbarriere des rollover-Prozesses sinkt. Große Alkylsubstituenten am η<sup>6</sup>-Arylliganden und tertiäre Aminogruppen in 2-Position rufen solche Repulsionen hervor.

## 3.2 Darstellung der Liganden und der Ruthenium(II)komplexe

Die nachfolgenden massenspektrometrischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durchgeführt. Die ESI-MS-Messungen wurden von Dr. Fabian Menges, Dr. Maximilian Gaffga und Dipl.-Chem. Dimitri Imanbaew durchgeführt. Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. Yu Sun angefertigt.

### 3.2.1 Darstellung der Ligandvorstufe 3

Bereits 1996 wurde von Haddou und Balavoine die Kondensation von Guanidiniumsalzen mit 1-(Pyridin-2-yl)prop-2-enonen (**3**) beschrieben.<sup>[164]</sup> Diese Reaktion wurde als Ausgangspunkt für die folgenden Ligandsynthesen gewählt. Die Claisenkondensation von 2-Acetylpyridin (**1**) mit *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal (DMF-DMA, **2**) ergab die Ligandvorstufe **3** in einer Ausbeute von 67%. Hierbei addiert das  $\alpha$ -CH-azide Kohlenstoffatom von **1** an die geschützte Carbonylfunktion des Formamids. Nach anschließender Eliminierung von Methanol bildet sich das Michael-System aus.



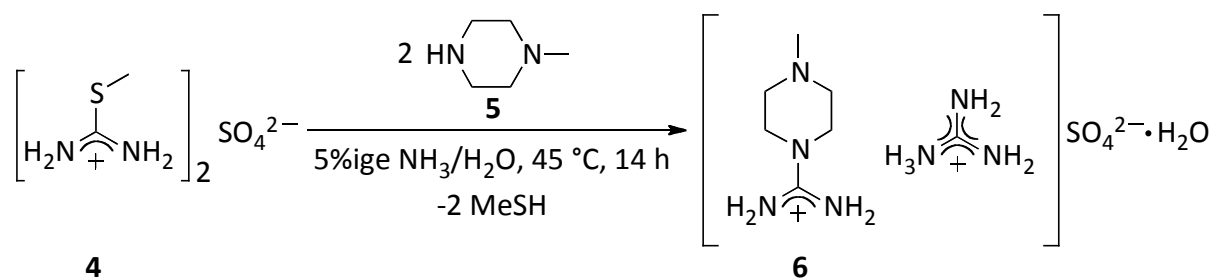
**Schema 3.3:** Darstellung der Ligandvorstufe **3** durch die Claisen-Kondensation.<sup>[164]</sup>

Die Einführung der gewünschten Substituenten in 2-Position des Pyrimidinrings erfolgt über die Variation des Guanidinbausteins und wird in den folgenden Kapiteln näher beschrieben. Neben der systematischen Variation der Aminofunktionalität war auch die Einführung von Substituenten mit weiteren Donorstellen in 2-Position der Pyrimidinyleinheit Ziel dieser Arbeit. Solche Liganden könnten durch ihre zusätzlichen Koordinationsstellen Alkali- und Erdalkalimetalle komplexieren und somit über Coulomb-Wechselwirkungen die

Aktivierung der Komplexe beeinflussen. Ebenfalls von Interesse waren dimere Katalysatoren, in denen zwei Metallzentren kooperative Effekte bei der CH-Aktivierung bewirken können.

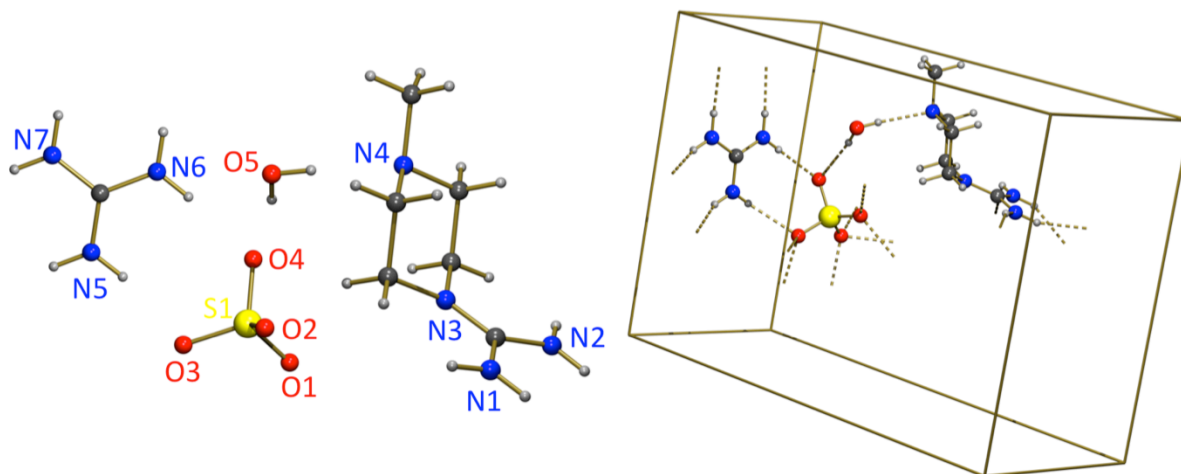
### 3.2.2 Darstellung der Guanidiniumsalze

Einige Guanidiniumsalze sind kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Reinigung in den Kondensationsreaktionen eingesetzt (Kap. 3.2.4). Die Darstellung nicht kommerziell verfügbarer Guanidiniumsalze erfolgte durch Umsetzung von *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat (**4**) mit den entsprechenden Aminen.<sup>[165]</sup> Zunächst wurde 1-Methylpiperazin (**5**) gemäß Schema 3.4 in 5%iger ammoniakalisch-wässriger Lösung 14 h bei 45 °C umgesetzt.



**Schema 3.4: Synthese von 1-Methylpiperazinguanidiniumsulfathydrat (6).**

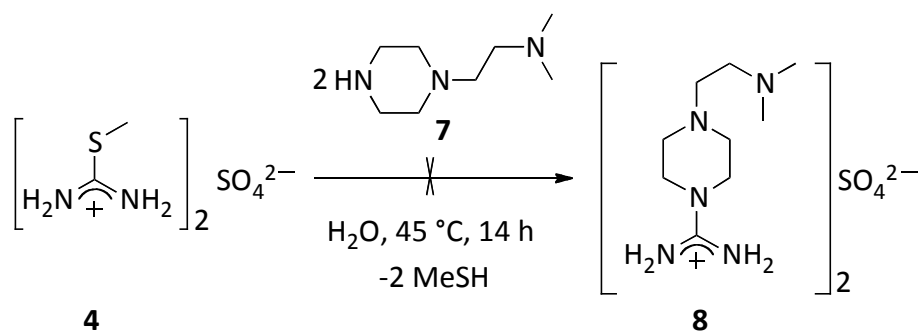
Die Umsetzung ergab ein 1:1 Gemisch aus dem gewünschten Produkt **6** und dem unsubstituierten Guanidiniumsalz, das durch Kondensation mit Ammoniak entsteht. Das leicht flüchtige Amin **5** konnte nach Ende der Reaktion im Vakuum entfernt werden, sodass ein Überschuss eingesetzt werden konnte. Die Reaktion verlief quantitativ bezogen auf **4**, jedoch konnte das Nebenprodukt durch Kristallisation nicht abgetrennt werden. Es konnten aber röntgenstrukturtaugliche Einkristalle des gemischten Salzes aus einer Wasser/Ethanol-Lösung erhalten werden (Abb. 3.3). Das Produkt kristallisiert in der Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. Das Gegenion Sulfat befindet sich zwischen den beiden Kationen und bildet Wasserstoffbrücken zu den Protonen des Guanidiniumkations aus. Das Wassermolekül im Kristallgitter verbrückt ein Sauerstoffatom des Sulfats mit dem methylierten Stickstoffatom des *N*-Methylpiperazinguanidiniumkations.



**Abb. 3.3: Struktur des Mischsalzes aus 1-Methylpiperazinium- (6) und Guanidiniumsulfat im Festkörper.**

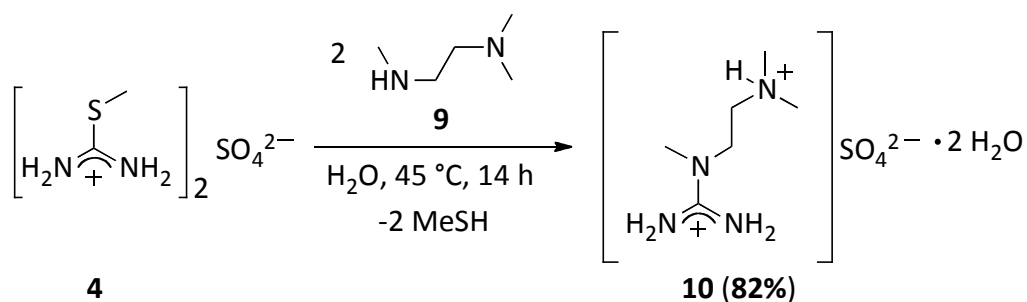
Um die Bildung von unfunktionalisiertem Guanidiniumsalz als Nebenprodukt bei der Synthese zu vermeiden, wurde in den nachfolgenden Substitutionsreaktionen auf den Einsatz von Ammoniak verzichtet. Bei einer analogen Reaktionsdurchführung ohne Ammoniak sank die Ausbeute auf 33%. Das Produkt liegt dabei zweifach protoniert vor. Neben der Guanidiniumeinheit ist das methylierte Stickstoffatom des Piperazins protoniert. Anhand der Kristalldaten, welche jedoch nur geringe Qualität aufwiesen und deshalb nicht weiter ausgewertet wurden, sowie der Elementaranalyse befinden sich zwei Wassermoleküle im Kristallgitter.

*N,N*-Dimethyl-2-(piperazin-1-yl)ethanamin (**7**) wurde in entsprechender Weise gemäß Schema 3.5 umgesetzt. Diese Ausgangsverbindung wurde gewählt, um eine weitere Koordinationsstelle über das Stickstoffatom an der flexiblen Ethyleneinheit zu implementieren. Jedoch konnte bei dieser Umsetzung nicht das gewünschte Produkt **8** isoliert werden. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die geringere Löslichkeit von **7** in wässrigem Medium.



**Schema 3.5: Versuch der Darstellung des Guanidiniumsalzes 8.**

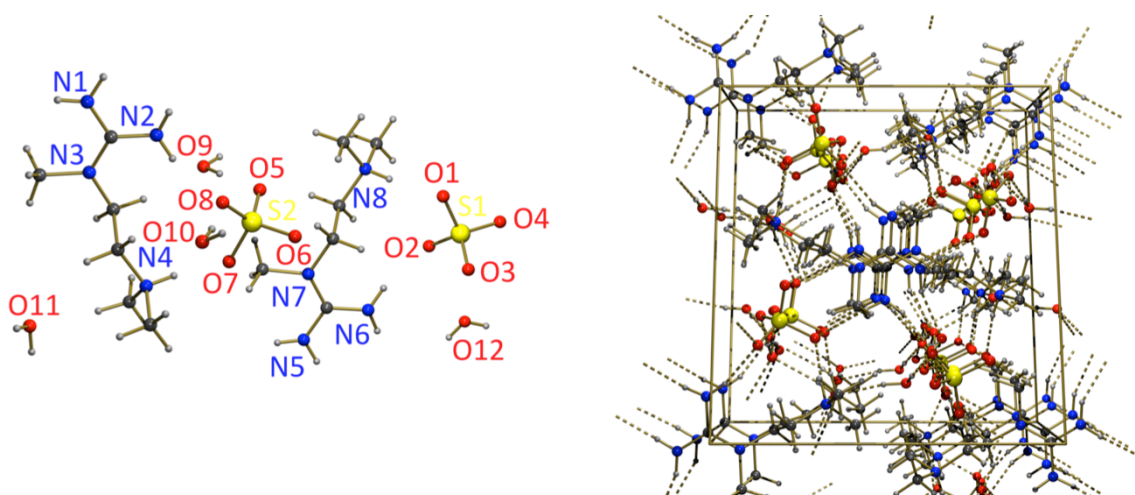
Neben zyklischen Aminen können auch sekundäre, offenkettige Amine wie *N,N,N'*-Trimethylethyldiamin (**9**) umgesetzt werden (Schema 3.6). Die Reaktion lieferte das gewünschte Produkt **10** in einer Ausbeute von 82%.



**Schema 3.6: Darstellung von *N,N,N'*-Trimethylethyldiaminguanidiniumsulfatdihydrat (**10**).**

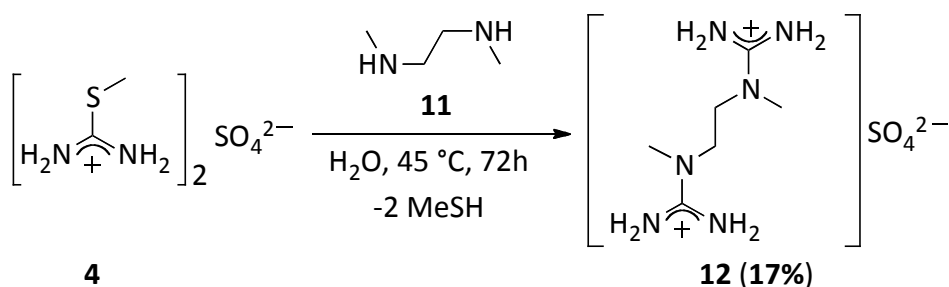
Die Verbindung **10** kristallisiert in farblosen Nadeln aus einem Gemisch von Wasser und Ethanol. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse ist in Abb. 3.4 gezeigt. Anders als bei den bisher beschriebenen und literaturbekannten Guanidiniumsalzen ist das Guanidiniumkation zweifach protoniert und liegt somit im Verhältnis von 1:1 zum Sulfat vor.<sup>[160]</sup> Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Wassermolekülen, die bei Bedarf leicht entfernt werden können. Die Wassermoleküle bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den benachbarten Sauerstoffatomen des Sulfats aus. Diese wiederum bilden Wasserstoffbrücken zu den Protonen der Guanidiniumeinheit aus und verbrücken somit die kationischen und anionischen Bestandteile.





**Abb. 3.4:** Struktur von *N,N,N'*-Trimethylethylenediaminiumsulfatdihydrat (**10**) im Festkörper.

Die beschriebenen Umsetzungen zeigen, dass sowohl aliphatische, offenkettige als auch cyclische Amine in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden können. Eine Umsetzung von *N,N'*-Dimethylethylenediamin (**11**) mit einem doppelten Überschuss an **4** sollte in analoger Weise die Darstellung des Bisguanidiniumsalzes **12** ermöglichen. Aus **12** kann in einer darauffolgenden Umsetzung ein symmetrisch verbrücktes Bisligandgerüst aufgebaut werden (Schema 3.7). Neben den beiden *N,N'*-Bindungstaschen der Pyridinylpyrimidineinheiten stellt diese Produkt eine weitere zweizählige Koordinationsstelle durch die beiden Stickstoffatome der Ethylenediaminbrücke zur Verfügung.



**Schema 3.7:** Darstellung des Bisguanidiniumsalzes **12**.

Die doppelte Kondensationsreaktion lieferte auch bei einer längeren Reaktionszeit (72 h) nur eine Ausbeute von 17%. Mehrfache Kristallisationen aus einem Wasser-Ethanol-Gemisch waren nötig, um das Produkt von dem monosubstituierten Nebenprodukt

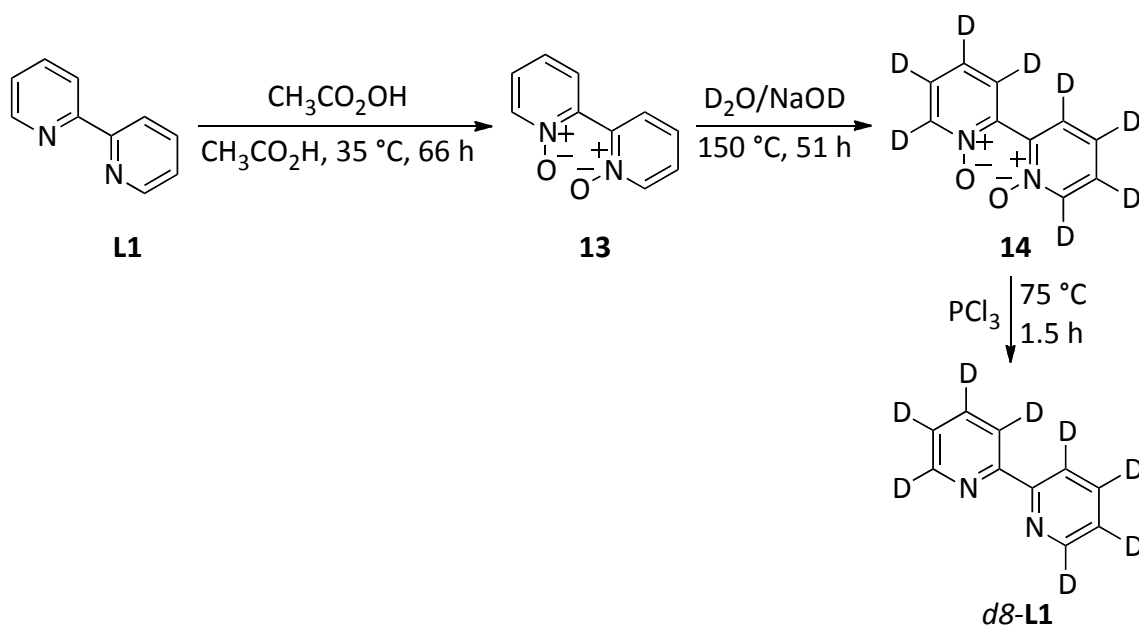
abzutrennen. Kurz nach dem Einsetzen der Kristallisation muss dabei das Produkt **12** von der Mutterlauge getrennt werden, da bei fortschreitender Kristallisation auch das Nebenprodukt mit dem Produkt kristallisiert. Das Produkt wurde aus mehreren Fraktionen kristallisiert, bis schließlich die hohe Konzentration des Nebenprodukts eine selektive Kristallisation von **12** verhinderte.

Durch die Substitutionsreaktionen am *S*-Methylisothioharnstoffhemisulfat (**4**) lassen sich demnach einige ausgewählte Amine in zufriedenstellenden Ausbeuten zu Guanidiniumsalzen umsetzen und somit neue Funktionalitäten in dem Zielliganden aufbauen. Eine doppelte Substitution ist schwierig, die Produktreinigung durch Kristallisation ist zeitintensiv und mit hohen Ausbeuteverlusten verbunden. Das freiwerdende Methylthiol ist gesundheitsgefährdend und geruchsbelästigend. Durch diese Limitierungen, wie auch aus Umwelt- und Sicherheitsaspekten, wäre eine alternative Syntheseroute erstrebenswert. Im folgenden Kapitel 3.2.4 werden die Umsetzungen der Guanidiniumsalze zum Aufbau des Ligandengerüsts beschrieben.

### 3.2.3 Darstellung von *d8*-2,2'-Bipyridin

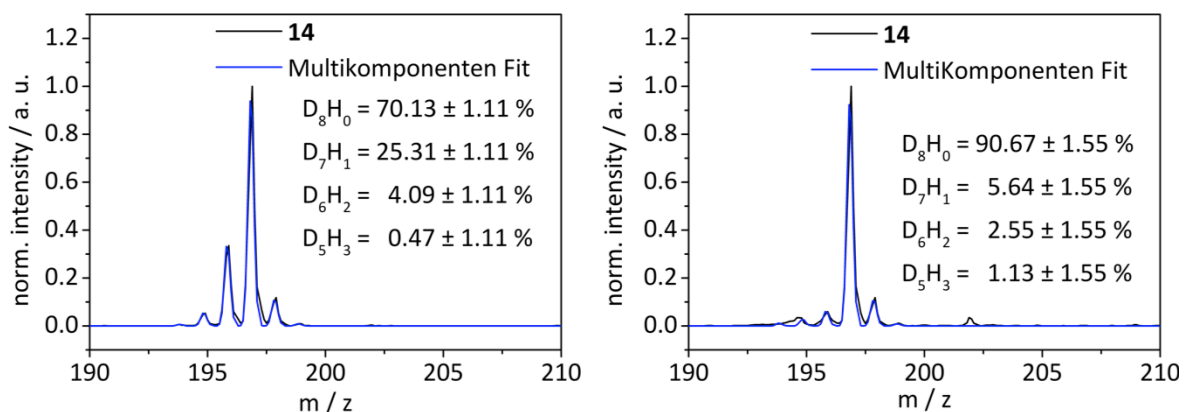
Die Ligandenklasse der Bipyridine wurde bereits intensiv in rollover-Cyclo-metallierungen untersucht (Kapitel 1.2). So bot es sich an, den elektronischen Einfluss der nachfolgend dargestellten Liganden mit 2,2'-Bipyridin (**L1**) zu vergleichen. Zur Untersuchung eines möglicherweise auftretenden kinetischen Isotopeneffekts bei der Aktivierung wurde das vollständig deuterierte 2,2'-Bipyridin *d8*-**L1** dargestellt (Schema 3.8).

Die Synthese verläuft über 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid (**13**) nach einer literaturbekannten Vorschrift.<sup>[166]</sup> Peressigsäure wurde langsam zu einer Lösung aus **L1** in Essigsäure zugetropft. Nach einer Reaktionszeit von 66 h wurde das überschüssige Peroxid mit Me<sub>2</sub>S zerstört und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Anschließend wurde das Produkt **13** im Autoklaven bei 150 °C in D<sub>2</sub>O mit NaOD deuteriert.<sup>[167]</sup> Dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt, um einen hohen Deuterierungsgrad zu erreichen.



**Schema 3.8: Darstellung des *d8-N,N'*-Bipyridins (*d8-L1*).**

Der Grad der Deuterierung wurde von Dipl.-Chem. Dimitri Imanbaew mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie bestimmt (Abb. 3.5). Nach der ersten Reaktion konnte ein Perdeuterierungsgrad von  $70.1\% \pm 1.1\%$  (Spektrum links) ermittelt werden. Der Anteil an *d7-14* beläuft sich auf 25.3%. Nach einer weiteren Reaktion konnte dieser Anteil auf 5.6% bei einem Fehler von  $\pm 1.6\%$  verringert werden. Der Anteil an *d8-14* erhöhte sich dabei auf 90.6%. Auf eine erneute Umsetzung wurde verzichtet und das *N,N'*-Dioxid **14** mit Phosphortrichlorid zum gewünschten Liganden *d8-L1* umgesetzt.

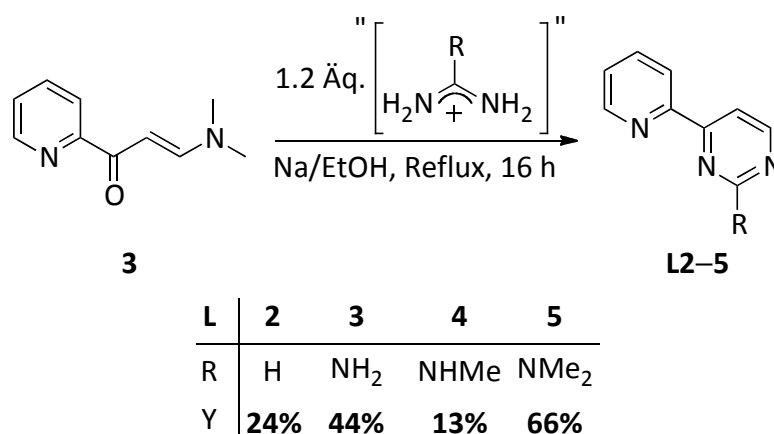


**Abb. 3.5: Bestimmung des Deuterierungsgrads von **14** mittels ESI-MS (links: 1. Deuterierung, rechts: 2. Deuterierung).**

Diese Umsetzung wurde in Anlehnung an eine Versuchsvorschrift von Seitz und Mitarbeitern durchgeführt, in der Phosphortribromid zum Einsatz kam.<sup>[167]</sup> Die Gesamtausbeute der Reaktionskaskade belief sich auf nur 13% (literaturbeschriebene Ausbeute: 98%), was durch den Einsatz des weniger reaktiven Phosphortrichlorids im letzten Schritt der Synthese erklärt werden kann.

### 3.2.4 Aufbau des Pyrimidinylgerüsts durch Kondensation mit Guanidinium- und Harnstoffderivaten

Die Zielliganden können durch Kondensation mit den entsprechenden substituiereten Guanidiniumsalzen und der Ligandvorstufe **3** dargestellt werden. Als Startpunkt für die Synthesebedingungen wurden die aus der Literatur bekannten Reaktionsbedingungen gewählt (Schema 3.9).<sup>[158,160,164]</sup> Dazu wird Natrium in trockenem und sauerstofffreiem Ethanol aufgelöst. Das entstehende Natriumethanolat deprotoniert die Guanidiniumkationen und erhöht somit ihre Nucleophilie. Die primären Stickstoffatome des Guanidins kondensieren mit der Carbonylgruppe und greifen im Weiteren nucleophil in 3-Position an die ungesättigte C=C-Doppelbindung an. Dabei bildet sich ein sechsgliedriges, zyklisches Intermediat aus, aus dem durch Abspaltung der *N,N*-Dimethylamino-Abgangsgruppe unter Aromatisierung die gewünschte 1,3-Pyrimidinuntereinheit entsteht.



**Schema 3.9:** Darstellung des unsubstituierten Pyrimidinyliganden L2 sowie der 2-Aminopyrimidinylpyridine L3–5.

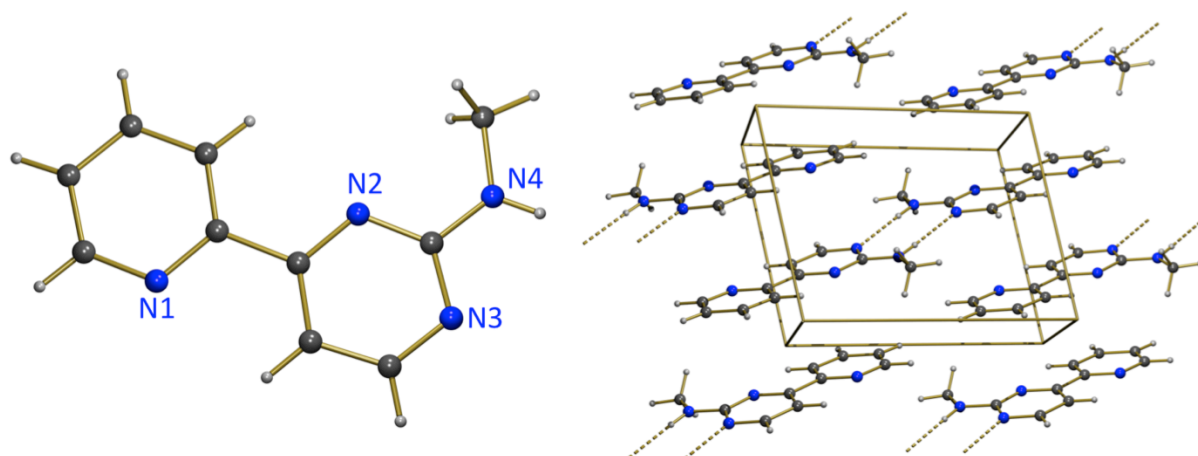
Diese Syntheseroute wurde nun auf die kommerziell erhältlichen Guanidiniumderivate sowie auf alle in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Salze angewandt. Die kommerziell erhältlichen Salze wurden so gewählt, dass sich sowohl elektronische als auch sterische Variationen ergeben. Der orthogonale Satz an Liganden sollte in späteren Aktivierungsuntersuchungen genutzt werden, um neue Erkenntnisse über den Einfluss der Liganden auf die Aktivierung der Katalysatoren zu erhalten.

In einer ersten Reaktion wurde ein in 2-Position unsubstituierter Pyrimidinring aufgebaut. Die Reaktion von Formamidinacetat mit der Ligandvorstufe **3** wurde nach der Standardmethode mit Natrium in EtOH durchgeführt. Das Produkt **L2** wurde nach beendeter Reaktion säulenchromatographisch mit einem Laufmittelgemisch aus Dichlormethan in Methanol über neutrales Aluminiumoxid gereinigt und in einer Ausbeute von 24% erhalten.

Zur Einführung einer primären Aminogruppe wurde eine bereits aus Vorarbeiten bekannte Synthese reproduziert.<sup>[158,160b,c,164]</sup> Das Produkt **L3** konnte durch Kristallisation aus Dichlormethan gereinigt und in einer Ausbeute von 44% isoliert werden. Die Aminogruppe verleiht dem elektronenarmen Pyrimidinring eine erhöhte Elektronendichte.

Durch Alkylierung ist prinzipiell zwar die Umsetzung des primärenamins zu einem sekundären Amin möglich,<sup>[168]</sup> allerdings entsteht hierbei auch das Dialkylierungsprodukt.<sup>[169]</sup> Deshalb wurde auch hierfür die Kondensationsreaktion gewählt. Die Ausbeute der Umsetzung von **3** mit dem *N*-Methylguanidiniumsalz ist im Vergleich zu den bisherigen Kondensationsreaktionen gering. Das Produktgemisch musste mehrmals säulenchromatographisch gereinigt werden. Das Produkt **L4** wurde schließlich reproduzierbar in einer Ausbeute von 13% isoliert. Bei der Kondensation in siedendem Ethanol zersetzte sich das Startmaterial, sodass als Nebenprodukt **L3** isoliert wurde. Bei dieser Reaktion wurde zusätzlich die Retro-Claisenreaktion des Aminopropenons **3** beobachtet, sodass bei der säulenchromatographischen Trennung auch 2-Acetylpyridin (**1**) erhalten wurde.

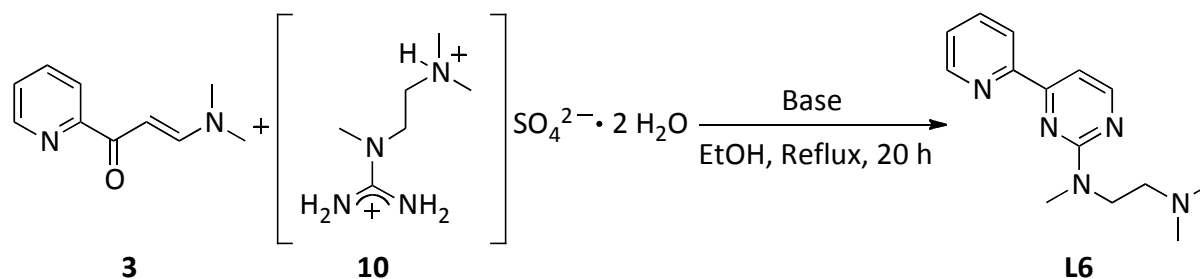
Durch Kristallisation aus Dichlormethan konnten geeignete Einkristalle für die Röntgendiffraktometrie gewonnen werden (Abb. 3.6). Die Verbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Das Proton der sekundären Aminofunktion bildet eine Wasserstoffbrücke zu dem äußeren Stickstoffatom der benachbarten Pyrimidinyleinheit aus, wobei wasserstoffverbrückte Dimere entstehen, die sich aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkungen der aromatischen Einheiten direkt übereinander stapeln.



**Abb. 3.6: Struktur von L4 im Festkörper.**

Die Darstellung des tertiären Aminoliganden **L5** konnte ebenfalls durch die bereits etablierte Syntheseroute erreicht werden.<sup>[158,160e]</sup> Hierzu wurde *N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat mit der Ligandvorstufe **3** umgesetzt. Ähnlich der Darstellung von **L3** wurde auch hier ein Gemisch aus überschüssigem Salz und dem Produkt erhalten. Darüber hinaus entstanden keine weiteren Nebenprodukte bei dieser Reaktion. Das überschüssige Salz konnte mit Wasser ausgewaschen werden. Der verbleibende Feststoff wurde durch Umkristallisation aus Dichlormethan gereinigt, sodass das Produkt **L5** in 66% Ausbeute erhalten wurde.

Bei der Kondensationsreaktion der Guanidiniumsalze aus Kapitel 3.2.2 wurde zunächst die gleiche Syntheseroute angewendet. Die Reaktion wurde in Ethanol bei einem geringen Überschuss von 1.5 Äq. des Salzes **10** bezüglich der Ligandvorstufe **3** und sieben Äq. Natrium durchgeführt (Schema 3.10). Es konnte keine Produktbildung beobachtet werden.



**Schema 3.10: Synthese von L6.**

Als Hauptprodukte wurden nicht umgesetztes Startmaterial und **L3** identifiziert. Die Bildung von **L3** deutet auf eine Zersetzung des Salzes **10** hin. Bei dieser Reaktion entstand darüber hinaus noch eine Vielzahl weiterer Nebenprodukte, die aufgrund ihrer geringen Mengen nicht weiter charakterisiert wurden. Eine Reduktion der Lösungsmittelmenge sollte theoretisch die Kondensationsreaktion der beiden Substrate positiv beeinflussen. Eine Verringerung auf ein Viertel des Volumens ergab jedoch ebenfalls keine Produktbildung.

Um einer Zersetzung des Salzes durch den Einsatz der starken Base Natriumethanolat vorzubeugen, wurde die mildere Base Kaliumhydroxid eingesetzt und die Reaktionsbedingungen für die Umsetzung entsprechend Schema 3.10 daraufhin optimiert (Tabelle 3.1).

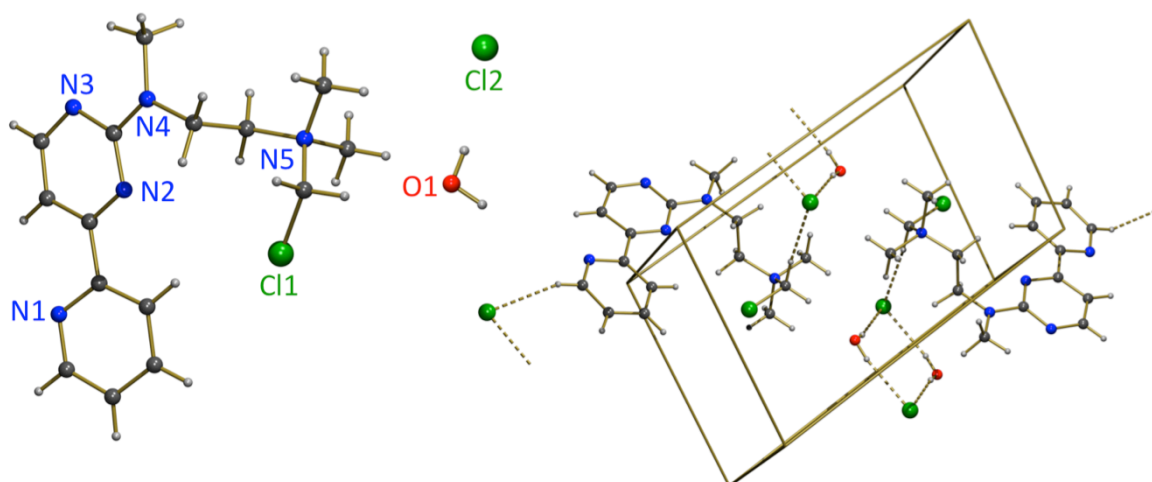
**Tabelle 3.1: Optimierungsversuche für die Umsetzung des *N,N,N'*-Trimethylethylguanidiniumsalzes **10**.**

Eintrag	V (EtOH) / mL	Ausbeute / %
1	60	kein Produkt
2	50	kein Produkt
3	40	Spuren
4	30	11

**Reaktionsbedingungen:** **3** (1.20 g, 6.78 mmol), **10** (1.89 g, 6.79 mmol), KOH (0.78 g, 13.8 mmol), Ethanol, 78 °C, 20 h, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die Verwendung von Kaliumhydroxid anstelle von Natriumethanolat ergab weder in 60 mL noch in 50 mL Ethanol Produkt (Einträge 1 und 2). Eine Verringerung der Lösungsmittelmenge auf 40 mL führte zur Bildung von Spuren des Produkts, die mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnten (Eintrag 3). Nach einer weiteren Reduktion der Lösungsmittelmenge auf 30 mL konnte das Produkt schließlich nach säulenchromatographischer Reinigung über Kieselgel in einer Mischung aus Dichlormethan und Methanol mit dem Zusatz von 1% Triethylamin in einer Ausbeute von 11% isoliert werden (Eintrag 4). Nachteilig bei dieser Reaktion ist die Entstehung mehrerer Nebenprodukte, was eine säulenchromatographische Reinigung unabdingbar macht. Unter den Reaktionsbedingungen kommt es als Nebenreaktion unter anderem zu einer Retro-Claisenreaktion und somit zur Zersetzung der Ligandvorstufe **3** zu 2-Acetylpyridin (**1**).

Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle konnten von **L6** nach Umkristallisation aus Dichlormethan erhalten werden (Abb. 3.7). Bei der Kristallisation in der Siedehitze reagierte die Dimethylaminogruppe mit dem Lösungsmittel. In einer nucleophilen Substitution wurde ein Chloratom des Dichlormethans unter Bildung einer quaternären Ammoniumeinheit verdrängt. Der Ligand **L6**(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) kristallisiert in der Raumgruppe P $\bar{1}$ . Im Kristallgitter befinden sich noch Wassermoleküle, die mit dem freien Chloridanion Wasserstoffbrücken ausbilden. Aufgrund der  $\pi$ -Wechselwirkung der aromatischen Einheiten ordnen sich diese parallel zueinander an und bilden somit Schichten aus. Wie in der Festkörperstruktur von **L4** ordnen sich die beiden Stickstoffatome in *ortho*-Position zur Verknüpfung der aromatischen Einheiten in entgegengesetzter Ausrichtung an (Abb. 3.6). Dies kann durch Repulsion der nicht bindenden Orbitale der beiden Stickstoffatome erklärt werden.

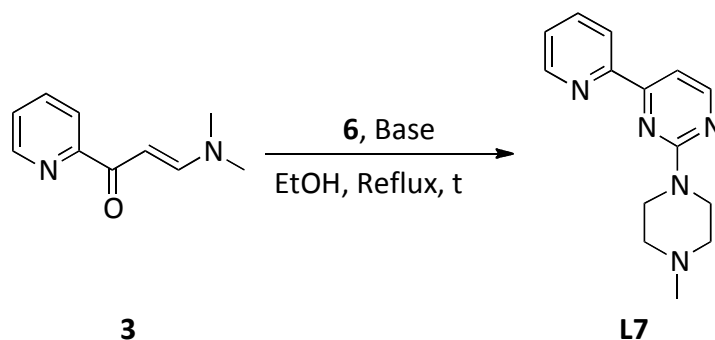


**Abb. 3.7: Struktur der Verbindung L6(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) im Festkörper.**

Die Kondensation von 1-Methylpiperazinguanidiniumsulfat **6** mit der Ligandvorstufe **3** wurde zuerst mit dem Gemisch aus Guanidinium (siehe Kapitel 3.2.2) und dem gewünschten substituierten Salz **6** durchgeführt (Tabelle 3.2, Einträge 1 und 2). Eine mögliche säulenchromatographische Trennung der dabei entstehenden Liganden **L3** und **L7** nach der Kondensationsreaktion wäre denkbar. Sowohl mit Natrium in Ethanol als auch unter den Bedingungen, die für die Darstellung von **L6** optimiert wurden, bildete sich jedoch kaum Produkt.



Tabelle 3.2: Optimierung der Synthese von L7.



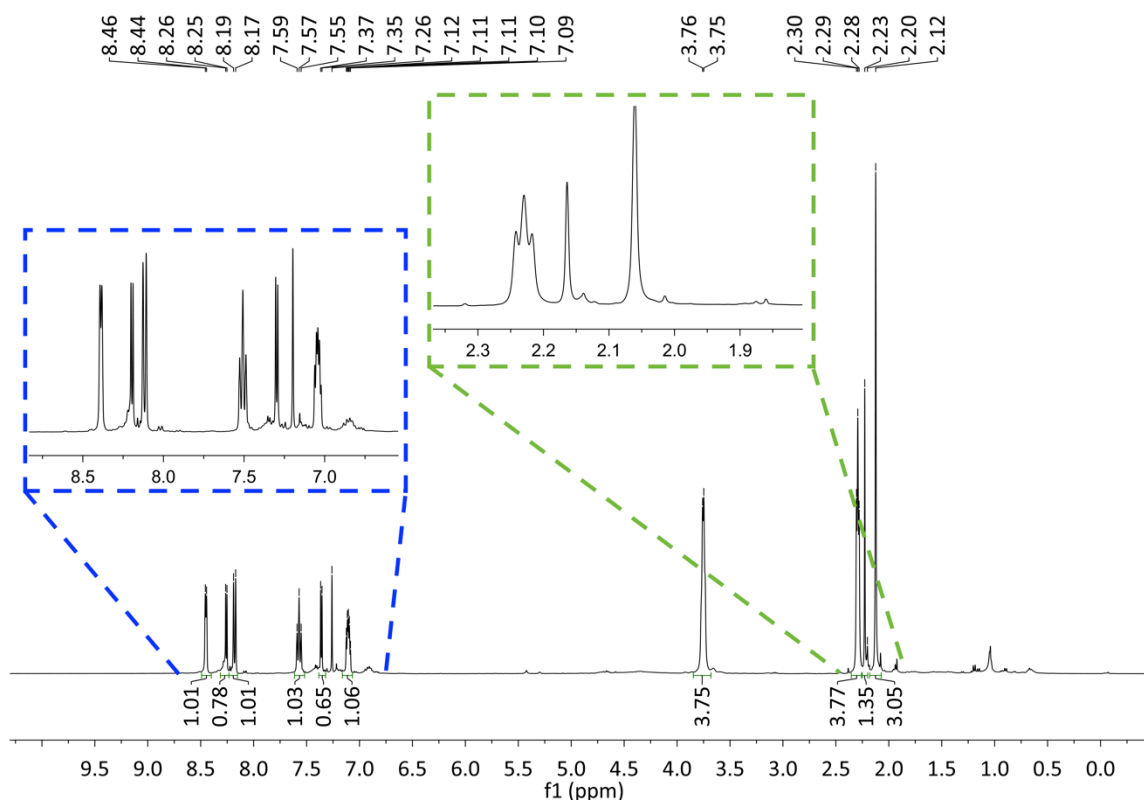
Eintrag	Verhältnis <b>6/3</b>	Base	Reaktionszeit / h	V (EtOH) / mL	Ausbeute
1	2	8 Äq. Na	16	40	Spuren
2	1	2 Äq. KOH	20	30	Spuren
3	0.5	2 Äq. KOH	16	50	Spuren
4	1	1 Äq. KOH	18	80	Produkt
5	1	2 Äq. KOH	20	30	Produkt

**Reaktionsbedingungen:** **3** (2.22 g, 12.6 mmol), **6**, Base, Ethanol, 78 °C, t, N<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Anschließend wurde die Verbindung **6** ohne die Guanidiniumverunreinigung eingesetzt (Einträge 3–5). Da die Zersetzung des Guanidiniumsalzes häufig die Bildung von Nebenprodukten verursacht, wurde das Salz im Unterschuss eingesetzt (Eintrag 3). Wie auch in den vorherigen Umsetzungen konnte hier das Produkt im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum nur zu einem sehr geringen Anteil nachgewiesen werden. Eine Verringerung der Basenmenge und eine höhere Verdünnung lieferten das gewünschte Produkt, aber selbst bei hohen Verdünnungen bilden sich zahlreiche Nebenprodukte (Eintrag 4). Deshalb wurde erneut eine höhere konzentrierte Reaktionsmischung mit einem Basen-Substrat-Verhältnis von 2:1 untersucht (Eintrag 5). Hierbei bildete sich anteilmäßig mehr des gewünschten Produkts (Abb. 3.8). Das Produkt ließ sich jedoch selbst durch Chromatographie nicht vollständig rein erhalten.

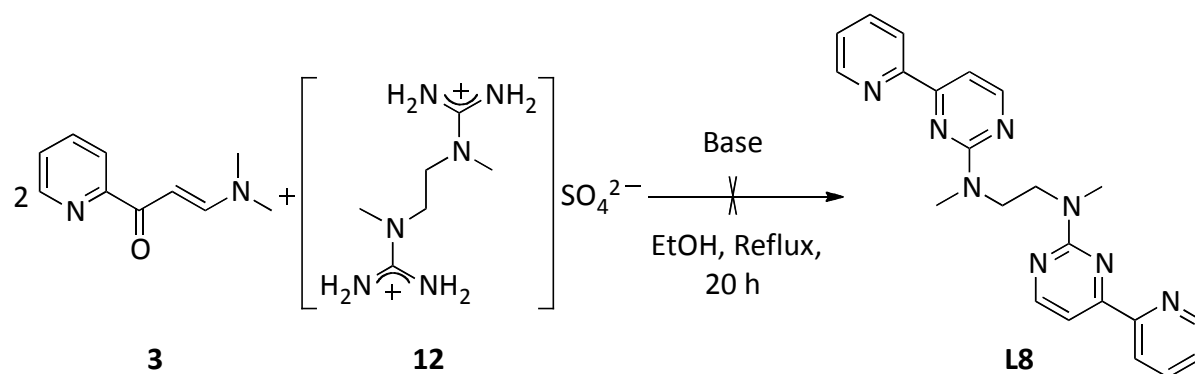
Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum finden sich die sechs Signale der aromatischen Wasserstoffatome des Pyrimidinylpyridingrundgerüsts im Bereich von 7.09 bis 8.46 ppm. Die Integrale weichen jedoch von den erwarteten Werten ab, was auf Verunreinigungen zurückzuführen ist. Die Signale der Methyleinheiten des Piperazingerüsts erscheinen bei 3.76 und bei 2.30 ppm, wobei die beiden chemisch und magnetisch äquivalenten Protonen, die der aromatischen Einheit am nächsten sind, sehr stark tieffeldverschoben sind. Das Signal bei

einer chemischen Verschiebung von 2.12 ppm kann der *N*-Methylgruppe zugeordnet werden. Diese Syntheseroute lieferte in sehr geringen Mengen das Produkt. Der Syntheseweg wurde deshalb nicht weiter verfolgt.



**Abb. 3.8:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  von **L7** nach säulenchromatographischer Reinigung.

Die zweifache Kondensation von **12** mit einem doppelten Überschuss der Ligandvorstufe **3** in Ethanol konnte nicht über diese Syntheseroute realisiert werden (Schema 3.11). Weder die Base Natriumethanolat noch Kaliumhydroxid führten zum Produkt. Da Kondensationsreaktionen langkettiger Amine bisher sehr schlechte Ausbeuten ergaben, ist davon auszugehen, dass diese Reaktion auch entsprechend erschwert ist. Hauptgrund scheint die Zersetzung des Salzes **12** zu sein. Dieser Syntheseweg wurde deshalb ebenfalls nicht weiter verfolgt.



**Schema 3.11: Versuch zur Darstellung von L8.**

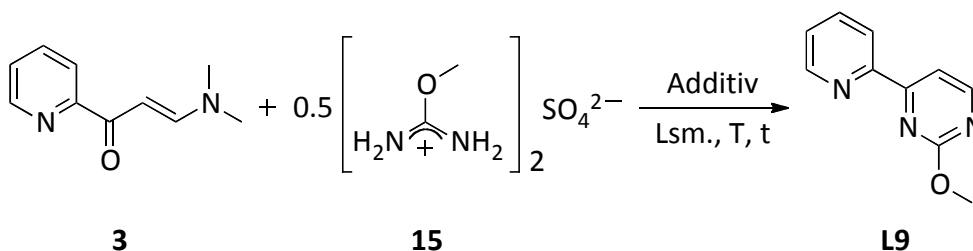
Zusammenfassend ist festzustellen, dass durch die Methode der Kondensation von Guanidiniumderivaten mit der Ligandvorstufe **3** einige neue 2-(Aminopyridin-4-yl)pyrimidinliganden dargestellt werden konnten.

Neben Aminogruppen sind Alkoxy- oder Hydroxygruppen ebenfalls geeignete elektronendonierende Substituenten (+M-Effekt). Die Einführung dieser Substituenten sollte durch Verwendung von Harnstoffderivaten möglich sein. Um dies zu testen, wurde die Kondensationsreaktion mit kommerziell erhältlichem *O*-Methylisoharnstoffhemisulfat (**15**) durchgeführt. Das Methoxyharnstoffderivat **15** ist thermisch instabil und muss bei  $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert werden, Zyklierungen laufen jedoch erst bei hohen Temperaturen ab. Somit ist eine Zersetzung von **15** während der Reaktion sehr wahrscheinlich. Die Umsetzung wurde sowohl in Methanol als auch in Ethanol durchgeführt (Tabelle 3.3). Zuerst wurde die Base aus Natrium in Methanol generiert (Eintrag 1). Nach säulenchromatographischer Reinigung konnte das Produkt in einer Ausbeute von 15% isoliert werden, wobei Verunreinigungen und Zersetzungsprodukte abgetrennt werden mussten. In einer folgenden Reaktion wurde Ethanol als Lösungsmittel eingesetzt und dabei *in-situ* Natriumethanolat gebildet (Eintrag 2). Unter diesen Reaktionsbedingungen wurde ausschließlich die Ligandvorstufe **3** isoliert. Es fand keine Umsetzung statt. Eine Erhöhung der Basenmenge auf vier Äq. Natrium in Methanol führte nicht zum gewünschten Erfolg (Eintrag 3). Bei konstanter Basenmenge und einer Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnte ebenfalls keine Produktbildung beobachtet werden (Eintrag 4).

Die Nucleophilie des Methoxyharnstoffs ist geringer als die der Guanidine. Um die Reaktion dennoch zu ermöglichen, wäre es denkbar, die *N,N*-Dimethylaminogruppe der

Ligandvorstufe **3** durch Protonierung in eine bessere Abgangsgruppe zu überführen. Diese Gruppe stellt im vorliegenden System das basischste Zentrum dar und sollte daher bevorzugt protoniert werden. Jedoch wurde in einer wässrig-ethanolischen Lösung unter Zugabe von Salzsäure nur eine Zersetzung der Startmaterialien beobachtet (Eintrag 5).

**Tabelle 3.3: Umsetzungen zu Methoxypyrimidin L9.**

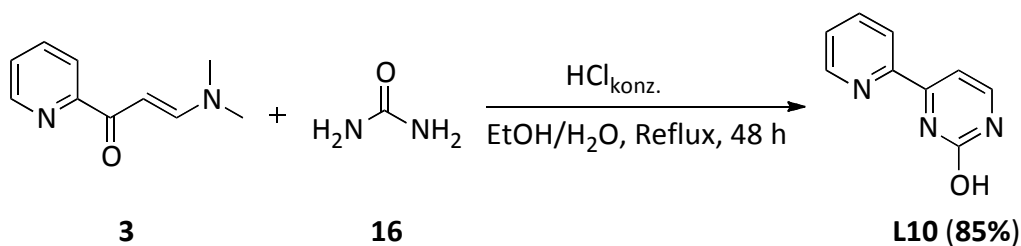


Eintrag	Additiv	V (Lsm.) / mL	T / °C	t / h	Ausbeute / %
1	2 Äq. Na	MeOH / 60	Reflux	18	15
2	2 Äq. Na	EtOH / 60	Reflux	18	Ligandvorstufe
3	4 Äq. Na	MeOH / 60	Reflux	18	Ligandvorstufe
4	4 Äq. Na	MeOH / 60	50	18	Ligandvorstufe
5	6 Äq. HCl	EtOH:H <sub>2</sub> O / (6:36)	95	48	Zersetzung

**Reaktionsbedingungen:** **3** (3.35 g, 19.0 mmol), **13** (2.46 g, 10.0 mmol), Additiv, T, t, N<sub>2</sub>-Atmosphäre, alle Reaktionsmischungen wurden säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan/Methanol gereinigt.

Nachteilig bei dieser Reaktion ist nicht nur die geringe Ausbeute an Produkt, sondern auch der hohe Preis des Salzes **15**. Eine Kondensation mit dem preisgünstigeren Harnstoff (**16**) zur Darstellung von *O*-substituierten Pyrimidinen wäre auch denkbar. Die Nucleophilie des Harnstoffs ist im Vergleich zu den Guanidinderivaten deutlich geringer. Harnstoff liegt nicht als protoniertes Salz vor, sondern als neutrale Verbindung. Für den Aufbau des Pyrimidinrings wäre eine Base vorteilhaft, da die Aromatisierung durch Basen begünstigt wird. Deshalb wurde zuerst die Zyklisierung mit Harnstoff und Kaliumhydroxid als Base in Ethanol als Lösungsmittel getestet. Das gewünschte Produkt wurde jedoch nicht erhalten. In Anlehnung an eine Patentversuchsvorschrift wurde schließlich Harnstoff (**16**) in salzsaurem Ethanol umgesetzt (Schema 3.12).<sup>[170]</sup> Durch den Einsatz der Salzsäure wird die

*N,N*-Dimethylaminofunktion protoniert und somit in eine bessere Abgangsgruppe umgewandelt, was die schwache Nucleophilie des Harnstoffs kompensieren kann.



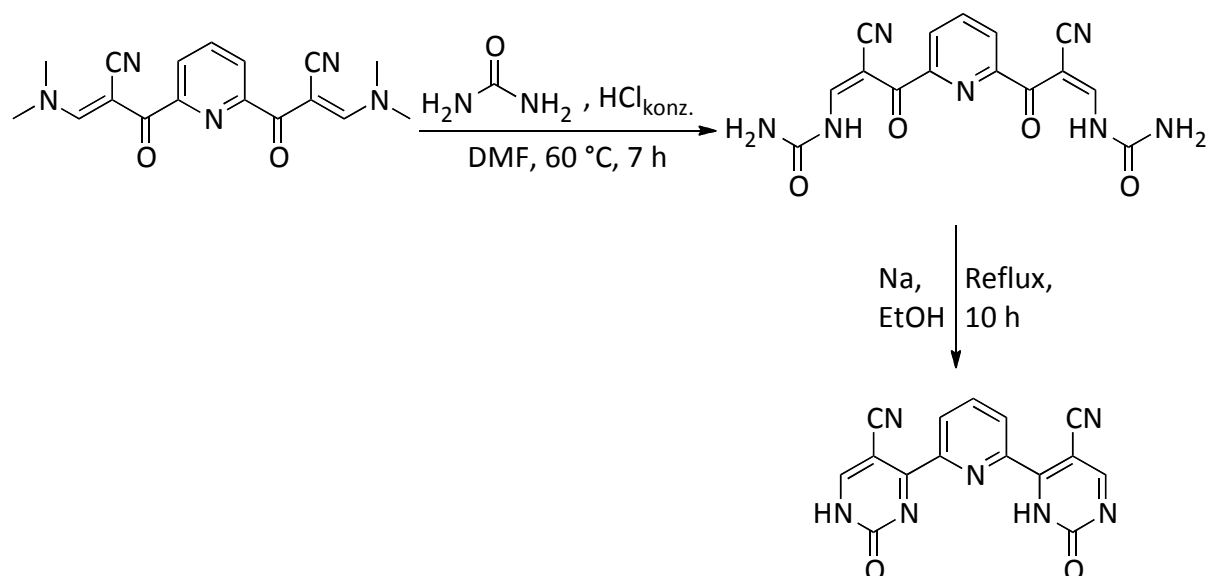
**Schema 3.12: Zyklisierung mit Harnstoff unter salzsauren Bedingungen.**

Ein Gemisch aus Harnstoff (**16**) und der Ligandvorstufe **3** wurde in einer Mischung aus Wasser und Ethanol (Verhältnis 3:18) auf 95 °C erhitzt. In der Siedehitze wurde langsam konzentrierte Salzsäure zugetropft. Die Zutropfgeschwindigkeit sollte gering gehalten werden, da sonst die Ligandvorstufe **3** zu 2-Acetylpyridin (**1**) zersetzt wird. Die Reaktionsmischung wurde für 48 Stunden auf 95 °C erhitzt. Eine kürzere Reaktionszeit empfiehlt sich nicht, da sonst der Umsatz unvollständig ist. Die Mischung färbte sich bereits nach kurzer Zeit schwarz, was auf eine Zersetzung der Aromaten hindeutet. Nach beendeter Reaktion wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 2M Natriumhydrogencarbonatlösung neutralisiert. Hierbei fiel das Produkt **L10** als grauer Feststoff aus, der mit wenig Eiswasser und anschließend Diethylether gewaschen wurde. Diese Reaktionsdurchführung lieferte das Produkt **L10** in einer Ausbeute von 85%. Die dunklen Verunreinigungen ließen sich auch nicht durch das Behandeln des Produkts mit Aktivkohle in einem Gemisch aus Wasser und Methanol entfernen.

Eine Abtrennung des überschüssigen Harnstoffs ist ausschließlich durch mehrmalige Extraktion mit heißem Methanol möglich. Der Ligand ist in Wasser sehr gut löslich, dagegen weniger gut in organischen Lösungsmitteln. Eine thermische Zersetzungsreaktion des Harnstoffs (**16**) bei hohen Temperaturen war nicht zielführend, da sich das Produkt dabei ebenfalls zersetzte, die Zerstörung des Harnstoffs mit  $\text{NaNO}_2$  und  $\text{HCl}$  verhalf auch nicht zum gewünschten Erfolg, da hierbei auch das Produkt zersetzt wurde.

Eine in der Literatur beschriebene, zweistufige Syntheseroute ausgehend von 2,2'-(Pyridin-2,6-dicarboxyl)bis(3-(dimethylamino)acrylnitril) wurde in Gegenwart von Salzsäure in DMF als Lösungsmittel durchgeführt (Schema 3.13).<sup>[171]</sup> Das Harnstoff-Addukt wurde

isoliert und anschließend die Zyklisierung in basischen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Es lässt darauf schließen, dass die stark elektronenziehende Cyanogruppe die Elektrophilie des Michaelsystems stark erhöht und somit das schwache Nucleophil Harnstoff in der Lage ist die *N,N*-Dimethylaminogruppe nucleophil zu substituieren. Diese Vorschrift wurde auf die Umsetzung der Ligandvorstufe **3** übertragen, lieferte jedoch auch nicht das gewünschte Produkt **L10**.

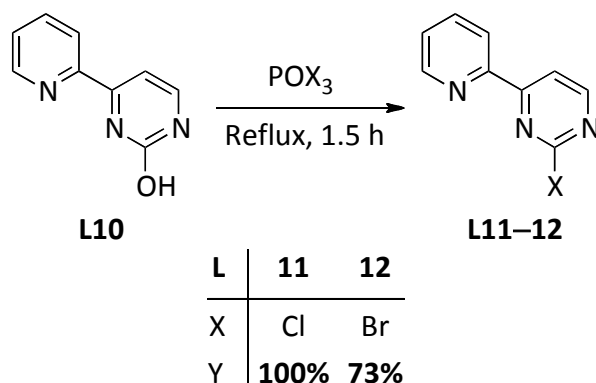


**Schema 3.13: Zweistufige Synthese zur Kondensation mit Harnstoff.**<sup>[171]</sup>

Da die oben beschriebene Syntheseroute für das Einführen komplexer Aminoreste nicht praktikabel ist, sollte nun ausgehend vom Hydroxyliganden **L10** versucht werden, einen alternativen Syntheseweg zu erschließen.

### 3.2.5 Nucleophile aromatische Substitution ( $S_NAr$ ) in 2-Position des Pyrimidinylgerüsts

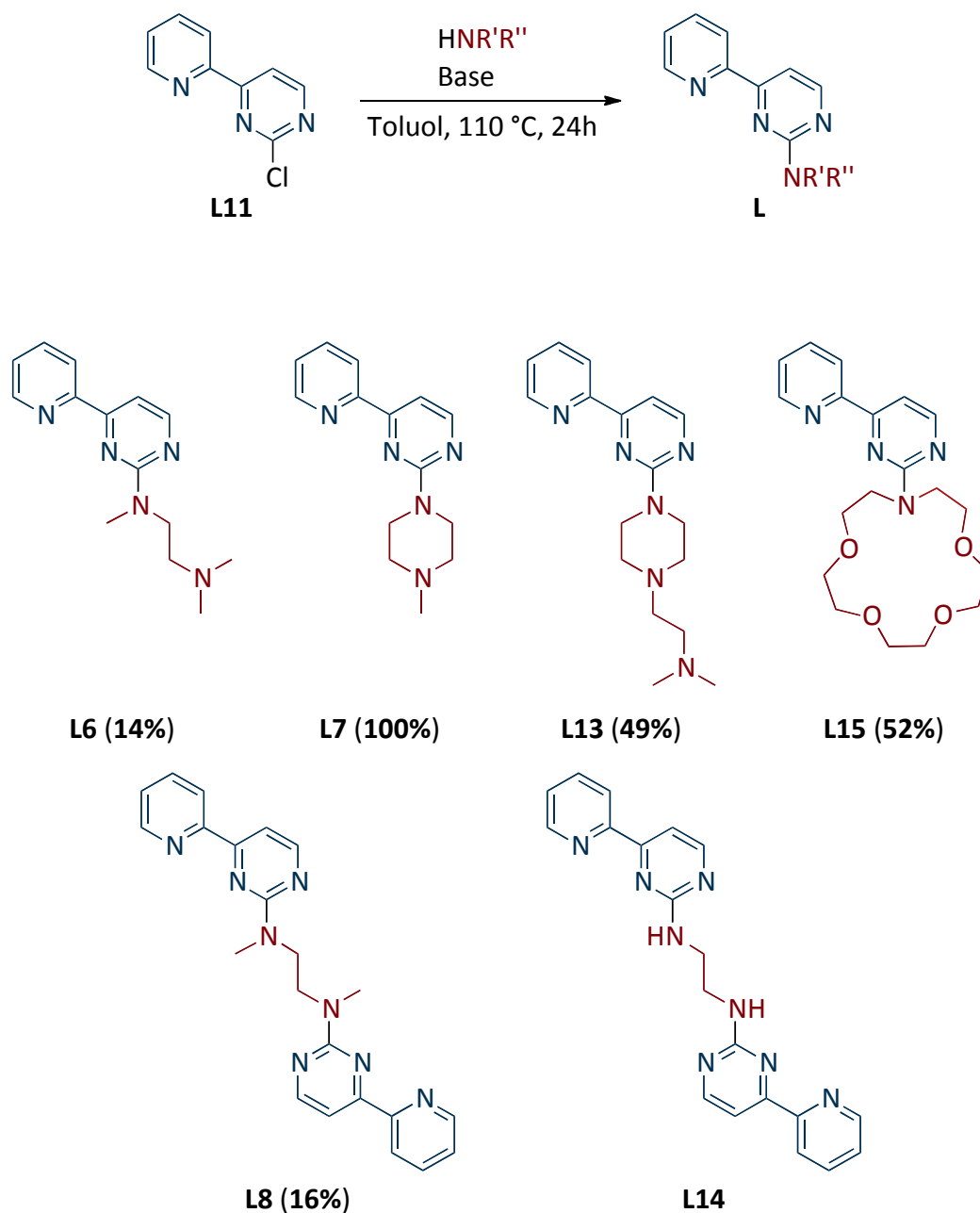
Ausgehend von **L10** wurde die Hydroxygruppe in eine Halogenfunktion überführt. Für diese Synthese wurde eine Chlorierung bzw. Bromierung mit Phosphorylchlorid bzw. -bromid gewählt (Schema 3.14). Der chlorierte Ligand **L11** lässt sich quantitativ aus **L10** in  $POCl_3$  darstellen. Bei der Bromierung von **L10** wurde eine geringere Ausbeute (73%) erreicht. Bei beiden Reaktionen wurden das Startmaterial und das Halogenierungsreagenz vorgelegt. Phosphorylbromid ist im Gegensatz zu Phosphorylchlorid bei Raumtemperatur ein Feststoff, der sich erst beim Erwärmen verflüssigt (Schmelzpunkt 55–56 °C).<sup>[172]</sup> Hierbei war zu beobachten, dass keine vollständige Durchmischung stattfand, weshalb es wahrscheinlich zu der unvollständigen Umsetzung kam. Der überschüssige Harnstoff konnte durch wässrige Aufarbeitung entfernt werden. Die entstandenen Produkte **L11** und **L12** sind sehr gut in einer Vielzahl organischen Lösungsmitteln löslich, was für die folgende nucleophile aromatische Substitution vorteilhaft ist und im Fall von **L12** die Abtrennung von nicht umgesetzten **L10** erleichtert.



**Schema 3.14: Halogenierung des Hydroxypyrimidinliganden L10.**

Zur weiteren Funktionalisierung des Ligandensystems wurde aufgrund des Preises des Halogenierungsmittels und der höheren Ausbeute der Reaktion die Verbindung **L11** eingesetzt. Durch den elektronenarmen 2-Chlorpyrimidinring sollte eine  $S_NAr$ -Reaktion in 2-Position möglich sein. In Anlehnung an eine bereits erfolgreiche Durchführung zur

Darstellung von in 2-Position mit Diphenylalkylaminophosphanen funktionalisierten Pyrimidinylliganden wurde **L11** in Toluol bei 110 °C mit verschiedenen Aminen erhitzt (Schema 3.15).<sup>[160d]</sup>



**Schema 3.15: Funktionalisierung von L11 durch  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen.**

Der Ligand **L6** konnte durch die Umsetzung von **L11** und einem zweifachen Überschuss von Amin **11** in einer Ausbeute von 14% dargestellt werden. Die Ausbeute ist nahezu



identisch zur Kondensationsreaktion des entsprechenden Guanidiniumsalzes **10**. Die entstehende Salzsäure wird durch den Überschuss an Amin abgefangen.

Die Darstellung von **L7** über die gleiche Syntheseroute lieferte quantitative Ausbeuten. Hier wurde ein zehnfacher Überschuss des Amins **5** eingesetzt, was letztlich zu der Steigerung der Ausbeute führt. Durch diese Syntheseroute konnte erstmals der Ligand **L7** dargestellt werden. Die Syntheseroute mittels Kondensationsreaktion lieferte dagegen nur Spuren von **L7** (Kapitel 3.2.4).

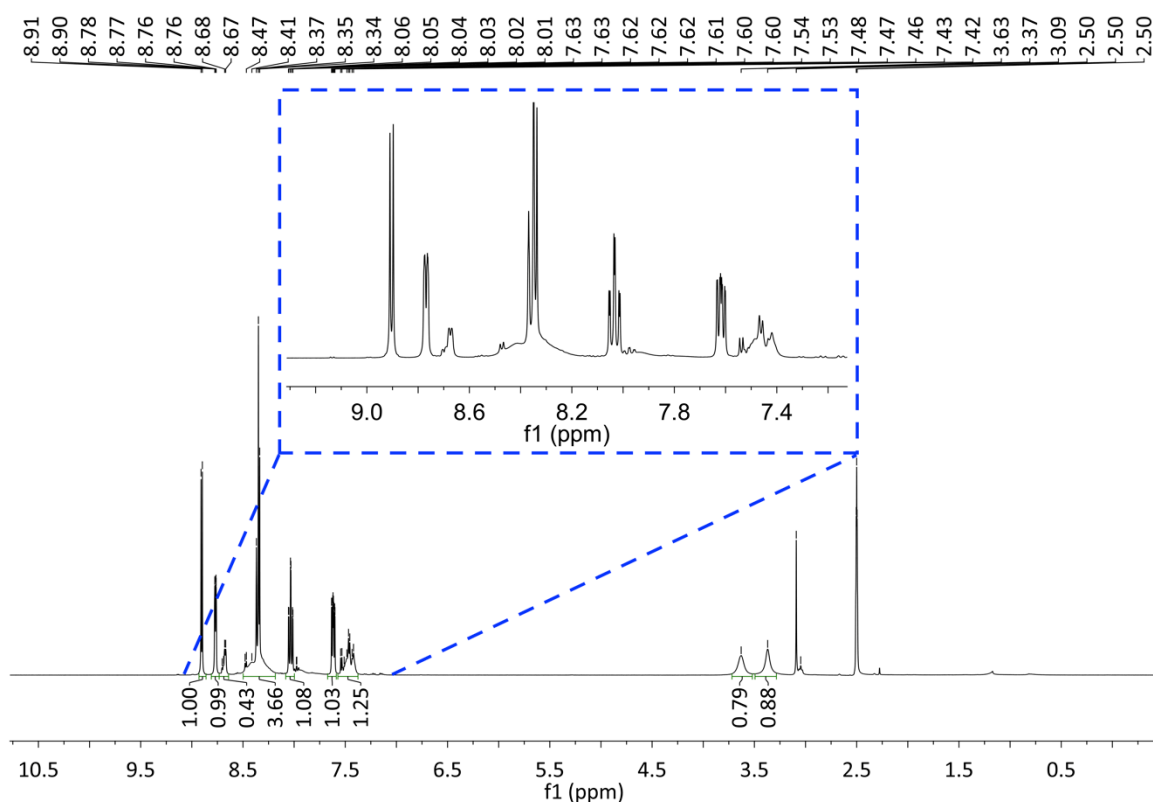
Aufbauend auf diesen Ergebnissen können nun Umsetzungen durchgeführt werden, die über die Guanidiniumkondensationsroute erfolglos verliefen. Der Zugang zu **L13** war somit erstmalig möglich. Ein Überschuss von zwei Äq. *N,N*-Dimethyl-2-(piperazin-1-yl)ethanamin (**7**) lieferte das Produkt in einer Ausbeute von 49%. Es zeigte sich, dass bei dieser Umsetzung die Ausbeuten stark von dem eingesetzten Überschuss an Amin abhängig sind.

Die Darstellung des Liganden **L15** mit einer Cavitandenfunktion wurde mit der Hilfe eines Äq. Triethylamin als Hilfsbase durchgeführt, um die während der Reaktion entstehende Salzsäure abzufangen. Das Amin Aza-15-krone-5 wurde äquimolar eingesetzt. Es wurde eine Ausbeute von 52% erzielt. Der Einbau einer Azakroneneinheit in das Ligandensystem soll dazu führen, dass im Fall der basenfreien Transferhydrierung das Proton aus der abgespaltenen Salzsäure gebunden wird.<sup>[173]</sup> Wird die Transferhydrierung in Gegenwart einer Base durchgeführt, so kann der Azakronenether das Kation binden, was gleichzeitig das Alkoholat in die Nähe zum Katalysator bringt.

Durch diese Syntheseroute gelang es darüber hinaus, die Bispyrimidinyliganden **L8** und **L14** darzustellen. Der Ligand **L8** wurde in 16% Ausbeute erhalten. Da es sich um eine zweifache  $S_NAr$ -Reaktion handelt, sind die Ausbeuteverluste verständlich. Um eine Mischung aus mono- und disubstituiertem Produkt zu vermeiden, wurde **11** in halb-äquimolarer Menge in Bezug auf **L11** eingesetzt. Weitere Optimierungsmöglichkeiten für diese Reaktion ergäben sich aus einem hohen Überschuss an Hilfsbase sowie durch Optimierung des Lösungsmittels. Die  $S_NAr$ -Reaktion durchläuft eine polare Zwischenstufe, die durch polare Lösungsmittel stabilisiert werden kann. Mögliche Lösungsmittel hierfür sind Acetonitril, DMF, THF und Alkohole.

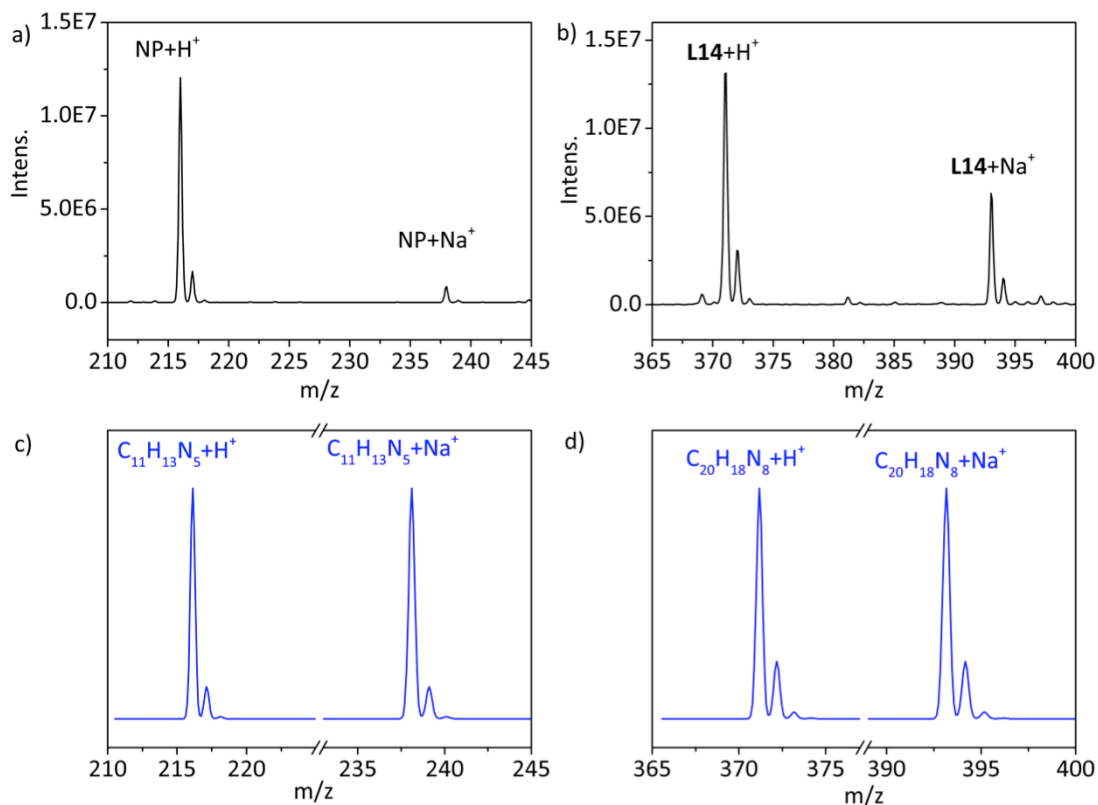
Der Ligand **L14**, der eine nicht methylierte Ethylendiamineinheit aufweist, konnte ebenfalls dargestellt werden. Hierbei wurden zwei Äq. Triisopropylamin eingesetzt, das eine stärkere Base als Triethylamin ist. Die Reaktionsmischung wurde säulenchromatographisch

gereinigt, jedoch konnte das monosubstituierte Nebenprodukt vom gewünschten Produkt **L14** nicht abgetrennt werden. Durch den Einsatz der Hilfsbase konnte zwar die Menge an Nebenprodukt verringert werden, jedoch konnte dieser Ligand letztlich nicht vollständig rein erhalten werden. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt verbreiterte Signale, die durch die Rotationsbarrieren im Molekül bedingt sind (Abb. 3.9). Die Überlagerung von Produkt und Nebenprodukt macht eine eindeutige Integration und Zuordnung der Signale unmöglich.



**Abb. 3.9:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **L14** und Nebenprodukt in  $d_6$ -DMSO.

Zur eindeutigen Identifizierung wurde ein ESI-MS-Spektrum aufgenommen (Abb. 3.10). Das Signal bei  $m/z = 216$  könnte dem protonierten Nebenprodukt entsprechen, bei dem nur eine einfache Substitution stattgefunden hat (a und c). Ein um  $m/z = 23$  verschobenes Signal kann durch die Anlagerung eines Natriumkations erklärt werden. Das protonierte Hauptprodukt hat ein  $m/z$ -Verhältnis von 371 bzw. bei Anlagerung von  $\text{Na}^+$  ein  $m/z$ -Verhältnis von 393 (b und d).



**Abb. 3.10:** ESI-MS-Spektrum und Simulationen von L14 a) MS NP, b) MS L14, c) Simulationen  $[C_{11}H_{13}N_5+H]^+$ , d) Simulationen  $[C_{20}H_{18}N_8+H/Na]^+$ .

Problematisch bei Verbindungen mit mehr als vier Stickstoffatomen sind deren schlechte Kristallisationseigenschaften. Darüber hinaus ist die Löslichkeit der Edukte und Produkte ähnlich, sodass meist säulenchromatographische Reinigungen nötig sind. Chromatographie mit Aluminiumoxid ergibt in der Regel eine schlechte Trennung, sodass Kieselgel das Trägermaterial der Wahl ist. Die sauren OH-Gruppen des Kieselgels sind jedoch in der Lage, die basischen Stickstoffatome der aliphatischen Einheiten der Liganden zu protonieren, sodass ein sehr polares Laufmittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol notwendig ist. Die Verluste bei diesen Reinigungen sind häufig hoch. Ein Zusatz von Triethylamin im Laufmittelgemisch wirkt diesem Effekt entgegen, jedoch verringert es auch die adsorptiven Wechselwirkungen der Produkte mit der festen Phase, sodass meist mehrere chromatographische Reinigungsschritte nötig sind.

Die  $S_NAr$ -Reaktion ermöglicht den Zugang zu einigen komplexen Ligandstrukturen, die über die Kondensationsreaktion mit Guanidiniumsalzen nicht erhalten werden konnten. Da viele primäre und sekundäre Amine kommerziell verfügbar sind, ist nun prinzipiell eine

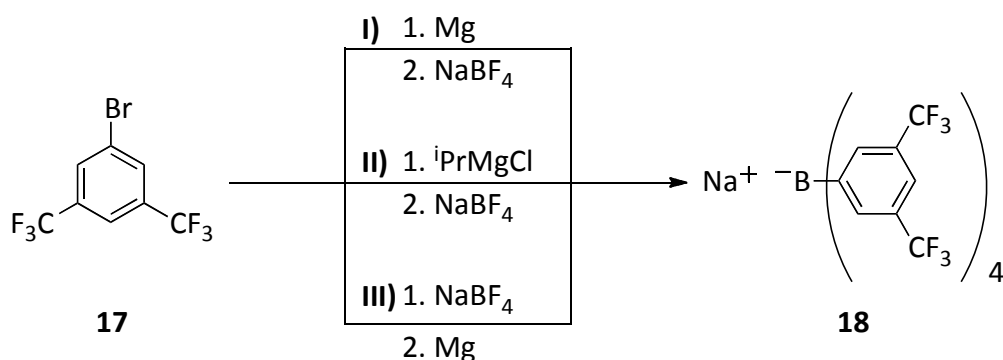
Vielzahl unterschiedlicher Ligandsysteme zugänglich. Diese Syntheseroute überwindet die Limitierungen, die bei der Kondensationsroute auftreten und macht darüber hinaus die Darstellung der zum Teil instabilen Guanidiniumsalze überflüssig. Neben primären und sekundären Aminen können auch makrozyklische Einheiten eingeführt werden. Besonders interessant sind die Liganden **L8** und **L14**, welche durch zusätzliche Bindungsstellen Komplexierungen mehrerer Metallionen ermöglichen. Alle erfolgreich dargestellten Liganden sollten im Folgenden mit entsprechenden Metallvorstufen umgesetzt werden. Im nachfolgenden Kapitel wird die Darstellung der Ruthenium(II)komplexe beschrieben.

### 3.2.6 Darstellung der Ruthenium(II)komplexe

Bei der Synthese der Ruthenium(II)komplexe ermöglichen die in Kapitel 3.2.3, 3.2.4 und 3.2.5 erhaltenen Liganden bereits eine grundlegende Variation elektronischer und sterischer Effekte. Darüber hinaus können die am Ruthenium gebundenen anionischen Liganden sowie das Gegenion ausgetauscht werden.

In der basenfreien Transferhydrierung ist die Koordination von Isopropanol und der Carbonylverbindung über die Sauerstoffatome an das katalytisch aktive Metallzentrum essentiell. Kationische Komplexe sollten schon aufgrund von Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem positiv geladenen Katalysator und den negativ polarisierten Sauerstoffatomen der Substrate höhere Aktivitäten als neutrale Komplexe aufweisen. Schwach koordinierende Gegenionen erwirken darüber hinaus eine sehr effektive Ladungstrennung der kationischen Rutheniumkomplexe und der Gegenionen. Somit sollte die Koordination der Substrate an das Ruthenium(II)zentrum weiter erleichtert werden.

Deshalb wurde ein sehr großes Gegenion des Typs  $\text{BArF}_4^-$  dargestellt. Die  $\text{BArF}_4^-$ -Anionen stabilisieren durch ihre Größe und ihre elektronenziehenden Gruppen die negative Ladung ausgezeichnet. Die Synthese des Salzes ist literaturbeschrieben und verläuft über eine Grignardreaktion (Schema 3.16). Fluorierte Grignardverbindungen neigen aber zu Zersetzungen, was die Ausbeute mindert. Ausgehend von **17** wurde in einer Grignard-Reaktion die Magnesiumarylspezies (3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)magnesiumbromid dargestellt (Syntheseweg I).<sup>[174]</sup> Die typische Graufärbung der Lösung in der Siedehitze ließ darauf schließen, dass sich die gewünschte Grignardverbindung gebildet hatte. Nach kurzer Zeit jedoch färbte sich die Lösung dunkelbraun bis schwarz, was auf die oben beschriebenen Zersetzungsreaktionen hindeutete. Auch durch mehrmaliges Wiederholen und Verwendung von  $\text{Et}_2\text{O}$  anstelle von THF, konnte die Grignard-Verbindung nicht stabilisiert werden. Beim Einsatz der ungereinigten Arylmagnesiumverbindung in der Substitutionsreaktion mit  $\text{NaBF}_4$ , färbte sich die Lösung tiefschwarz. Das Abfangreagenz  $\text{NaBF}_4$  wurde durch  $\text{NaB(OMe)}_4$  ersetzt, welches die Addition der Arylmagnesiumverbindung erleichtern sollte. Auch diese Variation führte jedoch nicht zum gewünschten Erfolg.



**Schema 3.16: Synthesewege zur Darstellung des Salzes NaBARf<sub>4</sub> 18.**

Eine alternative Syntheseroute **II** verläuft über eine Umgrignardierung mithilfe von Isopropylmagnesiumchlorid, die mildere Reaktionsbedingungen erlaubt.<sup>[175]</sup> Zu einer Lösung von **17** in THF wurde bei 0 °C Isopropylmagnesiumchlorid langsam zugetropft und anschließend auf R.T. erwärmt. Unter diesen Bedingungen wurde weniger Zersetzung beobachtet, jedoch lag die Ausbeute bei weniger als 3%.

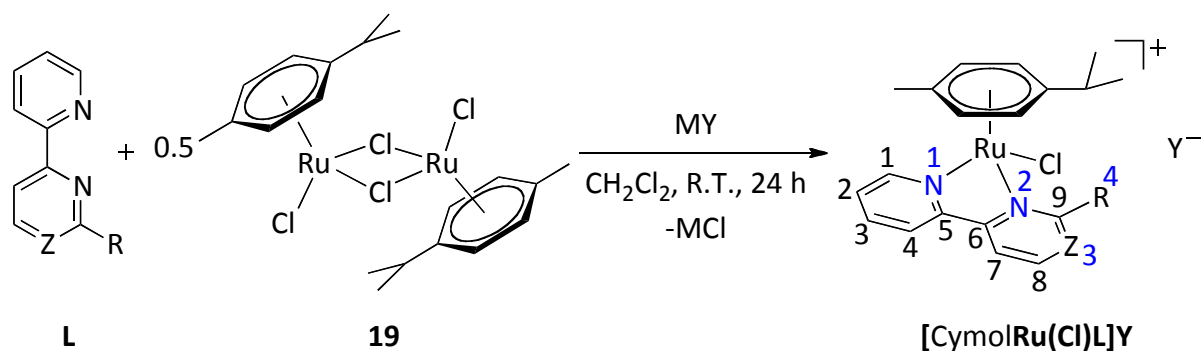
Eine Möglichkeit der Zersetzung vorzubeugen, ist das direkte Abfangen der entstehenden Arylgrignardverbindungen. Route **III** zeigt einen in der Literatur beschriebenen Syntheseweg, bei dem die Generierung der Grignardverbindung in Gegenwart des Abfangreagenzes NaBF<sub>4</sub> durchgeführt wird.<sup>[176]</sup> Das gewünschte Salz **18** konnte nach dieser Methode in einer Ausbeute von 29% gewonnen werden. Es wurde in der folgenden Komplexsynthese eingesetzt.

Der Naturstoff  $\alpha$ -Terpen (1-Isopropyl-4-methylcyclohexa-1,3-dien) kann aus zahlreichen ätherischen Ölen, wie zum Beispiel aus den Blättern des roten Eukalyptus (*Eucalyptus camaldulensis*) gewonnen werden.<sup>[177]</sup> Aus dem Naturstoff kann in einer einfachen Reaktion mit Rutheniumtrichloridhydrat die Vorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  hergestellt werden, wobei durch oxidative Aromatisierung des Cyclohexadienrings im Naturstoff in Methanol oder Ethanol das Produkt nahezu quantitativ gewonnen wird.<sup>[178]</sup>

Diese Katalysatorvorstufe erwies sich bereits in veröffentlichten Protokollen der Transferhydrierung als vorteilhaft.<sup>[179]</sup> Berechnungen zeigten, dass im Übergangszustand eine stabilisierende CH- $\pi$ -Wechselwirkung zwischen den aromatischen Edukten und den Alkylgruppen des *p*-Cymols stattfindet. Somit konnte der höchstliegende Übergangszustand energetisch abgesenkt werden, was zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit führte.

Eine bewährte Syntheseroute zur Darstellung der kationischen Ru(II)-Komplexe wurde kürzlich von unserer Arbeitsgruppe veröffentlicht.<sup>[158,160e]</sup> Hierfür wurde die dimere Rutheniumvorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  in Dichlormethan gelöst und anschließend der Ligand langsam zugetropft. Dabei wird die dimere Struktur aufgebrochen und der chelatisierende  $N,N'$ -Ligand verdrängt ein Chloridion unter Bildung des kationischen Komplexes. Das freigesetzte Chloridanion kann anschließend durch Zugabe von Alkalisalzen schwach koordinierender Anionen ( $\text{NaBF}_4$ ,  $\text{KPF}_6$  oder  $\text{NaBPh}_4$ ) ausgetauscht werden. Der Austausch des Gegenions beeinflusst nicht nur die Kristallisationseigenschaften, sondern auch die Löslichkeit des Katalysators.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Eintopfsynthese entwickelt: Die Metallvorstufe **19**, der Ligand **L** und das entsprechende Salz werden vorgelegt und anschließend in Dichlormethan suspendiert (Schema 3.17). Die Mischung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Natriumchlorid durch Filtration abgetrennt. Durch Reduktion der Lösungsmittelmenge sowie Diffusion von Diethylether in die Lösung können die Rutheniumkomplexe kristallisiert und damit rein erhalten werden. Die Triebkraft des Anionenaustausches liegt in der Bildung von Natriumchlorid, das in trockenem Dichlormethan kaum löslich ist. Nach dieser Vorschrift wurden die folgenden Komplexe dargestellt. Dabei konnten vergleichbare und zum Teil sogar etwas höhere Ausbeuten als bei der zweistufigen Reaktion erzielt werden.



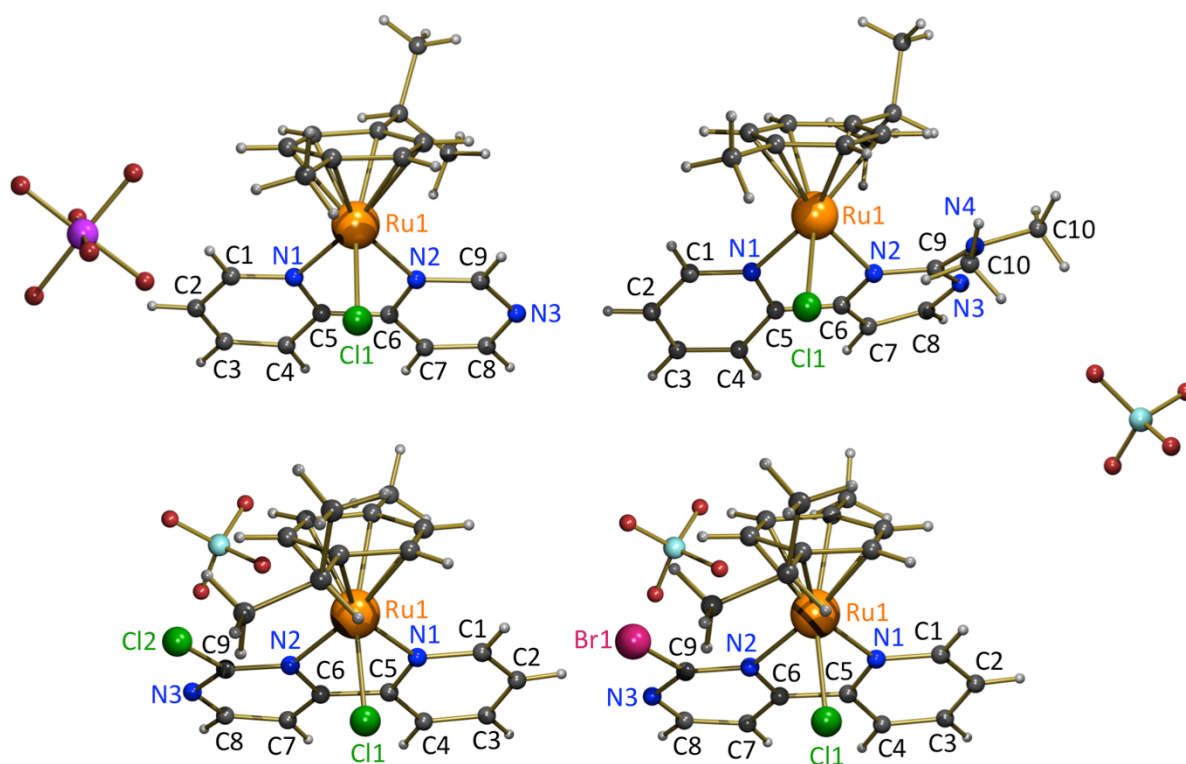
	Z	R	L	Y	Ausbeute
$[\text{CymolRu(Cl)}d8\text{-L1}]\text{PF}_6$	C	D	<b>d8-L1</b>	$\text{PF}_6$	<b>13%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L1}]\text{PF}_6$	C	H	<b>L1</b>	$\text{PF}_6$	<b>88%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L2}]\text{PF}_6$	N	H	<b>L2</b>	$\text{PF}_6$	<b>30%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L3}]\text{PF}_6$	N	$\text{NH}_2$	<b>L3</b>	$\text{PF}_6$	<b>63%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L4}]\text{BF}_4$	N	NHMe	<b>L4</b>	$\text{BF}_4$	<b>69%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L5}]\text{PF}_6$	N	$\text{NMe}_2$	<b>L5</b>	$\text{PF}_6$	<b>92%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L5}]\text{BF}_4$	N	$\text{NMe}_2$	<b>L5</b>	$\text{BF}_4$	<b>95%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L5}]\text{BPh}_4$	N	$\text{NMe}_2$	<b>L5</b>	$\text{BPh}_4$	<b>91%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L5}]\text{BArF}_4$	N	$\text{NMe}_2$	<b>L5</b>	$\text{BArF}_4$	<b>93%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L10}]\text{BF}_4$	N	OH	<b>L10</b>	$\text{BF}_4$	<b>87%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L11}]\text{BF}_4$	N	Cl	<b>L11</b>	$\text{BF}_4$	<b>45%</b>
$[\text{CymolRu(Cl)L12}]\text{BF}_4$	N	Br	<b>L12</b>	$\text{BF}_4$	Isomerengemisch

**Schema 3.17: Eintopfsynthese zur Darstellung der Ru(II)-Komplexe.**

Zuerst wurden die Liganden **L1–5** und **L10–12** komplexiert. Viele der so dargestellten Komplexe lassen sich in Ausbeuten von ca. 90% darstellen. Eine Ausnahme ist der Komplex  $[\text{CymolRu(Cl)}d8\text{-L1}]\text{PF}_6$  der mit nur 13% Ausbeute eine deutlich geringere Ausbeute im Vergleich zu  $[\text{CymolRu(Cl)L1}]\text{PF}_6$  (88%) zeigt. Möglicherweise sind die Ausbeuteverluste durch nicht vollständige Kristallisation bedingt. Die Rutheniumkomplexe sind sehr gut in Dichlormethan, Acetonitril, DMSO und Wasser löslich, jedoch nur schlecht in unpolaren organischen Lösungsmitteln. So konnten röntgenstrukturtaugliche Einkristalle durch



Diffusion von Diethylether in eine Lösung des entsprechenden Komplexes in Dichlormethan gewonnen werden (Abb. 3.11).



**Abb. 3.11:** Strukturen von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$  (oben links),  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (oben rechts),  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$  (unten links) und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]\text{BF}_4$  (unten rechts) im Festkörper.

Die Komplexe liegen als Salze mit 18 VE-Kationen und  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{BF}_4^-$  als Gegenionen vor. Die Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]\text{BF}_4$  kristallisieren jeweils in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$ , der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$  in der orthorhombischen Raumgruppe  $\text{P2}_12_12_1$ . Die Liganden binden über die chelatisierenden Stickstoffatome N1 und N2 an das Rutheniumzentrum. Der Ligand *p*-Cymol ist wie erwartet  $\eta^6$ -koordiniert. Die Isopropylgruppe kann sich sowohl auf die Seite des Chloridoliganden ( $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]\text{BF}_4$ ) als auch auf die gegenüberliegende Seite ( $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ ) anordnen. Eine parallele Anordnung der *para*-Substituenten des Cymols zum *N,N'*-Chelatliganden wird nicht beobachtet, vermutlich aus sterischen Gründen. Auffällig ist, dass die Pyrimidinyluntereinheit in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  stark gekrümmt vorliegt, was durch den sterischen

Anspruch der NMe<sub>2</sub>-Gruppe und der daraus resultierenden Abstoßung mit dem *p*-Cymol zu erklären ist. Charakteristische Bindungslängen und -winkel, sowie Torsionswinkel sind in Tabelle 3.4 zusammengefasst.

**Tabelle 3.4: Wichtige Röntgenstrukturparameter der Komplexe [CymolRu(CI)L2]PF<sub>6</sub>, [CymolRu(CI)L3]PF<sub>6</sub>, [CymolRu(CI)L5]BF<sub>4</sub>, [CymolRu(CI)L11]BF<sub>4</sub> und [CymolRu(CI)L12]BF<sub>4</sub>.**

	[CymolRu- (CI)L2]PF <sub>6</sub>	[CymolRu- (CI)L3]PF <sub>6</sub> <sup>[b]</sup>	[CymolRu- (CI)L5]BF <sub>4</sub>	[CymolRu- (CI)L11]BF <sub>4</sub>	[CymolRu- (CI)L12]BF <sub>4</sub>
Bindungslängen / [Å]					
Ru1-N1	2.090(3)	2.0819(19)	2.081(2)	2.102(4)	2.096(5)
Ru1-N2	2.080(3)	2.1199(17)	2.154(2)	2.152(3)	2.158(4)
Ru1-Cymol <sup>[a]</sup>	1.6888(18)	1.6888(9)	1.6895(13)	1.694(2)	1.6939(4)
Ru1-Cl1	2.3982(9)	2.3954(5)	2.4051(7)	2.3914(11)	2.4459(10)
Bindungswinkel / °					
N1-Ru1-N2	76.70(12)	76.55(7)	77.35(9)	76.73(14)	76.76(16)
N1-Ru1-Cl1	86.91(9)	87.61(5)	82.13(7)	84.87(11)	83.90(12)
N2-Ru1-Cl1	83.90(9)	85.50(5)	89.57(6)	85.73(10)	85.06(11)
Torsionswinkel / °					
N1-C5-C6-N2	0.6(6)	0.7(3)	12.90(4)	5.6(6)	4.6(7)

[a] Abstand zwischen Ru1 und dem Zentroid des *p*-Cymols; [b] Diese Strukturdaten wurden in Vorarbeiten erhalten und bereits veröffentlicht.<sup>[158,160e]</sup>

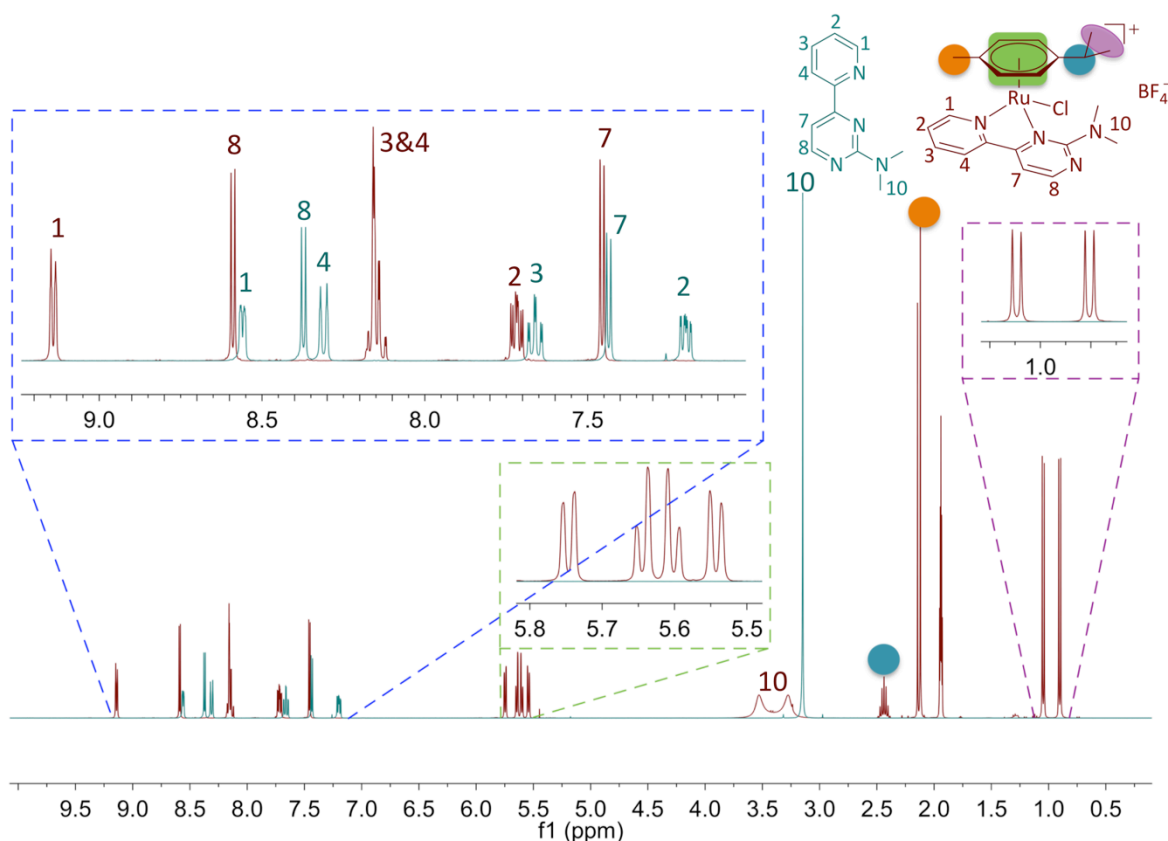
Der Bindungsabstand Ru1-N1 (Pyridin) schwankt in allen Fällen nur schwach um 2.09 Å. Dagegen zeigt sich im Bindungsabstand Ru1-N2 (Pyrimidin) deutlich der sterische und elektronische Einfluss dieses Fragments. So ist der Abstand zwischen Ru1-N2 in [CymolRu(CI)L2]PF<sub>6</sub> mit 2.08 Å etwa gleich lang wie der Ru1-N1-Abstand. Bereits das Einführen einer Aminogruppe in [CymolRu(CI)L3]PF<sub>6</sub> vergrößert diesen Abstand auf 2.12 Å, der *N,N*-Dimethylaminosubstituent in [CymolRu(CI)L5]BF<sub>4</sub> verursacht nochmals eine deutliche Verlängerung der Ru1-N2 Bindung auf 2.15 Å. Vergleichbare Bindungslängen werden in den Komplexen [CymolRu(CI)L11]BF<sub>4</sub> und [CymolRu(CI)L12]BF<sub>4</sub> beobachtet, hier

nicht aus sterischen Gründen, sondern wegen der elektronenziehenden Substituenten Chlor bzw. Brom.

Der Abstand zwischen Ru1 und dem Zentroid des  $\eta^6$ -Arylliganden beträgt in allen Strukturen ca. 1.69 Å, der Ru1-Cl1-Abstand liegt im Bereich von 2.39–2.44 Å. Die Qualität der Röntgenstrukturanalyse von **[CymolRu(Cl)L12]BF<sub>4</sub>** ist aufgrund der entstandenen Isomerenmischung, die im Laufe des Kapitels näher beschrieben wird, begrenzt und somit sind die Kristallstrukturparameter nicht ganz eindeutig. Dies könnte den deutlich längeren Bindungsabstand von Ru1-Cl1 in **[CymolRu(Cl)L12]BF<sub>4</sub>** erklären.

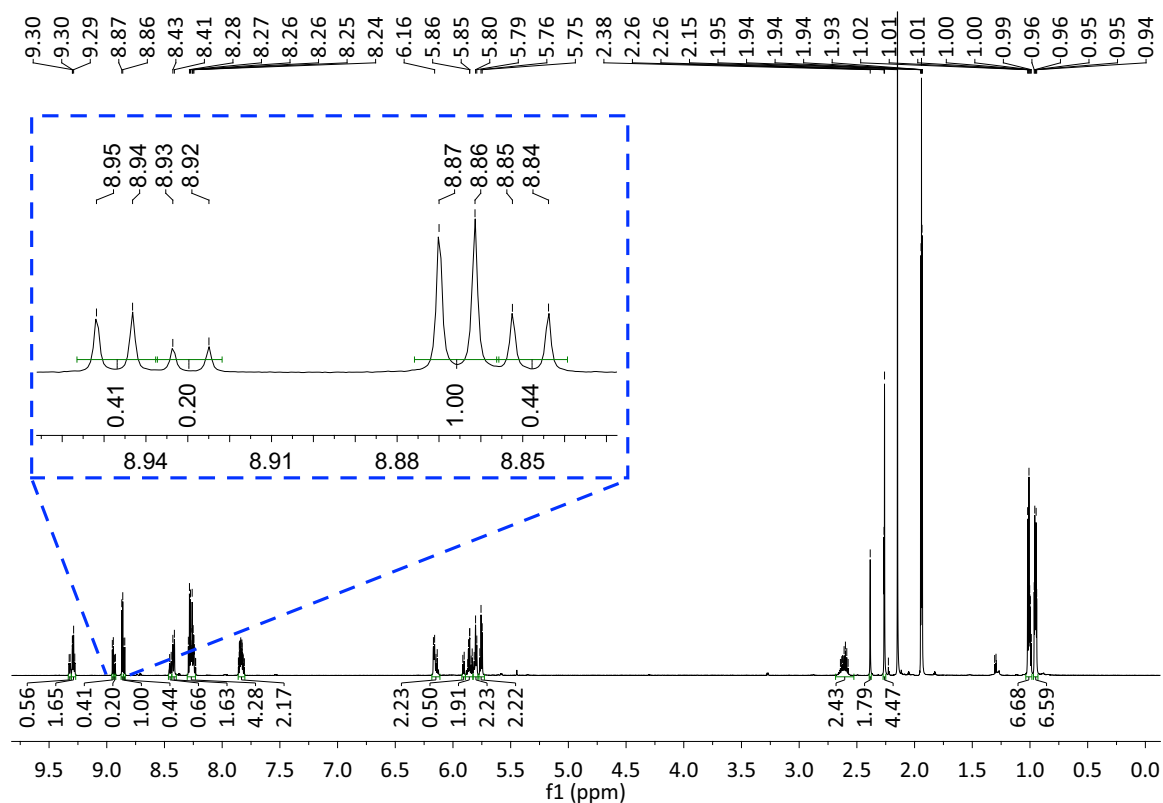
Der Bindungswinkel zwischen N1-Ru1-N2 beträgt zwischen 76.55° und 77.35°. Die unterschiedlichen Substituenten in 2-Position des Pyrimidinrings beeinflussen somit diesen Bindungswinkel nur geringfügig. Deutlich wirken sich die Substituenten in 2-Position des Pyrimidinrings dagegen auf den Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 aus. Während die beiden aromatischen Untereinheiten in **[CymolRu(Cl)L2]PF<sub>6</sub>** und **[CymolRu(Cl)L3]PF<sub>6</sub>** fast co-planar (0.6(6)° und 0.7(3)°) zueinander vorliegen, ist eine deutliche Torsion der aromatischen Einheiten in den Komplexen **[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>**, **[CymolRu(Cl)L11]BF<sub>4</sub>** und **[CymolRu(Cl)L12]BF<sub>4</sub>** zu beobachten. Die Halogenide weisen einen Torsionswinkel von 4.6–5.6° auf. Ein sehr großer Torsionswinkel ist in **[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>** (12.90°) zu finden ist.

In allen Komplexen mit Ausnahme von **[CymolRu(Cl)L1]PF<sub>6</sub>** ist das Rutheniumzentrum ein Chiralitätszentrum. Dies führt zu einer diastereotopen Aufspaltung mehrerer Protonensignale in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Komplexe (Abb. 3.12, **[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>**). Die beiden Methylgruppen der *iso*-Propylgruppe des *p*-Cymols spalten in zwei Dubletts auf und finden sich bei einer chemischen Verschiebung von ca. 1.0 ppm. Das Septett des dazugehörigen Protons befindet sich bei ca. 2.5 ppm. Die Methylgruppe in *para*-Position besitzt eine chemische Verschiebung von 2.2 ppm. Die vier aromatischen, ebenfalls diastereotopen, Protonen des Cymols erscheinen bei chemischen Verschiebungen im Bereich zwischen 5.5 und 5.8 ppm. Durch die Koordination des Liganden **L5** (in grün gezeigt) an das elektronenziehende Metallion erfahren die Protonen eine Tieffeldverschiebung. Die Protonen der *N,N*-Dimethylaminofunktion (10) ergeben im freien Liganden ein scharfes Singulett bei 3.1 ppm. Im Komplex sind die beiden Methylgruppen nicht mehr magnetisch äquivalent und spalten in zwei breite Singuletts auf. Grund hierfür ist die wegen der  $\pi$ -Wechselwirkung der NMe<sub>2</sub>-Gruppe mit dem Pyrimidinring eingeschränkte Rotation.



**Abb. 3.12:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **L5** (grün) in  $\text{CDCl}_3$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (rot) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

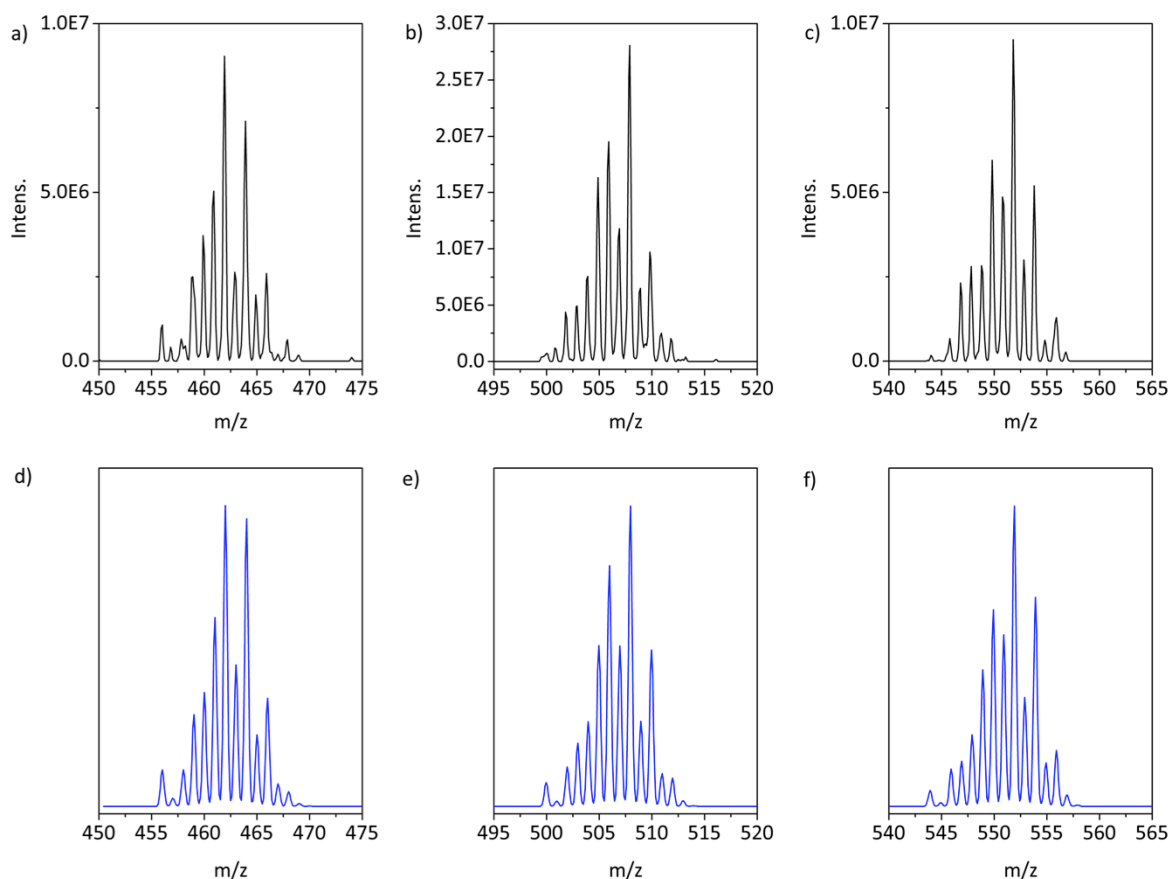
Die Darstellung des Komplexes  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]\text{BF}_4$  mit dem Bromosubstituenten im Liganden **L12** wurde ebenfalls gemäß Schema 3.17 durchgeführt. Nach Aufarbeitung wurde das in Abb. 3.13 gezeigte  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum erhalten. In dem Spektrum lassen sich insgesamt vier unterschiedliche Verbindungen identifizieren, bei denen es sich aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebungen um strukturell sehr ähnliche Verbindungen handeln muss (vgl. Abb. 3.12). Aus der Integration ergibt sich eine prozentuale Verteilung von ca. 50%:20%:20%:10%. Dieses Verhältnis blieb auch nach längerer Temperaturerhöhung auf bis zu 80 °C konstant. Dies belegt, dass die entstanden Komplexe nach der Aufarbeitung stabil sind und nicht ineinander überführt werden können. Folglich entstehen die unterschiedlichen Verbindungen während der Komplexbildungsreaktion.



**Abb. 3.13:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]\text{BF}_4$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Das Gemisch wurde nachfolgend massenspektrometrisch untersucht. Zunächst wurden drei, sich in der Masse unterscheidende, Rutheniumverbindungen in der ESI-MS Ionenfalle isoliert (Abb. 3.14). Das typische Isotopenmuster der sieben signifikanten, stabilen Isotope des Rutheniums ( $^{96}\text{Ru}$  5.54%,  $^{98}\text{Ru}$  1.87%,  $^{99}\text{Ru}$  12.76%,  $^{100}\text{Ru}$  12.60%,  $^{101}\text{Ru}$  17.06%,  $^{102}\text{Ru}$  31.55% und  $^{104}\text{Ru}$  18.62%)<sup>[180]</sup> bestätigt die im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vermuteten Koordinationsverbindungen. Bei den nachfolgenden Beschreibungen wird die Masse des mit 31.55% am häufigsten vorkommenden Isotops  $^{102}\text{Ru}$  stellvertretend für alle vorkommenden Isotope genannt und ausgewertet.

Das Isotopenmuster des Signals mit einem Massenverhältnis von  $m/z = 463$  (a) zeigt sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation von  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl})]^+$  (d). Diese Simulation würde dem Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  entsprechen. Dieser Befund ist durch eine Substitution des Bromosubstituenten im Liganden **L12** durch ein Chloridion zu erklären, welches ausschließlich aus der Rutheniumvorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**) stammen kann.



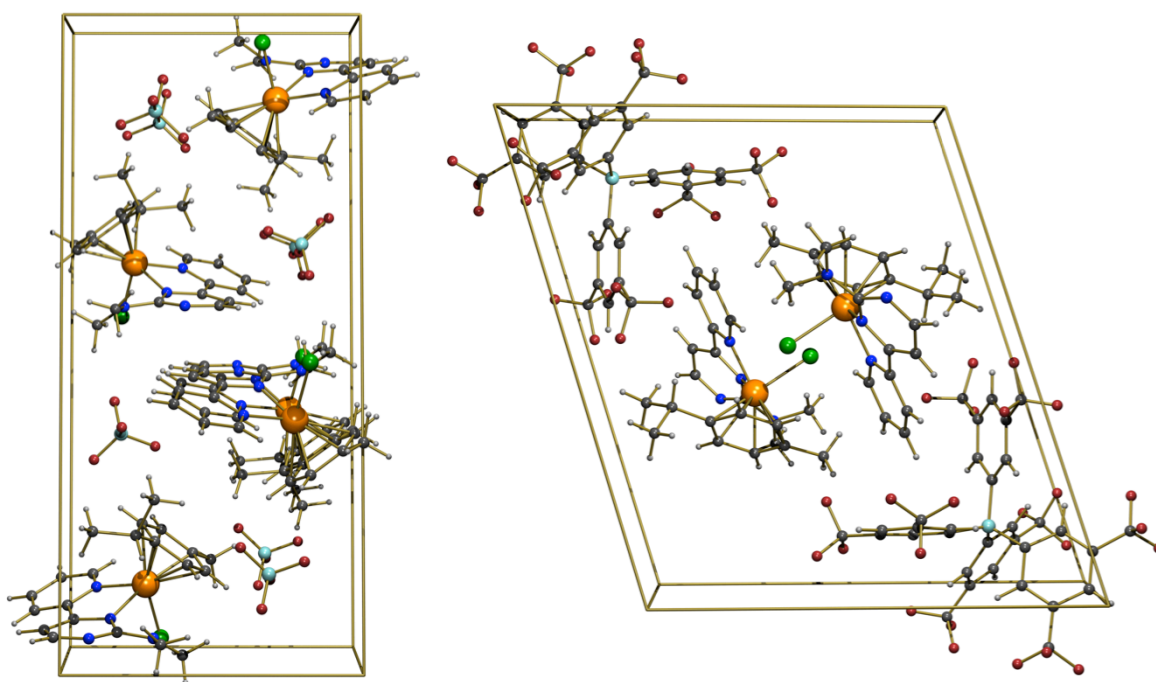
**Abb. 3.14:** Ausschnitte aus dem ESI-MS-Spektrum von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{RuL12}]^+$  und dessen Substitutionsisomeren a)–c); Simulationen: d)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Cl})]^+$ , e)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Br})]^+$ , f)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Br})]^+$ .

Die Simulation des erwarteten Produkts  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Br})]^+$  (e) und das Signal mit einem Verhältnis von  $m/z = 509$  (b) stimmen ebenfalls sehr gut überein. Dieses Signal weist die höchste Intensität im Spektrum auf. Es lässt sich jedoch hier vorwegnehmen, dass sich hinter der Verbindung  $m/z = 509$  zwei Konstitutionsisomere verbergen, die im Kapitel 3.3.2 näher beschrieben werden. Ein weiteres Signal bei einem Verhältnis von  $m/z = 552$  (c) lässt sich durch die Simulation von  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuBr}(\text{N}_3\text{C}_9\text{H}_6\text{Br})]^+$  (f) sehr gut beschreiben. Dies entspricht der Koordination von **L12** an das Ruthenium(II)zentrum unter gleichzeitigem Austausch des Chloridanions durch ein Bromidion.

Der Grund für dieses Verhalten liegt in den Einzelschritten, die während der Komplexsynthese ablaufen. Dabei wird zunächst die dimere Rutheniumvorstufe **19** aufgebrochen und ein Chloridion aus der inneren Koordinationssphäre des Rutheniums verdrängt. Dieses Chloridanion ist nucleophil und somit in der Lage den Bromosubstituenten an der 2-Position

der Pyrimidinyleinheit von **L12** nucleophil zu substituieren. Das so freigesetzte Bromidanion kann wiederum an das Rutheniumzentrum koordinieren. Ein intermolekularer Reaktionspfad ist wahrscheinlich. Hierfür spricht, dass nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung (Abtrennung des Natriumchlorids und -bromids) das Verhältnis der Komplexe auch bei Temperaturerhöhung sowie nach längerer Zeit in Lösung konstant bleibt.

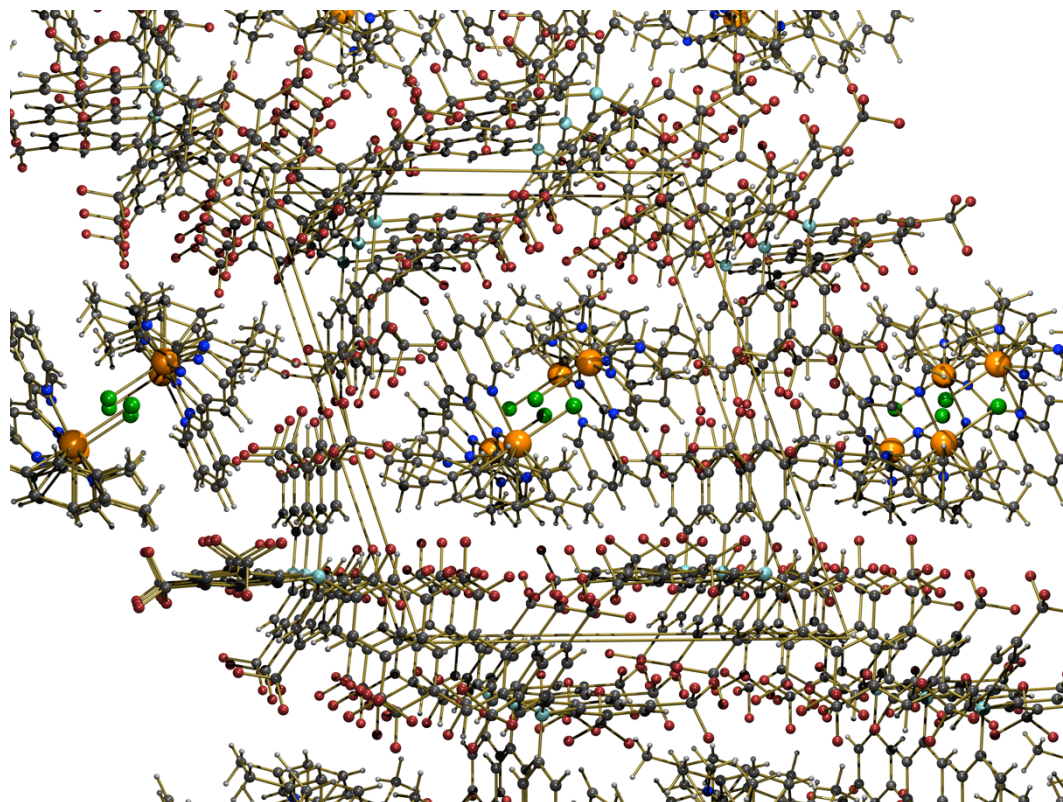
Die Gegenionen der in Schema 3.17 dargestellten Komplexe haben einen Einfluss auf deren Kristallisationseigenschaften und Löslichkeit. Vorteilhaft ist, dass die Komplexe luft- und feuchtigkeitsstabil sind. Sie können somit über einen sehr langen Zeitraum gelagert werden, ohne dass eine Zersetzung beobachtet wird. In Abb. 3.15 sind Röntgenstrukturen von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  mit den Gegenionen  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{BARF}_4^-$  dargestellt.



**Abb. 3.15:** Strukturen von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  mit den Gegenionen  $\text{BF}_4^-$  (links) und  $\text{BARF}_4^-$  (rechts) im Festkörper.

Der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Kationen ordnen sich parallel in einer Raumrichtung an (in der Abb. nach vorne/hinten), während sie sich in einer weiteren Raumrichtung so anordnen, dass sich die Liganden über  $\pi$ -Wechselwirkungen stapeln (in Abb. nach oben/unten). Die Anionen füllen die dabei auftretenden Lücken.

Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BArF}_4$  hingegen kristallisiert in der triclinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Die Kationen ordnen sich so an, dass ihre Chloridoliganden zueinander zeigen. Die Gegenionen umschließen hierbei zwei kationische Metallzentren. In der räumlichen Struktur von Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BArF}_4$  besetzen die Gegenionen die Ecken der Einheitszelle und spannen einen Winkel von nahezu  $120^\circ$  auf (Abb. 3.16). In diesen Lücken befinden sich kationische Zentren und bilden röhrenähnliche, dreidimensionale Netzwerke aus.



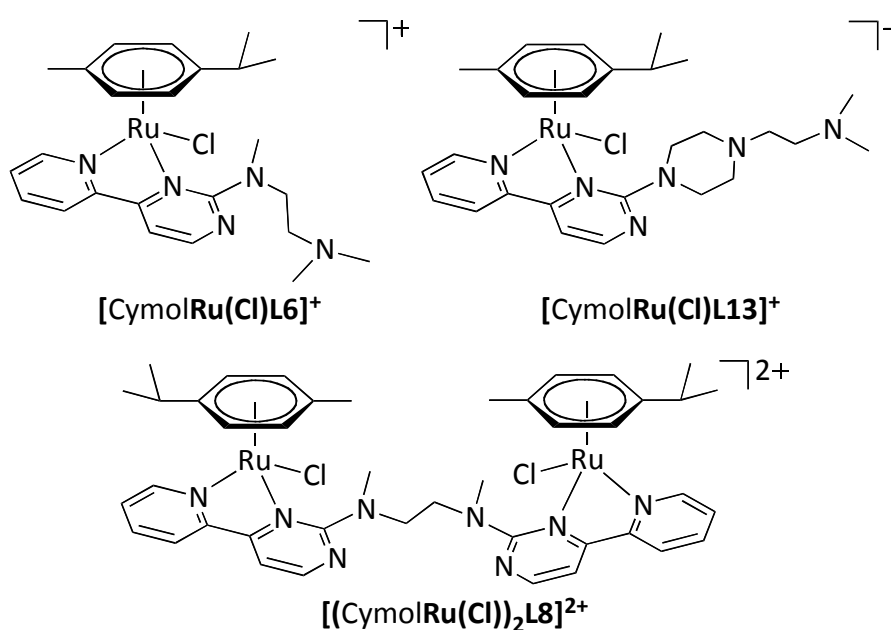
**Abb. 3.16: Röhrenähnliche Anordnung in der Festkörperstruktur von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BArF}_4$ .**

Entsprechend der in Schema 3.17 vorgestellten Reaktionsführung wurden nun die entsprechenden zyklisch und aliphatisch substituierten, stickstoffhaltigen Liganden **L6–L8** und **L13–15** umgesetzt. Bei diesen Reaktionen wurde jedoch kein oder nur geringer Umsatz beobachtet. Reinigungsversuche durch Kristallisation ergab zum Teil Reduktion von Ruthenium(II) zu schwarzem Ruthenium(0). Die Erhöhung der Reaktionszeit von 24 auf 72 h sowie Variationen der Lösungsmittelmenge verhalfen bei diesen Reaktionen nicht zum Erfolg. Die Komplexierung ist vermutlich aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden



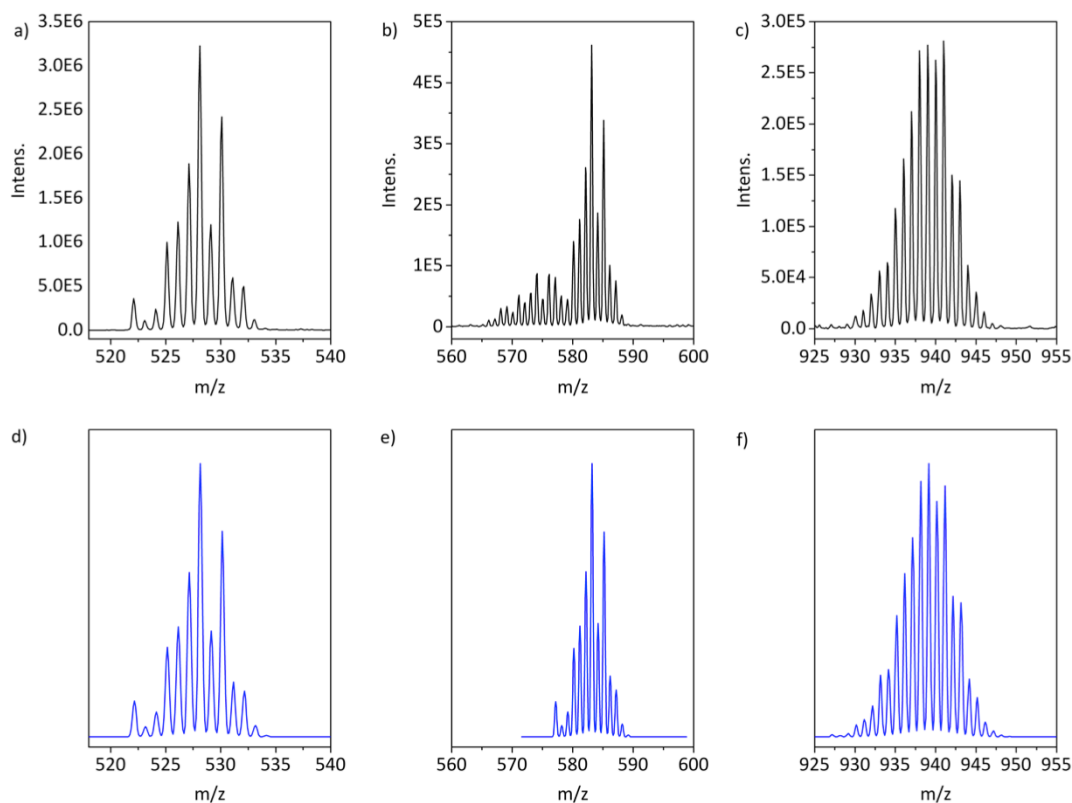
erschwert. Des Weiteren ist eine geringere Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln zu beobachten.

Die Liganden **L6**, **L7**, **L8**, **L13**, **L14** und **L15** wurden in der Komplexierungsreaktion mit der Rutheniumvorstufe **19** umgesetzt (siehe Kapitel 3.2.5, Schema 3.15). Die Reaktionen lieferten Produktgemische aus mehreren Koordinationsverbindungen und zum Teil sehr geringe Umsetzungen. Massenspektrometrische Untersuchungen lassen jedoch auf die geringfügige Bildung der gewünschten Komplexe schließen. Einige durch MS detektierte Verbindungen sind in Abb. 3.17 gezeigt.



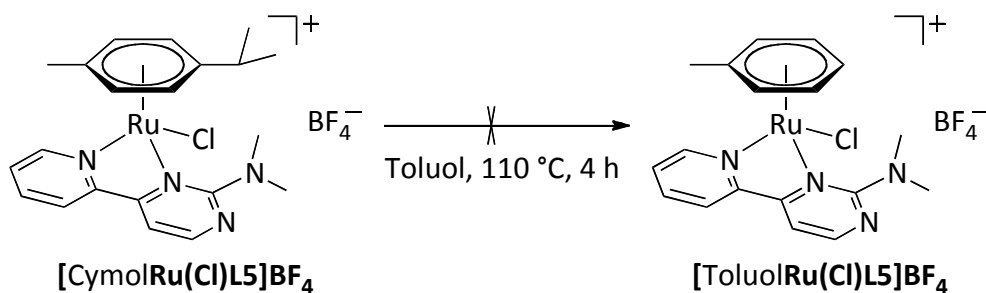
**Abb. 3.17:** In der Gasphase gefundene Komplexe [CymolRu(Cl)L6]<sup>+</sup>, [CymolRu(Cl)L13]<sup>+</sup> und [(CymolRu(Cl))<sub>2</sub>L8]<sup>2+</sup>.

In Abb. 3.18 sind Ausschnitte der jeweiligen Massenspektren gezeigt (a–c). Die Simulationen (d–f) der Isotopenmuster und Massen der Komplexe stimmen mit den Massenspektren sehr gut überein. Mehrere Rutheniumspezies wurden in den jeweiligen Mischungen detektiert. Der zweikernige Komplex [(CymolRu(Cl))<sub>2</sub>L8]<sup>2+</sup> zeigt eine einfach geladene Spezies (c), da die Abstände der einzelnen Signale ganze Masseneinheiten betragen. Eine Simulation, bei der ein Proton weniger vorhanden ist, stimmt mit dem gemessenen Spektrum überein (f). Untersuchungen zur Reaktivität dieser Komplexe in der Gasphase folgen in Kapitel 3.3.2.



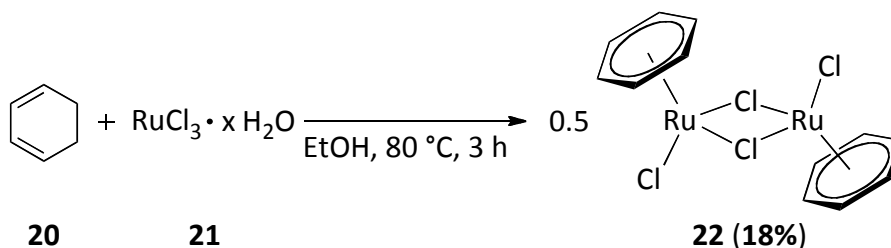
**Abb. 3.18:** Ausschnitte der ESI-MS-Spektren von a)  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L6}]^+$ , b)  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L13}]^+$  und c)  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}$ ; Simulation von d)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_5)]^+$ , e)  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{14})\text{RuCl}(\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_6)]^+$  und f)  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ .

Nachdem die Liganden sowie die Gegenionen der äußeren Koordinationsphäre erfolgreich variiert werden konnten, sollte nun eine Substitution des  $\eta^6$ -koordinierenden Arylliganden durchgeführt werden. Die Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  wurde in siedendem Toluol für 4 h erhitzt. Dabei konnte kein Austausch des Aromaten beobachtet werden (Schema 3.18). Dies spricht für die hohe Stabilität der Komplexe.



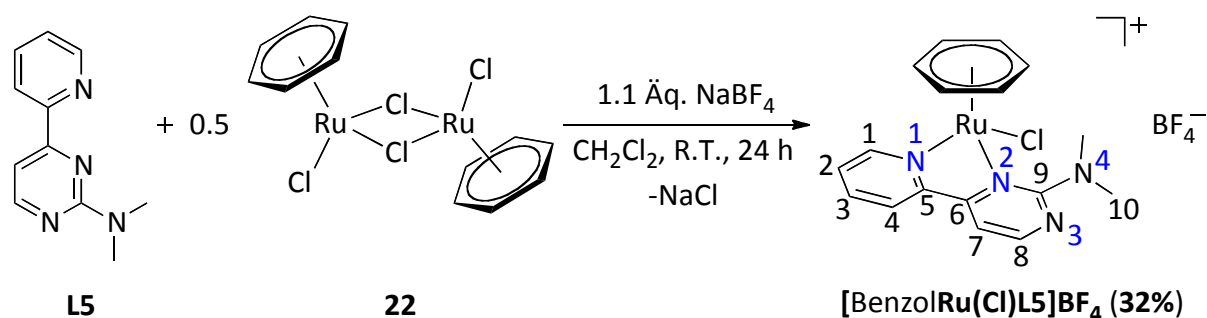
**Schema 3.18: Versuch zur Substitution des  $\eta^6$ -gebunden Liganden.**

Die Einführung des  $\eta^6$ -koordinierenden Arylliganden ausgehend von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**21**) und den entsprechenden Dienverbindungen ist literaturbekannt.<sup>[161]</sup> Durch Umsetzung von  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**21**) mit Cyclohexa-1,3-dien (**20**) in trockenem und entgastem Ethanol konnte die Koordination von Benzol erreicht werden (Schema 3.19). Die Edukte wurden dafür unter einer Stickstoffatmosphäre vorgelegt und für 3 h auf 80 °C erhitzt. Dabei fiel aus der schwarzen Suspension das Produkt  $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{RuCl}_2]_2$  (**22**) als orangefarbener Feststoff aus.



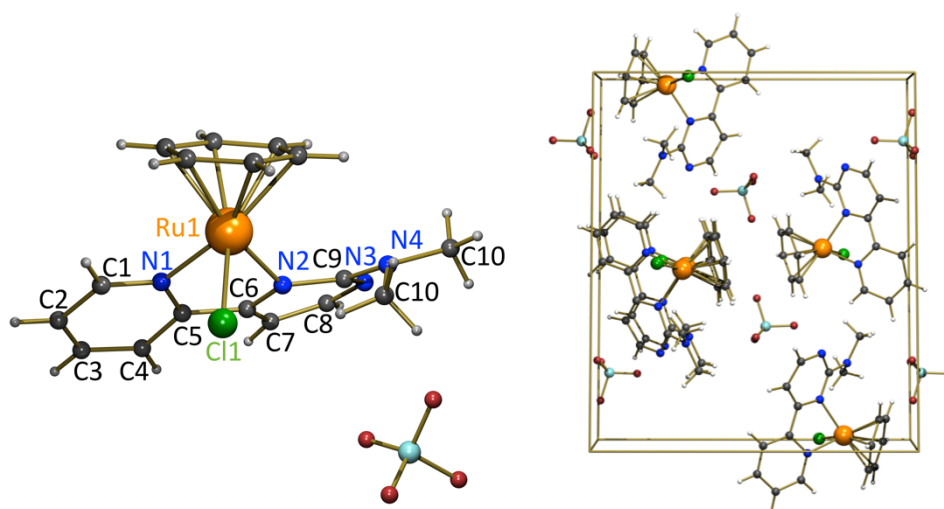
**Schema 3.19: Darstellung von  $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{RuCl}_2]_2$  (**22**).**

Die dimere Rutheniumvorstufe **22** kann nun entsprechend zu den bisher beschriebenen Reaktionen mit dem Liganden **L5** umgesetzt werden (Schema 3.20).  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  unterscheidet sich ausschließlich durch den sterischen und elektronischen Einfluss des Arylliganden von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ .



**Schema 3.20: Synthese von [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>.**

Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> konnten durch Kristallisation aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether erhalten werden (Abb. 3.19). Die räumliche Anordnung der Liganden entspricht der von [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n. In der Elementarzelle sind die Benzoleinheiten parallel zueinander angeordnet.



**Abb. 3.19: Struktur von [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> im Festkörper.**

In Tabelle 3.5 sind einige wichtige Strukturparameter von [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> zusammengefasst. Der Bindungsabstand Ru1-N1 ist im Vergleich zu den bisher erhaltenen Daten am kürzesten. Im Gegensatz dazu ist der Abstand von Ruthenium zu N2 am größten. Durch den geringeren sterischen Anspruch des Benzolliganden im Vergleich zu *p*-Cymol ist der Abstand vom Ruthenium zum Zentroid mit 1.672(7) Å etwas geringer. Die Bindungswinkel N1-Ru1-N2 und N1-Ru1-Cl1 sind mit der Struktur des Komplexes

[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> nahezu identisch. Der Bindungswinkel N2-Ru1-Cl1 ist um 3° größer, als der größte bislang gefundenen Bindungswinkel. Der Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 ist nahezu identisch mit der entsprechenden *p*-Cymol-Struktur.

**Tabelle 3.5: Übersicht über wichtige strukturelle Parameter von [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>.**

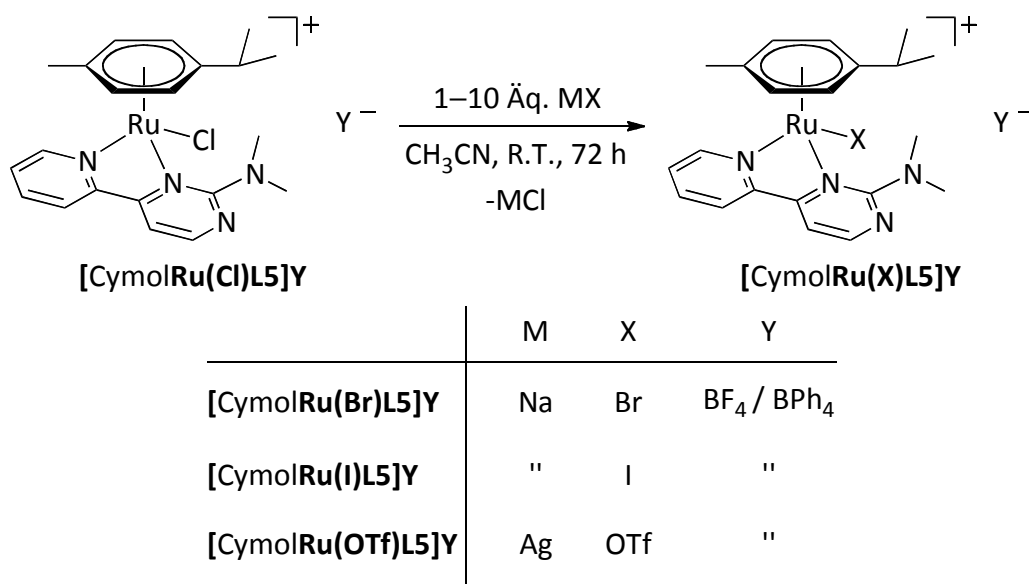
[BenzolRu(Cl)L5]BF <sub>4</sub>	
Bindungslängen / [Å]	
Ru1-N1	2.073(12)
Ru1-N2	2.159(12)
Ru1-Benzol <sup>[a]</sup>	1.672(7)
Ru1-Cl1	2.147(4)
Bindungswinkel / °	
N1-Ru1-N2	76.8(5)
N1-Ru1-Cl1	83.5(3)
N2-Ru1-Cl1	92.6(3)
Torsionswinkel / °	
N1-C5-C6-N2	12.2(19)

[a] Abstand zwischen Ru1 und dem Zentroid des Benzols.

Neben den *N,N'*-Liganden, den schwach koordinierenden Gegenionen und dem η<sup>6</sup>-Arylligand können auch die direkt an das Metallzentrum gebunden Ionen variiert werden. Prinzipiell kann dies ausgehend von der Komplexvorstufe [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**) durch Zugabe der entsprechenden Alkali- oder Silbersalze erfolgen.<sup>[181]</sup> Die Einführung von Sauerstoffnucleophilen wie OTf<sup>-</sup>, MeO<sup>-</sup> und *tert*-BuO<sup>-</sup> war über diese Syntheseroute jedoch nicht erfolgreich. Dabei wurde die Reduktion von Ruthenium(II) zu schwarzem, elementarem Ruthenium beobachtet.

Eine alternative Darstellungsmethode konnte ausgehend von den Verbindungen [CymolRu(Cl)L5]Y erreicht werden. Zu einer Lösung von [CymolRu(Cl)L5]Y in Acetonitril wurden verschiedene Salze gegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 72 h gerührt (Schema 3.21). Für die Einführung der Halogenide Bromid und Iodid wurden

jeweils zehn Äq. NaX (X = Br oder I) eingesetzt. Für Trifluormethansulfonat wurde ein Äq. AgOTf zu einer Lösung von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{Y}$  gegeben. Die Reaktionen verliefen aber nicht quantitativ, sodass eine Reindarstellung der Komplexe nicht möglich war. Sie wurden deshalb nur massenspektrometrisch in der Gasphase untersucht (Kapitel 3.3.2).



**Schema 3.21:** Darstellung der Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{X})\text{L5}]\text{Y}$ .

Beim Einsatz von  $\text{BPh}_4^-$  als Gegenion anstelle von  $\text{BF}_4^-$  konnten von  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L5}]\text{BPh}_4$  wenige röntgenstrukturtaugliche Einkristalle aus der Reaktionsmischung gewonnen werden (Abb. 3.20). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{n}$ . Die räumliche Anordnung in der Elementarzelle ähnelt der von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (siehe Abb. 3.15). Wichtige Parameter der Festkörperstruktur sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Die Abstände Ru1-N1, Ru1-N2 sowie Ru1-Cymol sind nahezu identisch mit der Struktur  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ . Der Abstand Ru1-Br ist um ca. 0.10 Å länger als die Ru1-Cl1-Bindung. Die Bindungswinkel N1-Ru1-N2, N1-Ru1-Br1 und N2-Ru1-Br1 unterscheiden sich um weniger als 1°. Ein Unterschied ist im Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 erkennbar: Bedingt durch den etwas größeren Abstand des Halogenids zum Metallzentrum ist ein geringerer Torsionswinkel (9.8°) im Vergleich zur Struktur  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (12.90°) zu beobachten.

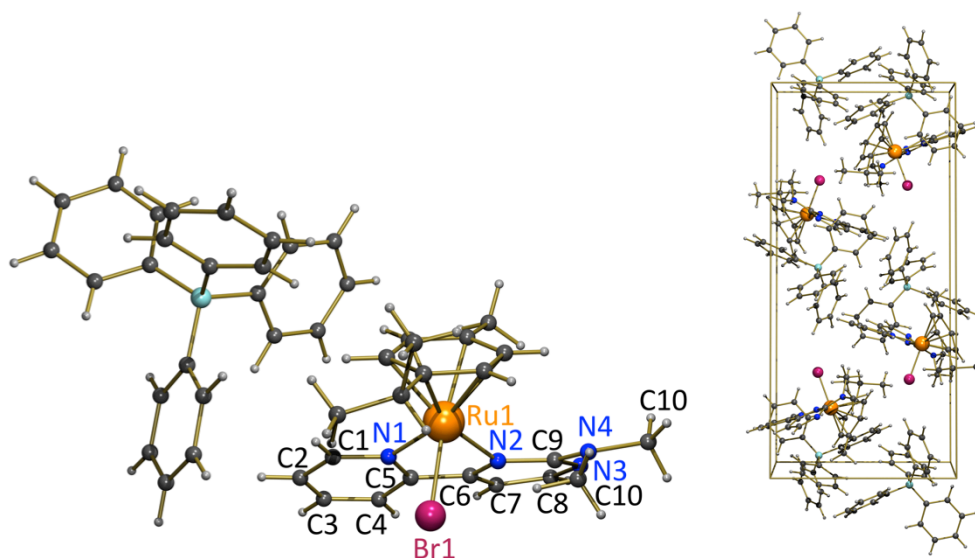


Abb. 3.20: Struktur von  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L5}]\text{BPh}_4$  im Festkörper.

Tabelle 3.6: Wichtige Parameter der Struktur von  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L5}]\text{BPh}_4$  im Festkörper.

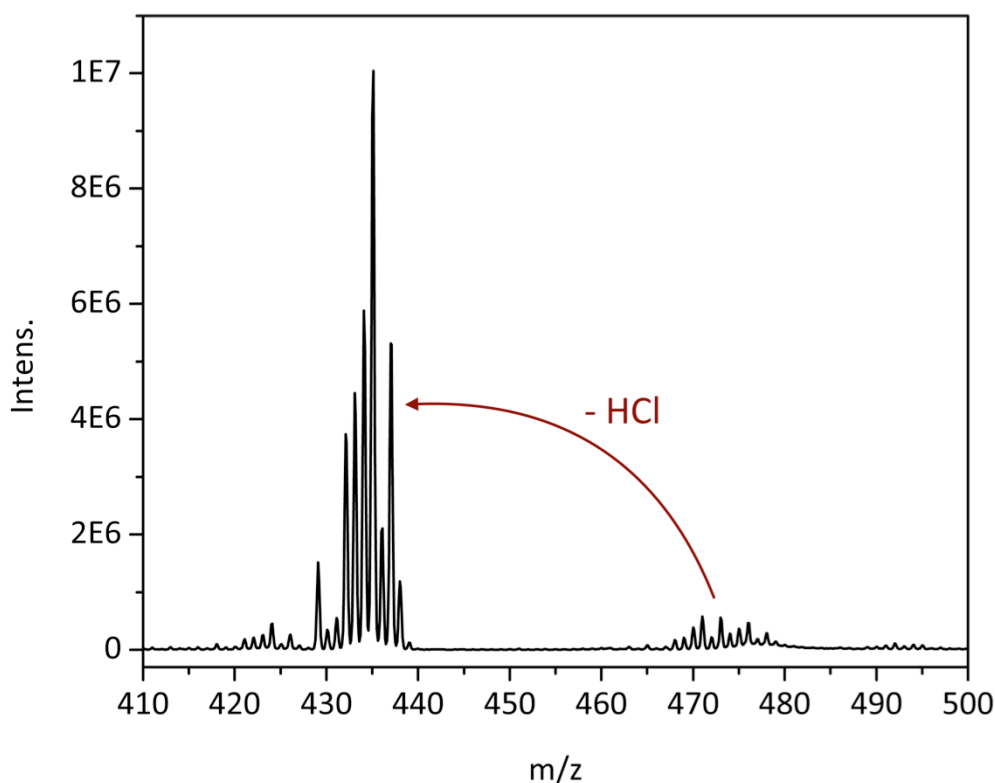
$[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L5}]\text{BPh}_4$	
Bindungslängen / [Å]	
Ru1-N1	2.068(3)
Ru1-N2	2.149(3)
Ru1-Cymol <sup>[a]</sup>	1.6796(2)
Ru1-Br1	2.5063(5)
Bindungswinkel / °	
N1-Ru1-N2	77.79(11)
N1-Ru1-Br1	83.05(8)
N2-Ru1-Br1	90.83(8)
Torsionswinkel / °	
N1-C5-C6-N2	9.8(5)

[a] Abstand zwischen Ru1 und dem Zentroid des *p*-Cymols.

Das Einführen weiterer Sauerstoffnucleophile wie Methanolat oder *tert*-Butanolat war nach der in Schema 3.21 dargestellten Syntheseroute nicht erfolgreich. Auch eine Variation des Lösungsmittels sowie eine Erhöhung der Reaktionstemperatur oder eine Verlängerung

der Reaktionszeiten bis auf 72 h führten nicht zur Produktbildung. Additive wie  $\text{Ag}^+$ -Salze, die eine Chloridabstraktion am Metallzentrum erleichtern und somit den Angriff der Alkoxidbasen an das Metallzentrum begünstigen, blieben ebenso erfolglos. Hierbei wurde die Bildung von elementarem Ruthenium beobachtet.

Durch den Einsatz eines Äq.  $\text{AgOAc}$  und bei einer Reaktionstemperatur von  $60\text{ }^\circ\text{C}$  in Acetonitril wurde nach 18 h das in Abb. 3.21 gezeigte ESI-MS-Spektrum erhalten. Neben dem Mutterionensignal bei  $m/z = 471$  wurden weitere Rutheniumverbindungen beobachtet. Ein sehr intensives Signal ist bei  $m/z = 435$  zu beobachten. Es zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation für  $[[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+ - \text{HCl}]^+$ . Die Abspaltung von  $\text{HCl}$  aus dem Mutterkomplex deutet auf eine rollover-Cyclometallierung hin. Scheinbar wird diese durch die Zugabe des basischen Gegenions Acetat stark begünstigt.



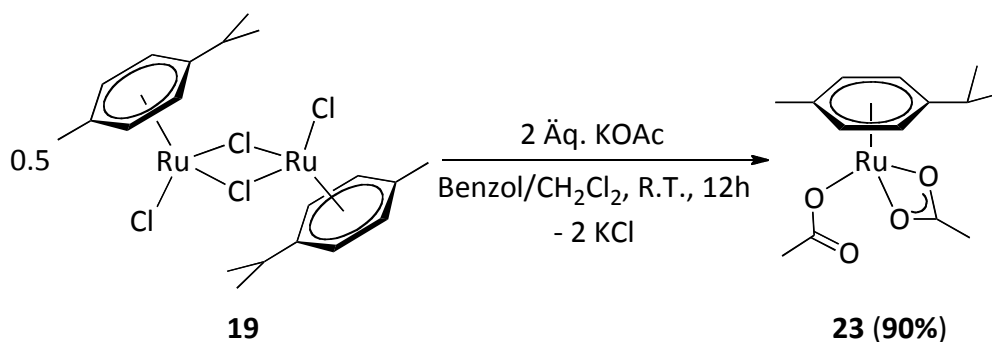
**Abb. 3.21:** HCl-Eliminierung aus dem Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  durch Zugabe von  $\text{AgOAc}$ .

Aufgrund dieses Ergebnisses wurde nun versucht, eine alternative Route zur Einführung von Acetat zu finden. Die Synthese des Acetatkomplexes **23** ausgehend von **19**



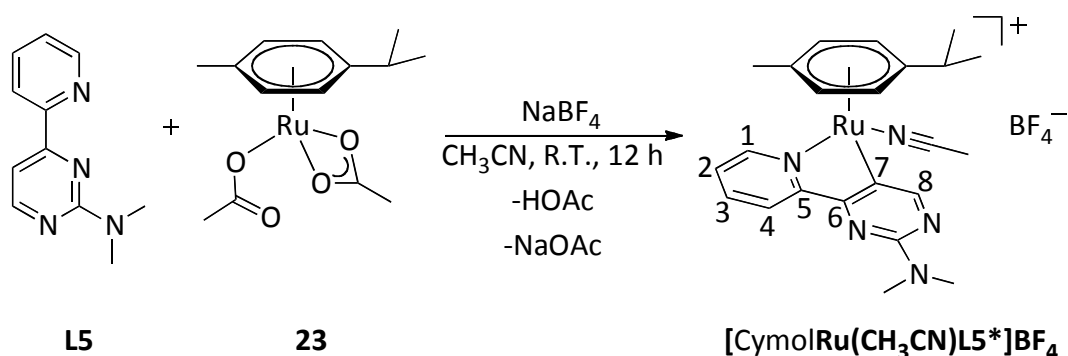
war bereits in der Literatur beschrieben (Schema 3.22).<sup>[181,182]</sup> Die Synthese verläuft in Benzol mit vier Äq. AgOAc und liefert eine Ausbeute von 80% nach 30 min. Die Arbeitsgruppe von Dixneuf postulierte die *in-situ* Bildung von **23** durch die Zugabe von KOAc zu einer Lösung von **19** in dem Lösungsmittel NMP.<sup>[183]</sup> Eine präparative Darstellung wurde von den Autoren jedoch nicht beschrieben.

Die präparative Darstellung von **23** wurde für den Einsatz von KOAc optimiert. Als Lösungsmittel wurden Benzol, Toluol und Dichlormethan getestet. Die besten Ergebnisse wurden in Benzol und Dichlormethan erzielt. Die Umsetzung in Toluol lieferte ein Produktgemisch, wohingegen in Benzol oder Dichlormethan nach 12 h 90% des gewünschten Produkts **23** erhalten wurden.



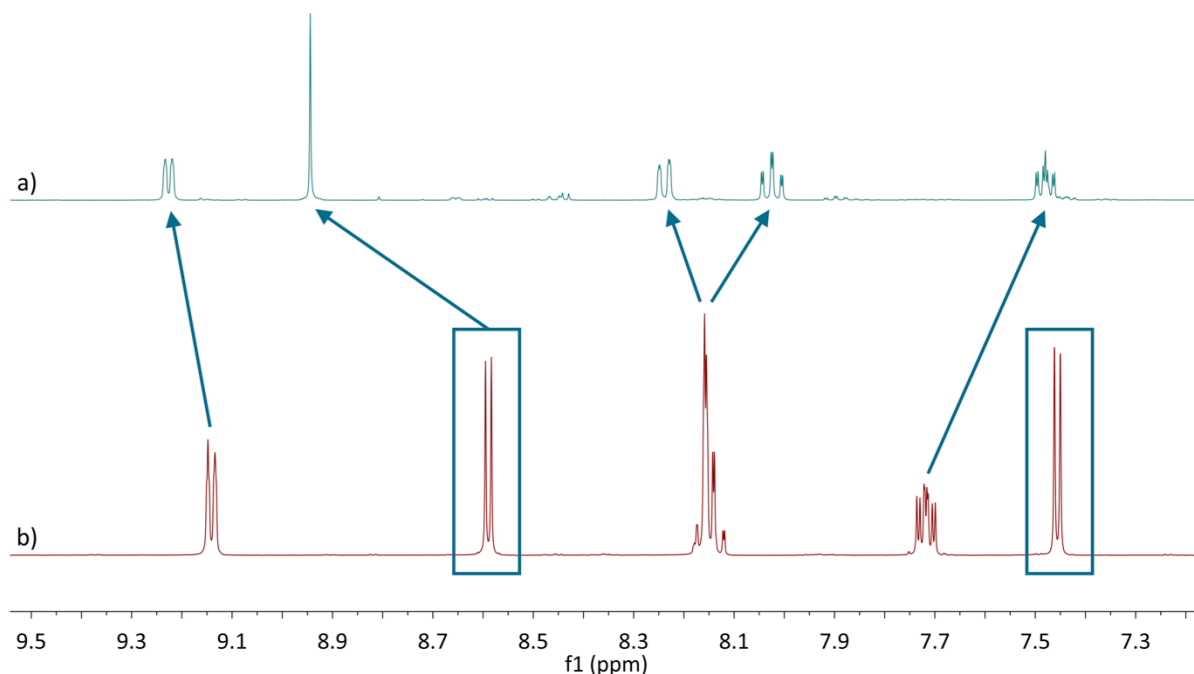
Schema 3.22: Darstellung von  $(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{OAc})_2$  (**23**).

Im Anschluss wurde **23** nun mit dem Ligand **L5** umgesetzt. Entsprechend der üblichen Reaktionsführung zur Darstellung der Rutheniumkomplexe wurde **23** mit einem Äq. **L5** und einem Äq. NaBF<sub>4</sub> bei Raumtemperatur in Acetonitril umgesetzt (Schema 3.23).



Schema 3.23: Darstellung von  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$ .<sup>[158]</sup>

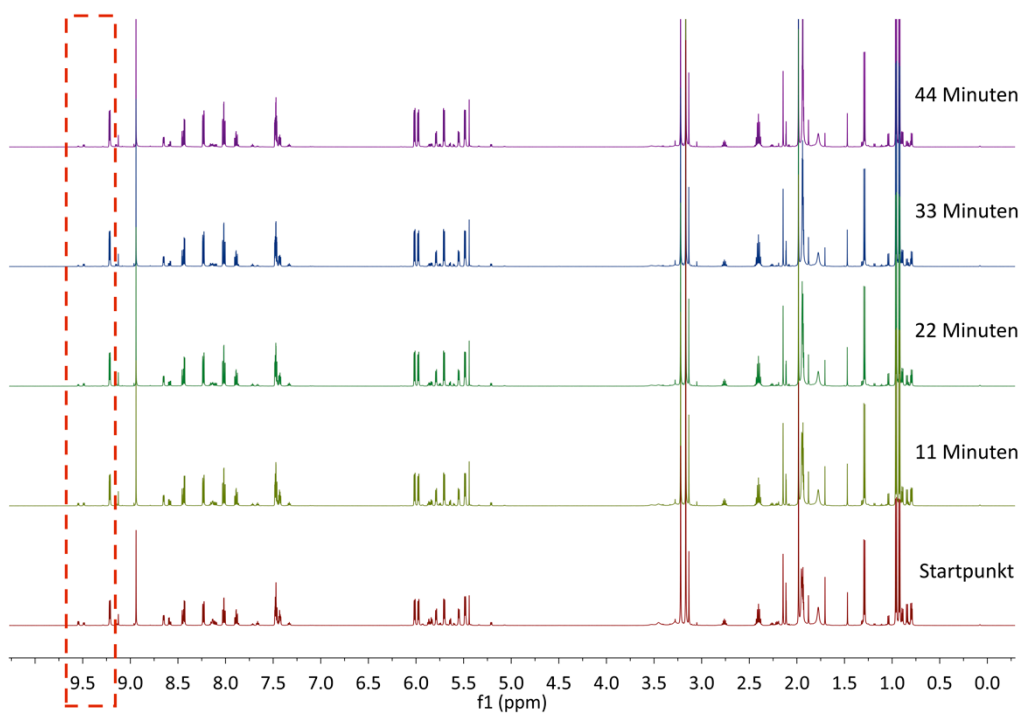
Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung wurde das in Abb. 3.22 dargestellte  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten. Das Spektrum a zeigt den aktivierten Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  aus dem im Vergleich mit  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (b) ein Molekül HCl abgespalten wurde. Das Signal von Proton 1 ist leicht tieffeldverschoben. Anstelle des Dubletts von Proton 8 in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  wird nun ein Singulett bei 8.93 ppm beobachtet. Die zuvor nahezu identischen Verschiebungen der Protonen 3 und 4 sind nun deutlich verschieden. Eine Hochfeldverschiebung erfährt Proton 2. Das Dublett von Proton 7 im Spektrum b (7.45 ppm) ist im Spektrum a nicht mehr zu finden. Dieses Proton wurde durch die HCl Eliminierung abgespalten. Mit dieser Umsetzung konnte erstmals die aktivierte Spezies präparativ dargestellt werden. Dies bestärkt die CH-Aktivierung durch den rollover-Mechanismus. Eine Darstellung von  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  in Dichlormethan oder THF ergab ausschließlich Zersetzung zu Ruthenium(0). Ausschließlich linear koordinierende Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril sind in der Lage den primär entstehenden 16 VE-Komplex zu stabilisieren. Beim Einsatz von Benzonitril trat innerhalb weniger Tage eine Zersetzung des Komplexes in Lösung auf.



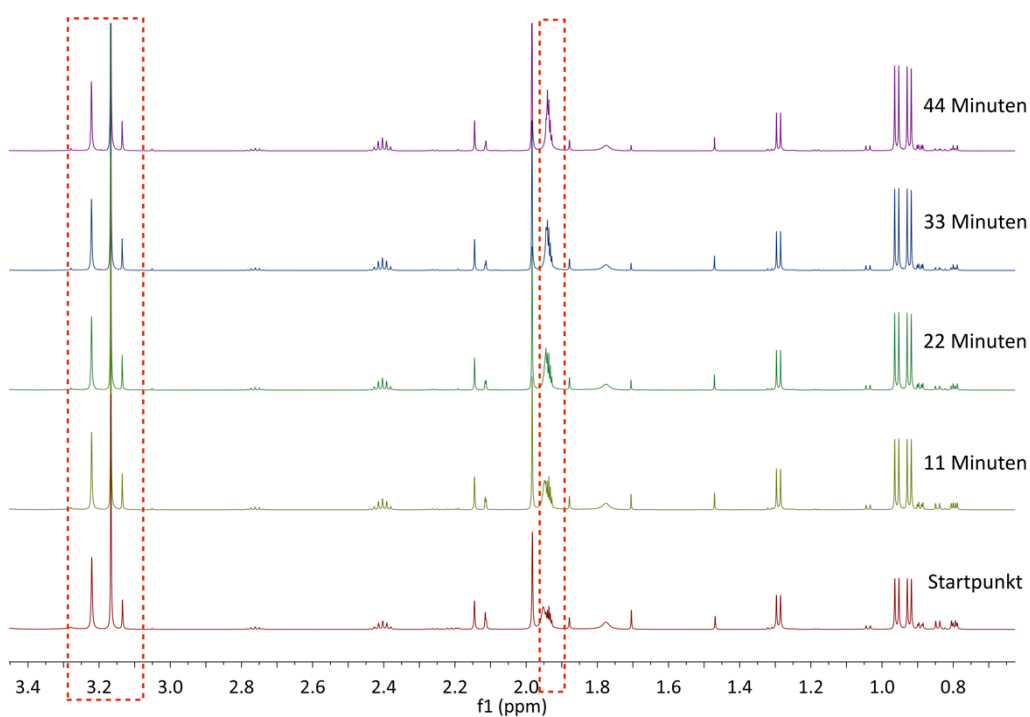
**Abb. 3.22: Vergleich der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des HCl aktivierten Komplexes  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  (a) und des nicht aktivierten  $[\text{CymolRuL5}(\text{Cl})\text{BF}_4]$  (b).<sup>[158]</sup>**

Für die kinetische Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie wurde die Reaktion in deuteriertem Acetonitril durchgeführt. Die Metallvorstufe **23** sowie das Salz  $\text{NaBF}_4$  wurden in wenig Acetonitril suspendiert. Unter Stickstoffatmosphäre wurde der in  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöste Ligand **L5** hinzugegeben und das Gemisch direkt mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.23). Bei der Vorbereitung vergingen nur wenige Minuten. Die Spektren wurden im Abstand von jeweils elf min aufgenommen. Die Bestimmung der Ausbeute wurde über die Integration der Signale bei der chemischen Verschiebung von 9.1–9.5 ermittelt (Abb. a). Die Verhältnisse der anderen Signalsätze stimmen ebenfalls mit den ausgewählten überein.

a)



b)



**Abb. 3.23:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 25 °C): Übersichtspektrum des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zu  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  (a); Ausschnitt und Vergrößerung des Bereichs 0.8–3.4 ppm (b).

Die Reaktion ist sehr schnell und zeigt bereits bei der ersten Messung einen Umsatz von ca. 78% zum gewünschten Produkt. Auffällig ist, dass neben dem erwarteten Produkt  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  zwei weitere Koordinationsverbindungen mit dem Liganden **L5** beobachtet werden konnten. Die Intensität dieser Signale nahm kontinuierlich ab, sodass sie nach 44 min Reaktionszeit nur noch einen Gesamtanteil von weniger als 7% aufwiesen. Denkbar wäre z.B. eine Koordinationsverbindung, bei der Ligand **L5** an das Rutheniumzentrum koordiniert und ein Acetatgegenion noch am Metall gebunden ist. Nicht komplexierter Ligand **L5** konnte im finalen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden. Die *N,N*-Dimethylaminogruppen des Liganden bei 3.1–3.3 ppm sind im aktivierten Komplex chemisch und magnetisch äquivalent (Abb. b). Auch in diesem Bereich sind die Signale von drei Koordinationsverbindungen zu beobachten. Einen interessanten Effekt zeigt das Lösungsmittelsignal bei 1.96 ppm. Eine Linienverbreiterung führt zu einem Signal, bei dem die charakteristische Multiplizität des Septetts nicht mehr zu erkennen ist. Die Koordination des Lösungsmittels an das Rutheniumzentrum könnte diesen Effekt verursachen.

Entsprechende Aktivierungsuntersuchungen in Lösung wurden in deuteriertem Isopropanol durchgeführt. Hier zeigte sich ein ähnliches Verhalten. Der aktivierte Komplex bildete sich jedoch nur zu 85%. Hinweise auf die Bildung einer Rutheniumhydridspezies mit einer negativen chemischen Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte jedoch nicht gefunden werden.<sup>[184]</sup> Auch bei Temperaturerhöhung ergaben sich keinerlei Hinweise auf die Bildung von Rutheniumhydriden.

Die Aktivierung des Liganden **L5** durch den Einsatz von **23** erfolgt in gut koordinierenden polaren Lösungsmitteln bei Raumtemperatur. Die Verwendung der starken Base Butyllithium zur Induktion des rollover-Prozesses führte nicht zur Deprotonierung des Liganden **L5** am Metallzentrum. Dies lässt darauf schließen, dass die Basizität des am Metallzentrum gebundenen Acetats sowie die Aktivierung der C-H-Bindung durch das Metall selbst zur Abspaltung des Protons führen. Die Kombination beider Einzelschritte ist unabdinglich zur Aktivierung des Katalysators.

Durch die basischen Acetationen von Verbindung **23** sollten sich unter Umständen weitere Liganden aktivieren lassen. Der Ligand **L3** mit einer  $\text{NH}_2$ -Gruppe am Pyrimidinring wurde ebenfalls mit **23** bei Raumtemperatur umgesetzt. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte neben den Signalen für den nicht koordinierten Liganden **L3** Resonanzen von Koordinations-

verbindungen, jedoch wurden keine Signale beobachtet, die Rückschlüsse auf eine HCl-Abspaltung geben.

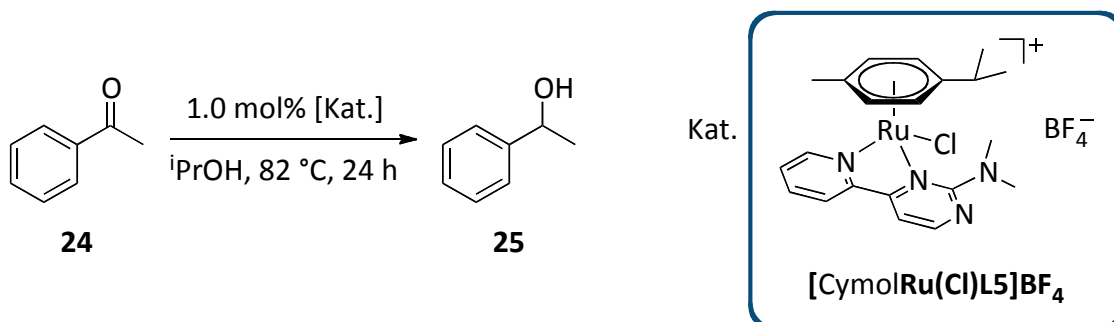
In diesem Kapitel wurden die Variationsmöglichkeiten vorgestellt, die dieses modulare Katalysatorsystem bietet. Unterschiedliche  $N,N'$ -chelatisierende Liganden, die variable elektronische und sterische Einflüsse auf den Komplex ausüben können, wurden erfolgreich an Ruthenium(II)-Vorstufen koordiniert. Die Variation der Gegenionen in der äußeren Koordinationssphäre beeinflusst die Löslichkeit der Komplexe, die somit für jede katalytische Transformation angepasst werden kann. Die  $\eta^6$ -gebundenen Liganden *p*-Cymol und Benzol wurden erfolgreich in die dimere Metallvorstufe eingeführt. In den folgenden Kapiteln werden nun die dargestellten Komplexe auf ihre Aktivität in der basenfreien Transferhydrierung untersucht. Gasphasenuntersuchungen und quantenmechanische Rechnungen sollen Aufschluss über den Einfluss der unterschiedlichen Liganden auf die rollover-Cyclometallierung geben.

### 3.3 Konzeptionelle Untersuchungen zur basenfreien Transferhydrierung und mechanistische Studien

In diesem Kapitel werden sowohl konzeptionelle Untersuchungen zur basenfreien Transferhydrierung, Aktivierungsuntersuchungen in der Gasphase als auch quantenchemische Rechnungen zur Aktivierung und zur Hydridübertragung vorgestellt. Im Anschluss daran werden mechanistische Untersuchungen zur Katalyse beschrieben.

#### 3.3.1 Konzeptionelle Untersuchungen

Die dargestellten Komplexe aus dem vorherigen Kapitel 3.2.6 sollten auf ihre Aktivität in der basenfreien Transferhydrierung hin untersucht werden. Als Testreaktion wurde die Reduktion von Acetophenon (**24**) in Isopropanol gewählt (Schema 3.24). Isopropanol dient bei dieser Reaktion als Lösungsmittel und gleichzeitig als Wasserstoffdonor. In ersten orientierenden Untersuchungen wurde 1.0 mol% des Komplexes  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  eingesetzt. Die Reaktion wurde unter einer Stickstoffatmosphäre mit getrocknetem Isopropanol und destilliertem Acetophenon (**25**) durchgeführt.



**Schema 3.24: Basenfreie Transferhydrierung von Acetophenon (**24**) zu 1-Phenylethanol (**25**).**

Die katalytische Transformation unter basenfreien Bedingungen zeigt die Bildung des Produkts **25**. Die Ausbeuten wurden mittels Gaschromatographie (GC) ermittelt (Tabelle 3.7). Nach einer Stunde Reaktionszeit wurden nur 6% von **25** nachgewiesen (Eintrag 1). Die Ausbeute erhöhte sich kontinuierlich mit längerer Reaktionszeit (Einträge 1–5). Innerhalb

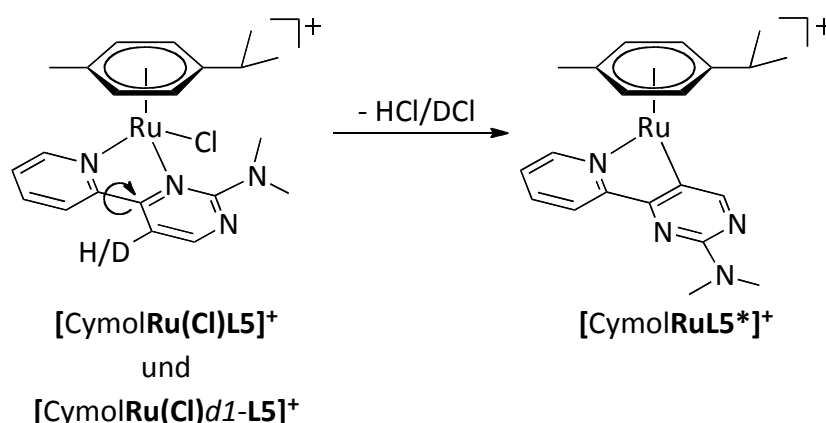
24 h Reaktionszeit bildete sich 63% (Eintrag 5). Neben 1-Phenylethanol (**25**) wurde lediglich nicht umgesetztes Acetophenon (**24**) gaschromatographisch identifiziert.

**Tabelle 3.7: Ausbeute der basenfreien Transferhydrierung.**

#	Reaktions- zeit / h	Ausbeute / %	
		Acetophenon ( <b>24</b> )	1-Phenylethanol ( <b>25</b> )
1	1	94	6
2	2	90	10
3	3	85	15
4	4	81	19
5	24	37	63

**Reaktionsbedingungen:** [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> (10.5 mg, 0.02 mmol), Acetophenon (**24**, 240 mg, 2.00 mmol, 233  $\mu$ L), Isopropanol (26.1 mmol, 2 mL), 82 °C, 24 h, nicht korrigierte GC-Ausbeuten.

Sofern die rollover-Cyclometallierung des Katalysators und die damit verbundene Generierung eines basischen Zentrums zu katalytischer Aktivität führt, sollte die C-H-Bindung in 7-Position des Liganden durch den Katalysator aktiviert werden und eine Abspaltung von HCl erfolgen. In Vorarbeiten von Dr. L. Taghizadeh Ghoochany wurde deshalb diese Position selektiv deuteriert und der Komplex in einem *in-situ* <sup>2</sup>H-NMR-Experiment untersucht (Schema 3.25).<sup>[158,160e]</sup>



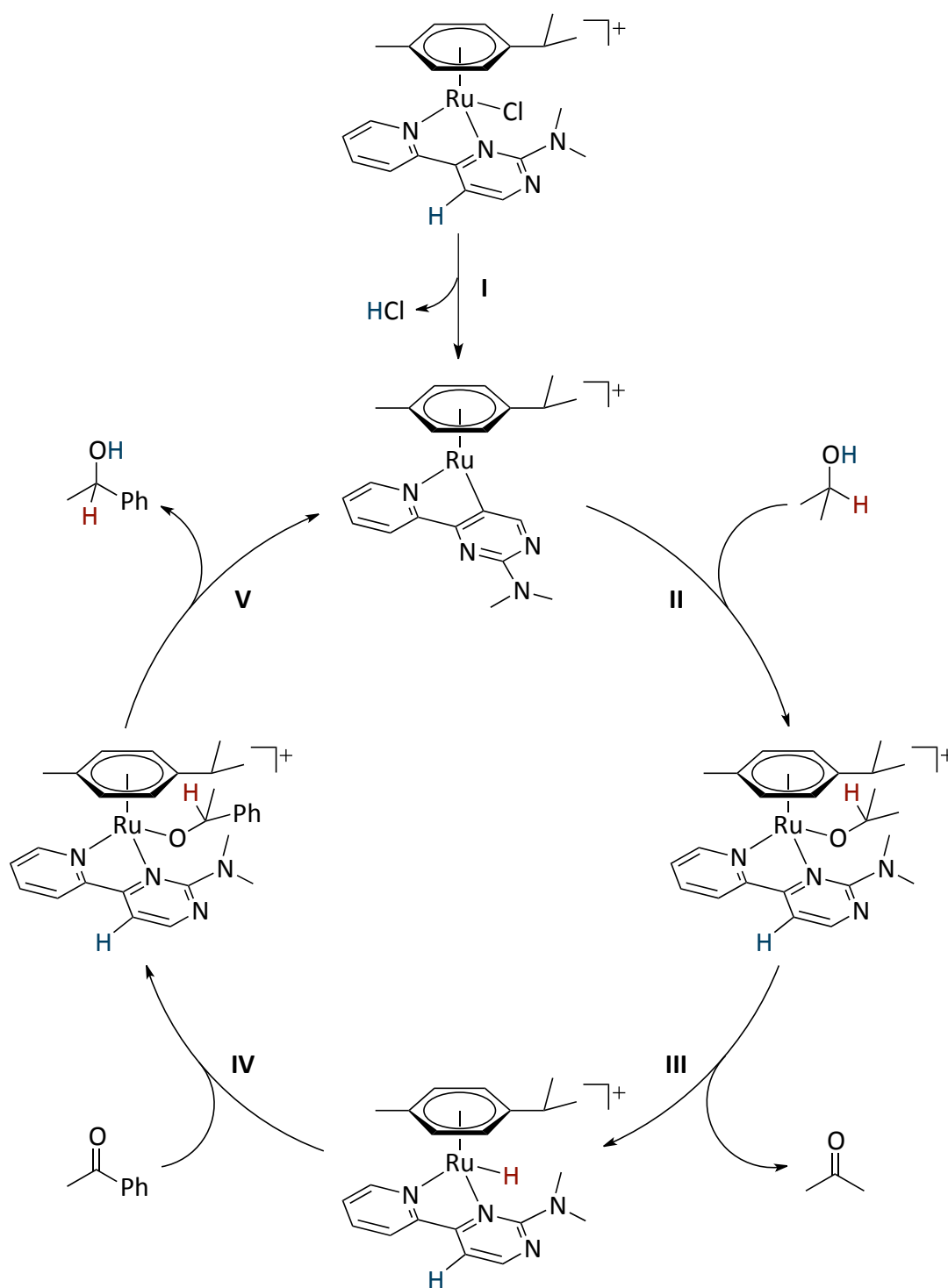
**Schema 3.25: CH/CD-Aktivierung durch die rollover-Cyclometallierung.**<sup>[158,160e]</sup>



Beim Erhitzen in nicht deuteriertem Isopropanol wurde ein Verschwinden des Deuteriumsignals beobachtet. Dies deutet darauf hin, dass ein C-D-Bindungsbruch an dieser Stelle stattfindet. Das entstehende DCI dissoziiert in die Lösung und findet sich unter dem Restdeuteriumsignal des Lösungsmittels.

Die Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BPh}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d1\text{-L5}]\text{BPh}_4$  wurden darüber hinaus in ESI-MS-Experimenten in der Gasphase näher untersucht. Die kationischen Komplexe wurden hierzu in einer Paul-Falle gefangen, durch Anlegung einer Spannung beschleunigt und durch Kollision mit dem Puffergas Helium fragmentiert. Die Abspaltung von HCl bzw. DCI aus den Mutterionensignalen konnte als einziger Fragmentierungskanal beobachtet werden. Es liegt somit nahe, dass bei dem Aktivierungsprozess die Ru1-N2-Bindung gebrochen wird und eine Rotation um die C5-C6-Achse stattfindet (Benennung siehe Abb. 3.11, Seite 67). Die Aktivierung der C-H- bzw. C-D-Bindung in 7-Position führt schließlich zur Abspaltung von HCl oder DCI. Nach Ausbildung der Rutheniumkohlenstoffbindung liegt ein 16 VE-Komplex in der Gasphase vor. In Lösung würde hieran ein Lösungsmittel (z.B. Isopropanol) koordinieren. Diese experimentellen Befunde bestärken die CH-Aktivierung durch einen rollover-Cyclometallierungsprozess, ebenso wie vorausgegangene theoretische Berechnungen.<sup>[158,160e]</sup>

Die Generierung des basischen Carbanions während der Cyclometallierung scheint also ein Schlüsselschritt für eine basenfreie Transferhydrierung zu sein. Basierend auf diesen experimentellen Ergebnissen und DFT-Rechnungen wurde der Mechanismus aus Schema 3.26 postuliert. Zur Verdeutlichung wurden die beteiligten Protonen blau und die Hydride rot markiert. Im ersten Schritt **I** findet die Aktivierung des Katalysators durch eine rollover-Cyclometallierung statt. Durch die Abspaltung des Chloridanions wird eine freie Koordinationsstelle geschaffen. Anschließend koordiniert Isopropanol an das Metallzentrum (**II**). Die Deprotonierung des Isopropanols findet durch das zuvor gebildete Carbanion statt. In diesem Schritt wird deutlich, dass hierfür keine zusätzliche Base benötigt wird. Ein anschließender Transfer eines Hydridoliganden vom Isopropanolat auf das Metallzentrum führt zur Bildung einer Rutheniumhydridspezies unter Dissoziation eines Moleküls Aceton (**III**). Im nächsten Schritt insertiert das Keton in die Rutheniumhydridbindung unter Bildung eines Rutheniumalkoholats (**IV**). Ein erneuter Cyclometallierungsschritt schließt den Katalysezyklus unter Abspaltung des Produkts und Regenerierung der katalytisch aktiven Rutheniumspezies (**V**).



**Schema 3.26: Mechanismus der basenfreien Transferhydrierung.**<sup>[158]</sup>

Die Kontrollexperimente zur Klassifizierung eines monohydridischen inner-sphere Mechanismus wurden bereits veröffentlicht.<sup>[158,160e]</sup> Beim Wechsel zu einer primären Aminofunktion im Liganden wurde keine Beschleunigung der Reaktion, sondern kein Umsatz mehr beobachtet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Reaktion nicht nach dem von Noyori

beschriebenen outer-sphere Mechanismus verläuft, sondern vielmehr einem inner-sphere Mechanismus folgt.<sup>[136,185]</sup> Aufgrund der Reversibilität der Cyclometallierung ist eine basenfreie Umsetzung möglich. Dieses Konzept ist neu und wurde von uns erstmals 2013 veröffentlicht. Seither erschienen zwei weitere Veröffentlichungen anderer Arbeitsgruppen, die dieses Konzept ebenfalls beschreiben.

Analoge Erkenntnisse mit auf Methandiid basierenden Carbenkomplexen wurden von Gessner et al. 2015 publiziert.<sup>[186]</sup> Es wurde postuliert, dass ein outer-sphere Mechanismus in der basenfreien Transferhydrierung vorliegt, bei dem das Substrat side-on an eine Rutheniumhydridspezies und an das protonierte Methanid koordiniert. Nahezu zeitgleich veröffentlichte die Arbeitsgruppe von van der Vlugt ein weiteres Anwendungsgebiet basierend auf einer reversiblen Cyclometallierung.<sup>[187]</sup> Sie beschreiben einen Rhodium(I)katalysator, der in Kombination mit 2-((Di-*tert*-butylphosphino)methyl)-6-phenylpyridin die Dehydrierung von Ameisensäure unter basenfreien Bedingungen vermittelt.

In früheren Arbeiten stellte sich heraus, dass die katalytische Aktivität bei der basenfreien Transferhydrierung maßgeblich durch das Substitutionsmuster in 2-Position des Pyrimidinyliganden beeinflusst wird. Eine Substitution in 8-Position verhindert scheinbar aufgrund der erhöhten Sterik den rollover-Mechanismus. Ein Substituent in 8-Position würde sich nach einer Rotation um die C5-C6-Achse in der Nähe des Metallzentrums befinden. Die sterische Abstoßung zwischen dem  $\eta^6$ -Arylliganden und einen Substituenten in 8-Position kann die fehlende katalytische Aktivität unter basenfreien Reaktionsbedingungen erklären.

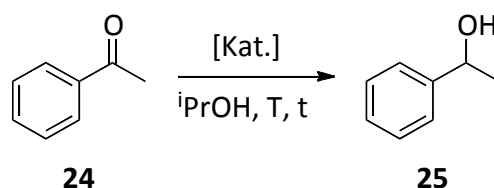
Nachdem das Konzept der thermischen Generierung eines basischen Zentrums im Katalysatorsystem erfolgreich in der basenfreien Transferhydrierung etabliert werden konnte, sollten die in Kapitel 3.2.6 in Reinform erhaltenen Katalysatoren auf ihre Aktivität in der basenfreien Transferhydrierung getestet werden. In Tabelle 3.8 sind die katalytischen Untersuchungen mit den dargestellten Komplexen sowie einige ausgewählte Optimierungen der Reaktionsbedingungen zusammengefasst.

Zuerst wurde der Einfluss des Gegenions in der äußeren Koordinationssphäre des Katalysators  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  untersucht (Einträge 1–5). In Isopropanol (25 mL) und bei einer Katalysatorbeladung von 5 mol% wurde Acetophenon (**24**) zu 1-Phenylethanol (**25**) bei 82 °C transferhydriert. Die Gegenionen zeigen einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität. Besonders hohe Aktivitäten ergaben die Gegenionen  $\text{BF}_4^-$  und  $\text{BARF}_4^-$  mit 89% und

88% nach 4 h (Einträge 1 und 5). Da die Darstellung des Salzes  $\text{NaBArF}_4$  (**18**) aufwendig und teuer und die katalytische Aktivität des Katalysators nahezu identisch zu  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  ist, wurde in den nachfolgenden Untersuchungen ausschließlich  $\text{BF}_4^-$  als Gegenion eingesetzt. Eine etwas geringere Ausbeute (71%) ergab hingegen  $\text{BPh}_4^-$  (Eintrag 2), obwohl dieser Katalysator unter basenvermittelten Reaktionsbedingungen die höchste beschriebene katalytische Aktivität aufwies.<sup>[158]</sup> Das Gegenion  $\text{PF}_6^-$  ergab die geringste Ausbeute mit nur 44% nach 4 h (Eintrag 3).

Der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BPh}_4$  kann auch *in-situ* aus der Katalysatorvorstufe **19**, dem Liganden **L5** und einem Äq.  $\text{NaBPh}_4$  generiert werden. Unter diesen Bedingungen ergab sich aber auch nach 24 h keine Ausbeute (Eintrag 4). Anstelle der *in-situ* Bildung des Katalysators wurde die Reduktion zu Ruthenium(0) beobachtet.

**Tabelle 3.8: Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Rutheniumkomplexe.**



#	<b>24</b> / mmol	Katalysator- beladung / mol%	[Kat.]	V ( <sup>i</sup> PrOH) / mL	Ausbeute <b>25</b> / % (Zeit)
1	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BArF}_4$	25	88 (4 h)
2	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BPh}_4$	25	71 (4 h)
3	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{PF}_6$	25	44 (4 h)
4 <sup>[a]</sup>	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BPh}_4$	25	0 (24 h)
5	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$	25	89 (4 h)
6 <sup>[b]</sup>	0.5	5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$	25	56 (24 h)
7	1	0.5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$	5	97 (24 h)
8	1	0.5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]\text{PF}_6$	5	0 (24 h)
9	1	0.5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$	5	0 (24 h)
10	1	0.5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$	5	0 (24 h)
11	1	0.5	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L4}]\text{BF}_4$	5	0 (24 h)

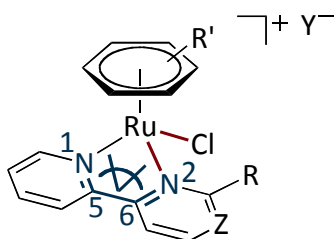
12	1	0.5	[CymolRu(Cl)L10]BF <sub>4</sub>	5	0 (24 h)
13	1	0.5	[CymolRu(Cl)L11]BF <sub>4</sub>	5	10 (24 h)
14	1	0.5	[BenzolRu(Cl)L5]BF <sub>4</sub>	5	53 (24 h)
15	2.5	0.5	[CymolRu(CH <sub>3</sub> CN)L5*]BF <sub>4</sub>	5	1 (24 h)
16	2.5	0.5	<b>23</b> +L5+NaBF <sub>4</sub>	5	13 (72 h)

**Reaktionsbedingungen:** 82 °C, Katalysator, Acetophenon (**24**), <sup>i</sup>PrOH, nicht korrigierte GC-Ausbeuten; [a] 0.25 mmol% [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**), 0.5 mmol% **L5** und 0.5 mmol% NaBPh<sub>4</sub>; [b] 60 °C.

Eine Absenkung der Reaktionstemperatur auf 60 °C liefert mit [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> 56% Ausbeute nach 24 h (Eintrag 6). Trotz der deutlich längeren Reaktionszeit ist die Ausbeute geringer als bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C. Allerdings zeigt dieses Ergebnis, dass die basenfreie Transferhydrierung auch bei milden Temperaturen ablaufen kann, was für Umsetzungen von thermisch instabilen Substraten interessant sein könnte. Bei Reduktion der Katalysatorbeladung von 5 mol% auf 0.5 mol% und gleichzeitiger Reduktion der Lösungsmittelmenge auf 5 mL sowie Erhöhung der Substratmenge auf 1 mmol Acetophenon (**24**) konnten 97% des Produkts **25** nachgewiesen werden. Die Reaktionszeit verlängerte sich hierbei auf 24 h (Eintrag 7). Unter diesen Bedingungen ergab sich mit dem Komplex [CymolRu(Cl)L1]PF<sub>6</sub>, in dem 2,2'-Bipyridin als Ligand dient, keine Umsetzung nach 24 h (Eintrag 8). Das gleiche gilt für [CymolRu(Cl)L2]PF<sub>6</sub>, für den ein in 2-Position unsubstituierter Pyrimidinyligand verwendet wurde (Eintrag 9). Die Katalysatoren [CymolRu(Cl)L3]PF<sub>6</sub> und [CymolRu(Cl)L4]BF<sub>4</sub>, die in 2-Position eine primäre bzw. eine sekundäre Aminofunktionalität besitzen, zeigten auch keinen Umsatz nach 24 h (Einträge 10 und 11). Während der in 2-Position mit einer Hydroxygruppe funktionalisierte Katalysator [CymolRu(Cl)L10]BF<sub>6</sub> ebenfalls zu keiner Produktbildung nach 24 h führte, lieferte der Katalysator [CymolRu(Cl)L11]BF<sub>4</sub>, der einen Chloridosubstituenten in 2-Position des Liganden trägt, das Produkt in einer Ausbeute von 10% nach 24 h (Einträge 12 und 13). Der Katalysator [BenzolRuL5(Cl)]BF<sub>4</sub> wurde ebenfalls unter diesen Bedingungen getestet und lieferte 1-Phenylethanol (**25**) in einer Ausbeute von 53% nach 24 h (Eintrag 14). Interessant ist, dass der cyclometallierte Komplex [CymolRu(CH<sub>3</sub>CN)L5\*]BF<sub>4</sub>, an dem ein Acetonitrilmolekül komplexiert ist, nur eine geringere katalytische Aktivität aufwies. Nach 24 h konnte nur 1% des gewünschten Produkts **25** detektiert werden (Eintrag 15). Die rollover-Cyclometallierung fand bei der Synthese dieses Komplexes bereits bei Raumtemperatur statt, sodass aufgrund

des postulierten Mechanismus eine hohe katalytische Aktivität zu erwarten war. Das Acetonitrilmolekül koordiniert anscheinend sehr stark an das kationische Metallzentrum und wird somit nur sehr langsam gegen das Substrat Isopropanol ausgetauscht. Um diese These zu überprüfen, wurde ein Kontrollexperiment in deuterierten  $\text{CD}_3\text{CN}$  durchgeführt: Durch Erhitzen des Katalysators  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  in  $\text{CD}_3\text{CN}$  auf  $80\text{ }^\circ\text{C}$  sollte der koordinierende nicht deuterierte Acetonitrilligand gegen das als Lösungsmittel verwendete  $\text{CD}_3\text{CN}$  austauschen. Dieser Austausch würde eine Massenzunahme des Komplexes um drei Masseneinheiten bewirken. In nachfolgenden ESI-MS-Untersuchungen konnte jedoch keine Zunahme der Masse beobachtet werden. Es liegt also nahe, dass Acetonitril sehr stark an den Komplex koordiniert und somit die Koordination von Isopropanol während der Katalyse verhindert. Um die Koordination von Acetonitril und somit die Bildung eines sehr stabilen Komplexes zu verhindern, muss die cyclometallierte Spezies also *in-situ* während der katalytischen Umsetzung generiert werden. Hierzu wurde die Metallvorstufe  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{OAc})_2]$  (**23**) zusammen mit dem Liganden **L5** und einem Äq.  $\text{NaBF}_4$  in Isopropanol vorgelegt und anschließend Acetophenon (**24**) hinzugegeben (Eintrag 16). Die Ausbeuten sind mit 13% nach 72 h zwar höher als bei dem präformierten Katalysator, jedoch im Vergleich zu  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  deutlich geringer. Wie bereits in Kapitel 3.2.6 diskutiert, verläuft die Komplexbildung in Isopropanol deutlich schlechter als in Nitrilen. Bei der *in-situ* Generierung wird Natriumacetat gebildet, welches die Reaktion ebenfalls inhibieren könnte. Auch wäre es denkbar, dass die rollover-Cyclometallierung nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion ist.

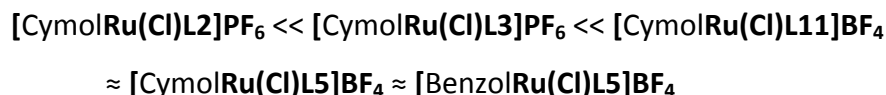
Ein Vergleich der katalytischen Aktivität der Komplexe mit den Strukturparametern der Festkörperstrukturen könnte einen möglichen Zusammenhang erklären (siehe Kapitel 3.2.6, Tabelle 3.4, Seite 68 und Tabelle 3.5, Seite 79). Bei der rollover-Cyclometallierung werden die Ru-Cl-Bindung und die Ru-N2-Bindung gebrochen (Abb. 3.24).



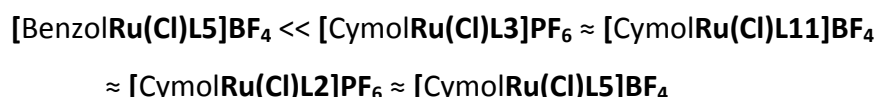
**Abb. 3.24: Übersicht für die Benennung signifikanter Bindungen und Winkel.**

Die Reihung der Bindungslängen, Torsionswinkel und katalytischer Aktivität der getesteten Katalysatoren ist wie folgt:

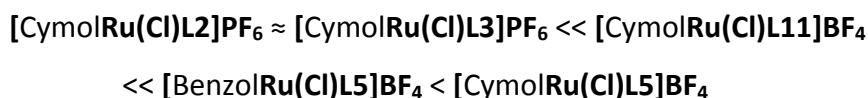
Ru-N<sub>2</sub>:



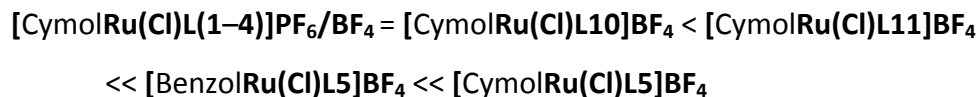
Ru-Cl:



N<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-N<sub>2</sub>:



katalytische Aktivität:



Die Katalysatoren  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$  zeigten keine katalytische Aktivität unter den getesteten Bedingungen. Sie weisen in den Festkörperstrukturen den kürzesten Bindungsabstand zwischen Ruthenium und N<sub>2</sub> auf. Die Aktivität der Katalysatoren steigt in der Reihenfolge  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  an. Die Tendenz der Bindungslängen Ru-N<sub>2</sub> ist jedoch gegenläufig. Der Einfluss der Bindungslänge kann somit nicht ausschließlich die Aktivität der Katalysatoren erklären.

Die Ru-Cl Bindung ist in  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  am kürzesten und bei  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  am längsten. Da katalytische Aktivität für  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  beobachtet wurde, nicht jedoch für  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{PF}_6$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$  scheint auch diese Bindungslänge keinen klaren Zusammenhang Einfluss auf die Aktivität auszuüben.

Die Reihung der Torsionswinkel entspricht sehr viel besser der Reihung der katalytischen Aktivität der Komplexe. Je größer der Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 ist, desto höhere katalytische Aktivität für die Komplexe wurde beobachtet. Es scheint, als überwiegt hier der Effekt der Sterik in den Komplexen  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$ , der eine Verdrillung und somit einen Teil des benötigten Winkels für die Rotation bereits vorgibt, über den elektronischen Effekt des Chloridosubstituenten in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]\text{BF}_4$ .

Aus diesen Erkenntnissen kann man schließen, dass die rollover-Cyclometallierung einen Schlüsselschritt in der basenfreien Katalyse darstellt. Um ein tieferes Verständnis dieses Prozesses zu erlangen, wurden im Folgenden die Katalysatoren unter ESI-MS-Gasphasenbedingungen hinsichtlich der rollover-Cyclometallierung untersucht.

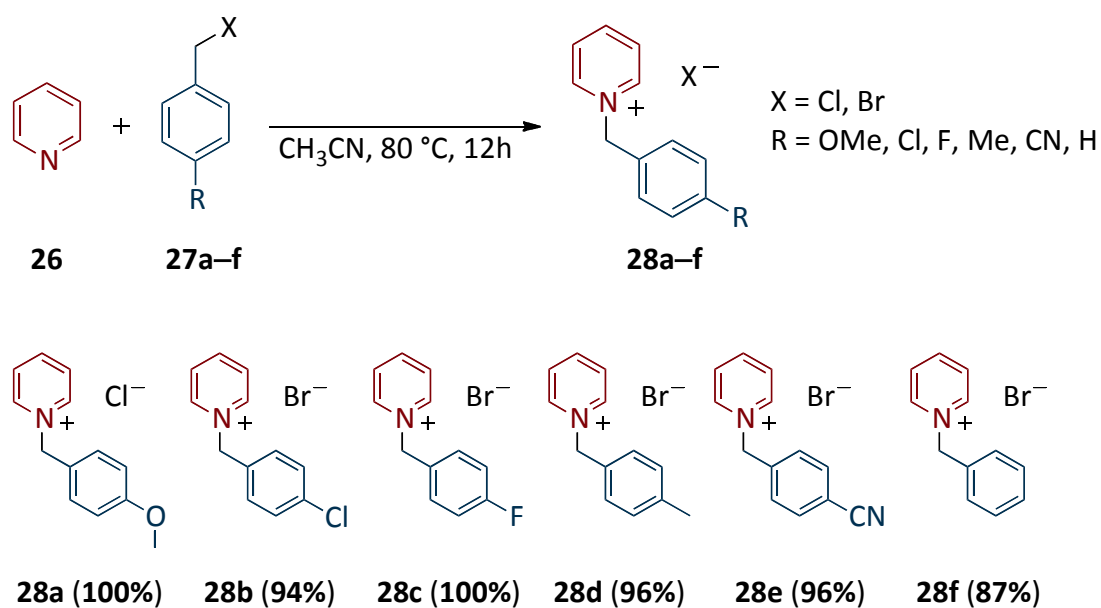


### 3.3.2 Aktivierungsuntersuchungen in der Gasphase

Alle Katalysatoren aus Kapitel 3.2.6, auch die, die nicht elementaranalytisch rein erhalten werden konnten, können trotzdem aufgrund ihrer Masse in der Gasphase isoliert und untersucht werden. Die folgenden beschriebenen ESI-MS-Untersuchungen wurden von Herrn Dr. Fabian Menges und Herrn Dr. Maximilian Gaffga durchgeführt.

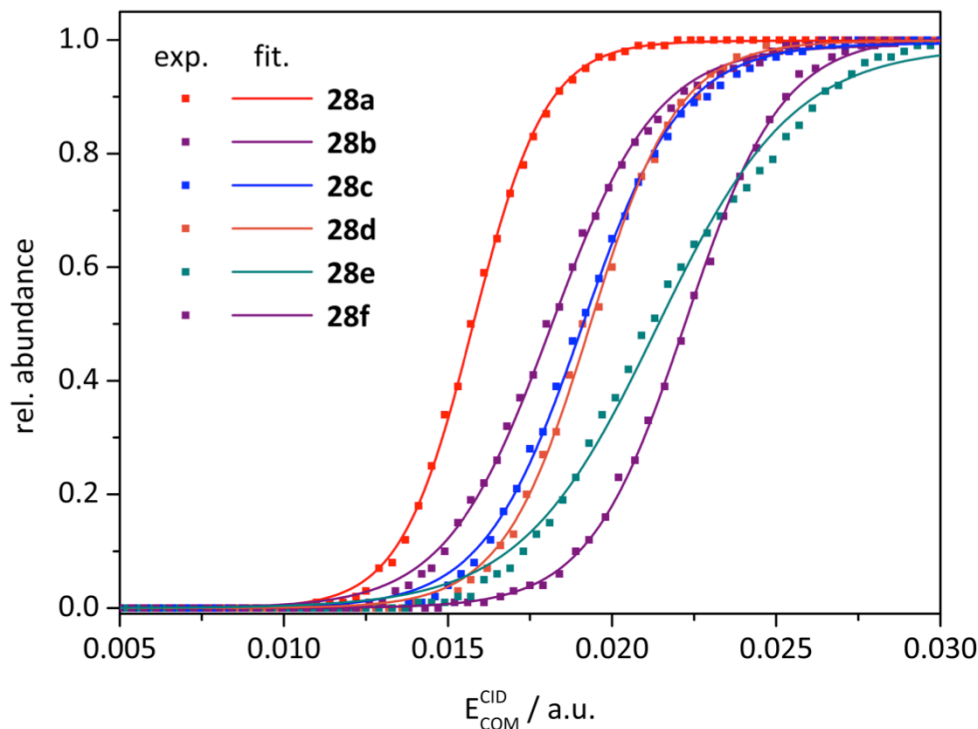
Die Elektrosprayionisations-Massenspektrometrie (ESI-MS) findet zunehmend Anwendung in der Untersuchung homogenkatalytischer Reaktionen. Sie ist eine milde Methode, mit deren Hilfe Intermediate der Katalyse nachgewiesen und identifiziert werden können.<sup>[188]</sup> Die nachfolgend vorgestellten Untersuchungen wurden mit den Geräten Bruker Esquire 600plus und amaZon SL durchgeführt, mit denen sowohl positiv wie auch negative Teilchen in einer Ionenfalle (Paul-Falle) isoliert werden können. Durch Stöße mit Heliumatomen werden Fragmentierungsreaktionen eingeleitet, die Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der zu untersuchenden Spezies ergeben.<sup>[189]</sup>

Darüber hinaus lassen sich Aussagen über die Stärke von Bindungen in den zu untersuchenden Molekülen treffen. Die hier angewendete Collision Induced Dissociation Methode (CID) erlaubt die Bestimmung von Bindungsenergien.<sup>[190]</sup> Hierzu werden die geladenen Teilchen massenselektiv in der Ionenfalle gespeichert. Durch Kollision mit Heliumatomen nehmen die Ionen Energie auf. Dabei wird Translationsenergie in innere Energie umgewandelt, was dem Erhitzen der Teilchen in der Gasphase entspricht. So lassen sich Aktivierungsbarrieren mononuklearer Reaktionen untersuchen. Zur Korrelation der internen Skalierung des Geräts mit realen Energien werden Kalibrierungssubstanzen, so genannte Thermometerionen eingesetzt. Die Messung der Bindungsstärke wird dabei mit literaturbekannten Werten oder Berechnungen der Bindungsdissoziationsenergien korreliert.<sup>[191]</sup> So können unbekannte Barrieren bestimmt und in realen Energien ausgedrückt werden. Die Darstellung der Thermometerionen wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Vorschrift durchgeführt (Schema 3.27).<sup>[192]</sup>



**Schema 3.27: Darstellung der Thermometerionen 28a-f.**

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurde Pyridin (**26**) mit verschiedenen, in *para*-Position substituierten Benzylhalogeniden **27a-f** in trockenem und sauerstofffreiem Acetonitril auf 80 °C erhitzt. Nach 12 h wurden das Lösungsmittel sowie die nicht umgesetzten, leicht flüchtigen Startmaterialien unter reduziertem Druck entfernt. Die so erhaltenen, zum Teil stark hygroskopischen Produkte **28a-f** wurden in nahezu quantitativen Ausbeuten erhalten. Die unterschiedlichen Substituenten in *para*-Position der Benzolgruppe beeinflussen die Bindungsstärke der Benzyl-Pyridiniumium-Bindung. Diese Bindung wird in den CID ESI-MS-Experimenten gebrochen und dient zur Kalibrierung der nachfolgenden Messungen (Abb. 3.25).



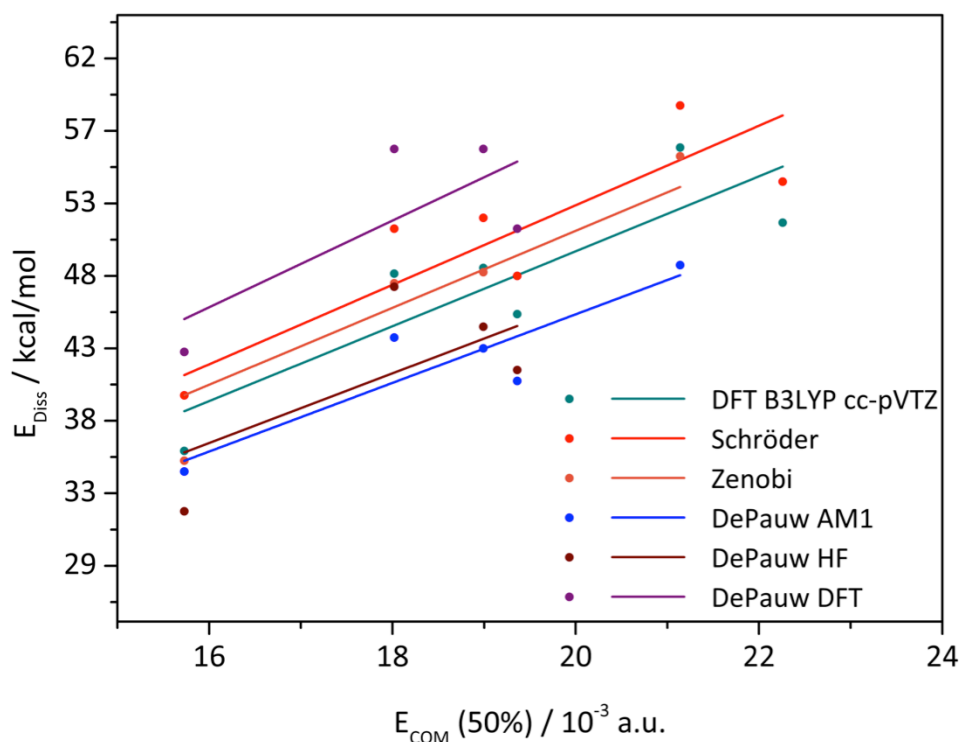
**Abb. 3.25: CID ESI-MS-Messungen und Funktionsfit der Thermometerionen 28a–f.**

Um eine qualitative Aussage über Energien treffen zu können ist es wichtig, dass nur ein Fragmentierungskanal vorliegt. Nur dann kann die Fragmentierungsamplitude mit der internen Spannungsskala korreliert werden. Die Energie, die durch die Stöße der in der Paul-Falle zirkulierenden Moleküle mit dem Puffergas übertragen wird, ist abhängig von der Geschwindigkeit, der Art des Gases und der Masse der zu untersuchenden Moleküle. Um die zu untersuchenden Verbindungen untereinander vergleichen zu können, wurden in den Messungen alle Fragmentierungsparameter konstant gehalten. Die gemessenen Daten wurden massenkorrigiert. Diese Massenkorrekturen (Center-Of-Mass) werden in den  $E_{COM}^{CID}$ -Werten ausgedrückt (Abb. 3.25). Somit korreliert die x-Achse mit der Energieskala. Die Messwerte wurden mit einem sigmoidalen Fit ( $y = a/(1+\exp(-k*(x-x_c)))$ ) angenähert. Der  $E_{COM}^{50}$ -Wert wird durch den Parameter „ $x_c$ “ ausgedrückt und wurde für die Energiebetrachtungen herangezogen. Bei einer relativen Häufigkeit von 50% können die entsprechenden Energiewerte abgelesen werden und stellvertretend für den Verlauf der gesamten Kurve zur Auswertung dienen. Im Nachfolgenden werden die Energiewerte als

$E_{\text{COM}}^{50}$ -Werte abgekürzt. Die y-Achse beschreibt hierbei die relative Häufigkeit, bei der ein Stoß erfolgreich in eine Fragmentierung übergeht.

Charakteristische, sigmoidale Kurvenverläufe wurden für die Thermometerionen **28a–f** erhalten. Die entsprechenden  $E_{\text{COM}}^{50}$ -Werte wurden sowohl mit den berechneten Dissoziationsenergien als auch mit literaturbekannten Energien korreliert, um schließlich absolute Energiewerte zu erhalten. Für die Messwerte der Thermometerionen **28a–f** ergaben sich nach der Massenkorrektur die in Abb. 3.25 dargestellten Kurvenverläufe. Die Dissoziationsenergie wird wie erwartet stark durch die Substituenten in *para*-Position beeinflusst. Der +M-Effekt der Methoxygruppe stabilisiert das fragmentierte Benzylumkation, die Dissoziationsenergie für die Verbindung **28a** ist somit am geringsten. Halogenierte Verbindungen wie **28b** und **28c** zeigen eine etwas höhere Fragmentierungsenergie. Der +I-Effekt der Methylgruppe in **28d** stabilisiert zwar die Benzylumspezies, rückt aber in der Reihenfolge der Dissoziationsenergie hinter die Halogenide. Dieser Effekt wird durch die Massenkorrekturen hervorgerufen. Die stabilste Bindung weist nach der Cyanoverbindung **28e** die unsubstituierte Verbindung **28f** auf. Die Kalibrierung der Spannungsskala durch die Thermometerionen wurde nun jeweils vor den Messungen der Rutheniumkomplexe durchgeführt, um Schwankungen durch Geräteparameter auszugleichen.

Die Kalibrierung der Energie durch die Verwendung der  $E_{\text{COM}}^{50}$ -Werte der Thermometerionen ist in Abb. 3.26 dargestellt. Hierfür wurden Dissoziationsenergien theoretisch berechnet. Die Berechnungen wurden von Herrn Dr. M. Gaffga durchgeführt.<sup>[193]</sup> Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Funktional B3LYP und dem Basissatz cc-pVTZ durchgeführt und sind grün dargestellt. Ein Vergleich mit den in der Literatur beschriebenen Werten zeigt eine gewisse Abweichung.<sup>[194]</sup> Die unterschiedlichen Daten für die Bindungsdissoziationsenergien schwanken über einen Bereich von 10 kcal/mol.



**Abb. 3.26: Kalibrierung der CID Energie mit Hilfe der Thermometerionen.**

Vorteilhaft ist, dass die kationischen Katalysatoren ohne zusätzliche Ionisierung in der Ionenfalle isoliert und untersucht werden können. In den folgenden Abbildungen sind die „Breakdown“ Kurven der Komplekationen dargestellt. Für die Messungen wurden die Komplexe aus Kapitel 3.2.6 in Acetonitril gelöst. Bei CID ESI-MS-Messungen zeigten alle nur den Fragmentierungskanal der HCl Abspaltung, ähnlich dem literaturbekannten Komplex  $[\text{Ru}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_2]^+$  (Abb. 3.27).<sup>[146]</sup> Dies ermöglicht den Vergleich der experimentell bestimmten Energien mit den Energien der DFT-Rechnungen. In der nachfolgenden Diskussion der Komplexe wird Bezug auf die Nummerierung der Atome in den Kristallstrukturen genommen, die nicht der IUPAC Nomenklatur folgt. Die schwach koordinierenden Gegenionen werden nicht angegeben, da in der Gasphase ausschließlich die kationischen Rutheniumkomplexe vermessen werden.

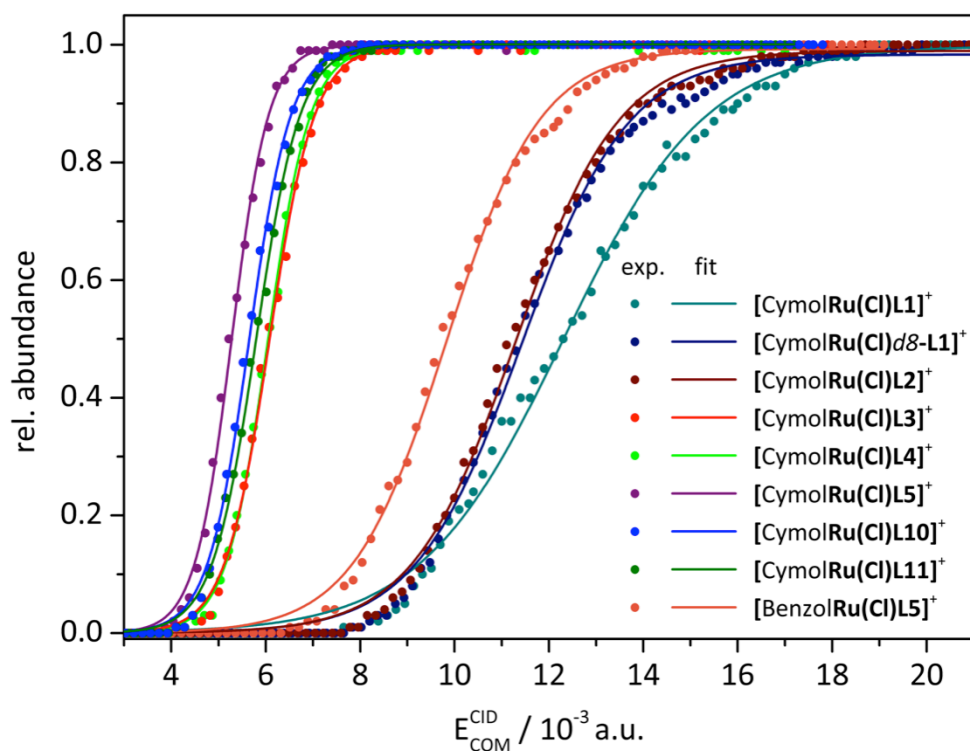


Abb. 3.27: CID „Breakdown“ Kurven der Rutheniumkomplexe.

Die Reihung der Aktivierungsbarrieren der untersuchten Komplexe ist in Abb. 3.28 gezeigt. Der katalytisch aktivste Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  zeigt die geringste Aktivierungsbarriere. Die Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  unterscheiden sich nur geringfügig von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ .

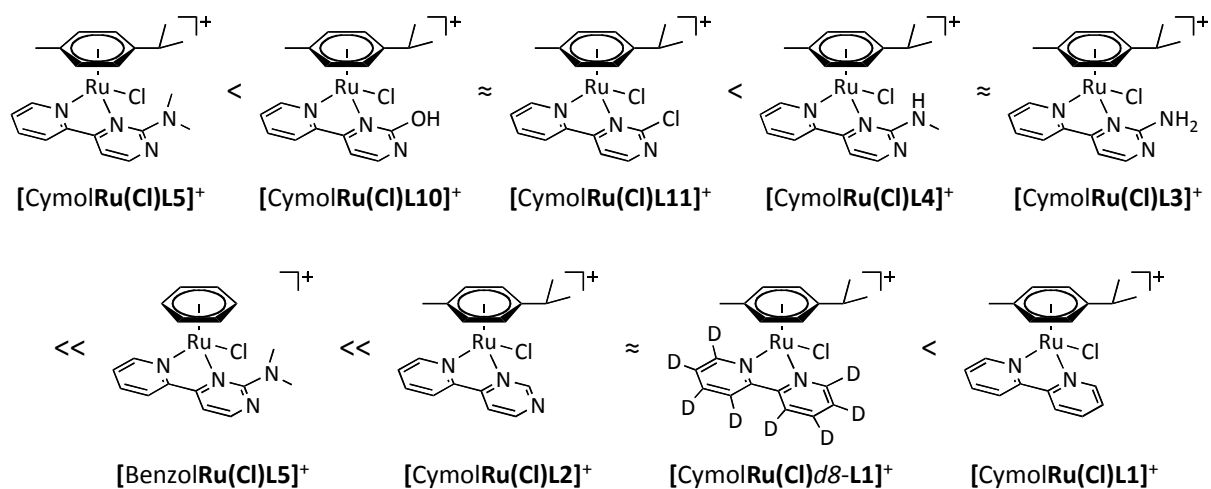


Abb. 3.28: Reihung der Komplexe nach aufsteigender Aktivierungsbarriere.

Die katalytische Aktivität des Katalysators  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  ist jedoch im Vergleich zu  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  deutlich geringer und für  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$  wurde keine Aktivität in der basenfreien Transferhydrierung beobachtet. Die Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L4}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]^+$ , die eine sekundäre und primäre Aminoereinheit im Liganden aufweisen, zeigen eine etwas höhere Aktivierungsenergie als  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$ , unterscheiden sich jedoch kaum voneinander.

Eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere für die rollover-Cyclometallierung als die zuvor beschriebenen Komplexe benötigt der Katalysator  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ . Für diesen Komplex würde man aufgrund dieser Barriere keine katalytische Aktivität vermuten. Jedoch wird für diesen Katalysator die zweithöchste Ausbeute in der basenfreien Transferhydrierung beobachtet (siehe Kapitel 3.3.1).

Deutlich höhere Energien für die rollover-Cyclometallierung in der Gasphase wurden für die in 2-Position des Liganden unsubstituierten Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$ ,  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d8\text{-L1}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  ermittelt. Der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  weist eine nahezu identische Aktivierungsbarriere wie  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d8\text{-L1}]^+$  auf. Die höchste Barriere wurde für  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  gemessen.

Die Reihenfolge der Barrieren stimmt in einem gewissen Maß mit den experimentellen Befunden überein. Wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, ist ein Zusammenhang zwischen dem Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 und der katalytischen Aktivität sehr wahrscheinlich. Dies würde die Aktivität der Katalysatoren  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  erklären. Die *N,N*-Dimethylaminogruppe von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  verleiht dem Liganden eine hohe Elektronendichte, bewirkt aber zugleich auch eine Verdrillung der beiden aromatischen Untereinheiten. Im Gegensatz dazu zieht der Chlorosubstituent in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  Elektronendichte aus dem Pyrimidinyliganden. Die sterische Repulsion ist deutlich geringer als in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ . Der Torsionswinkel beträgt lediglich  $5.6^\circ$  im Vergleich zu  $12.9^\circ$  in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ . Sofern ausschließlich der Torsionswinkel die Aktivierungsenergie beeinflussen würde, würde man hier eine deutlich höher liegende Barriere erwarten. Es wird jedoch deutlich, dass neben den sterischen Effekten auch elektronenziehende Effekte die rollover-Cyclometallierung beeinflussen. Der Elektronenzug des Chlorosubstituenten schwächt anscheinend die Ru-N2-Bindung so stark, dass eine geringere Energie für den Prozess benötigt wird, als erwartet.

Wenn ausschließlich die Aktivierungsbarriere der rollover-Cyclometallierung in der Gasphase für die katalytische Aktivität verantwortlich wäre, müsste der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$  eine hohe Aktivität in der basenfreien Transferhydrierung zeigen. Dies widerspricht den experimentellen Befunden. In der Gasphase werden die kationischen Komplexe frei von Lösungsmittel in der Ionenfalle angereichert. In den Katalyseuntersuchungen zur Transferhydrierung wird das Lösungsmittel Isopropanol verwendet, das sowohl elektronischen als auch sterischen Einfluss auf den Katalysator ausüben und gegebenenfalls freie Koordinationsstellen blockieren kann. Der Komplex mit dem hydroxysubstituierten Liganden kann z.B. intermolekulare Wasserstoffbrücken zu Isopropanol ausbilden. Durch diese könnte die Rotation in Lösung gehindert sein und somit die katalytische Aktivität verringert werden.

Für  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L4}]^+$  wurde eine höhere Energie für die CH-Aktivierung beobachtet, beiden waren in der basenfreien Transferhydrierung inaktiv. Der Unterschied der Barrieren bei Komplexen mit primären bzw. sekundären Aminogruppen im Ligandengerüst ist sehr gering. Prinzipiell würde man eine etwas geringere Aktivierungsbarriere für  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L4}]^+$  erwarten. Allerdings können beide Komplexe intramolekulare Wasserstoffbrücken zum Chloridoliganden ausbilden. Diese sind in der Gasphase anscheinend ähnlich stark und bewirken somit fast identische Barrieren.

Für den Katalysator  $[\text{BenzolRuL5}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  würde man aufgrund des großen Torsionswinkels von  $12.2^\circ$  ( $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ :  $12.9^\circ$ ) eine viel geringere Aktivierungsbarriere als die gemessene erwarten. Eine Voraussage über die katalytische Aktivität der Komplexe basierend auf den benötigten Energien zur CH-Aktivierung in der Gasphase ist hier erstmals eindeutig nicht zutreffend.

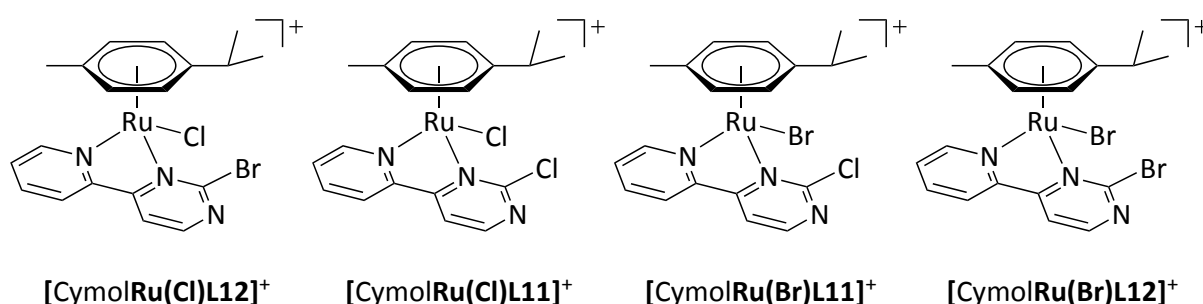
In der Reihe der Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]^+$ ,  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d8\text{-L1}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  weist der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  die geringste Energiebarriere auf. Die geringere Elektronendichte des Pyrimidinrings in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  im Vergleich zum Pyridinring in  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  scheint für diesen Effekt verantwortlich zu sein. Der elektronenziehende Effekt des zusätzlichen Stickstoffatoms in der aromatischen Einheit des pypm-Liganden bewirkt ähnlich dem Chlorosubstituenten im Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  eine Schwächung der Ru-N<sub>2</sub>-Bindung. Die Aktivierungsbarriere des perdeuterierten Komplexes  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d8\text{-L1}]^+$  ist nahezu identisch mit der von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  und somit deutlich geringer als die von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L1}]^+$ . Dies deutet auf einen starken inversen



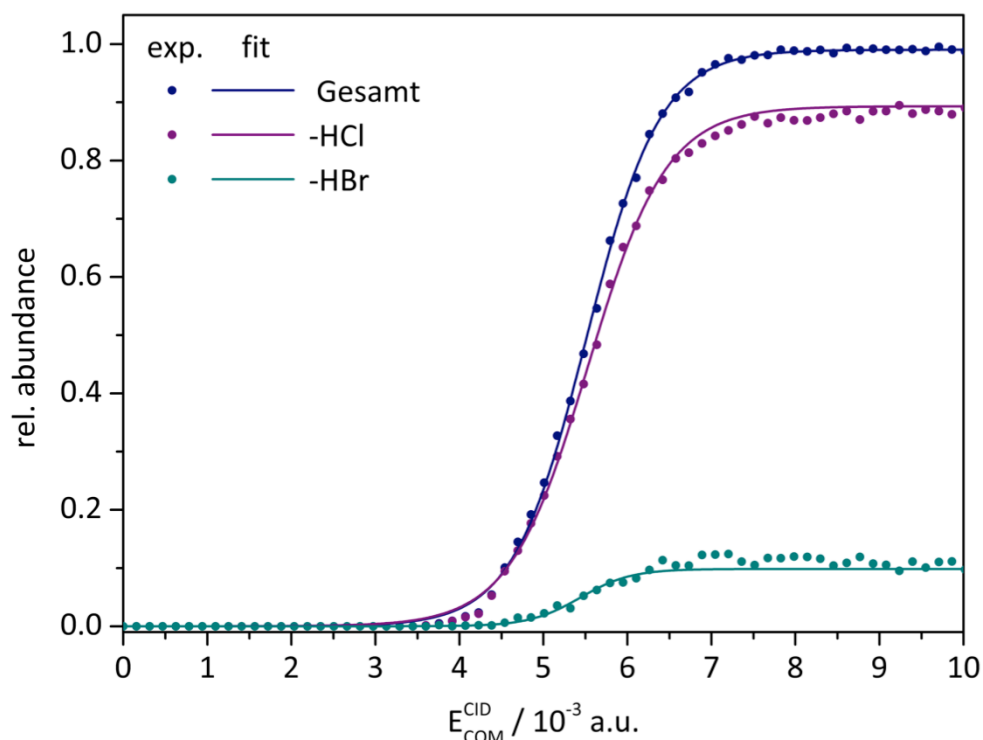
kinetischen Isotopeneffekt hin. Der höhere Energiebetrag, der für die C-H-Bindungsspaltung im Vergleich zur C-D-Bindungsspaltung benötigt wird, lässt darauf schließen, dass im Übergangszustand das involvierte  $sp^2$ -hybridisierte Kohlenstoffatom einen  $sp^3$ -Zustand durchläuft, was durch die Aktivierung der C-H-/C-D-Bindung durch das Metallzentrum erklärt werden kann.<sup>[195]</sup> Eine Azidifizierung des kohlenstoffgebundenen Protons bzw. Deuteriums im Übergangszustand durch das elektrondefizitäre Ruthenium ist somit wahrscheinlich.

Die Bestimmung der Energiewerte durch die experimentell bestimmten  $E_{COM}^{50}$ -Werte wird zurzeit von Dipl.-Chem. Johannes Lang durchgeführt. Eine alternative Auswertungsmethode für die Bestimmung der Barrieren mittels massekorrigierter  $E_{COM}^{50}$ -Werte ergibt sich aus der Korrelation der  $E_{Lab}^{50}$ -Werte. Bei dieser Methode werden die Energien mit einer internen, gerätespezifischen „Volt“-Skala korreliert. Da hier die Auswertung nicht über eine Massenkorrektur der zu untersuchenden Substanzen verläuft, kann sich eine bessere Korrelation der Daten für die leichten Thermometerionen mit den deutlich schwereren Metallkomplexen ergeben. Damit werden die Energien der untersuchten Komplexe voraussichtlich besser beschrieben.

Der Komplex  $[CymolRu(Cl)L12]^+$  ist in der synthetisierten Reihe ein Spezialfall. Als Syntheseprodukte wurden mehrere Koordinationsverbindungen identifiziert (Abb. 3.14, Seite 72) und zwei Konstitutionsisomere mit der Masse  $m/z = 509$  durch Fragmentierungsreaktionen identifiziert (Abb. 3.29). Die entsprechenden CID ESI-MS-Kurven sind in Abb. 3.30 dargestellt.



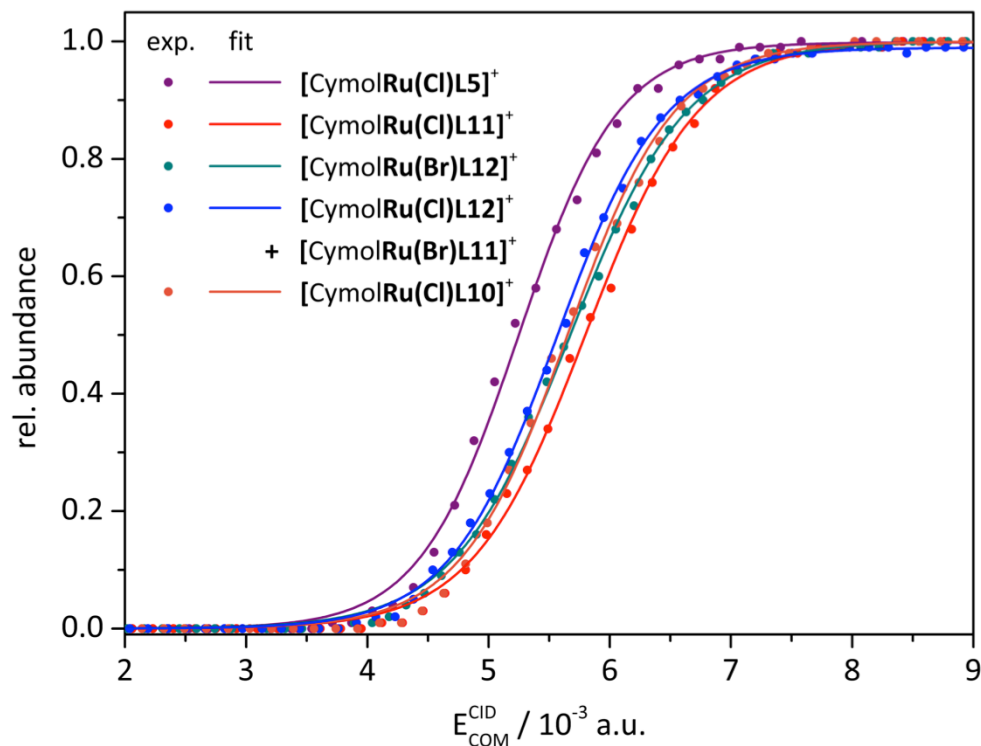
**Abb. 3.29:** Koordinationsverbindung der Synthese von  $[CymolRu(Cl)L12]^+$ .



**Abb. 3.30:** CID Kurven der beiden Konstitutionsisomere von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$ .

Aus den beiden Konstitutionsisomeren resultieren Abspaltungen von HCl und HBr. Der Anteil der HBr Abspaltung am Gesamtanteil beträgt ca. 10% und entspricht somit dem Anteil des Isomers aus der NMR-Quantifizierung (siehe Kapitel 3.2.6, Abb. 3.13, Seite 71). Durch die bereits gewonnenen Erkenntnisse über die Aktivierung der Komplexe und die daraus resultierende Abspaltung von HX lässt sich schlussfolgern, dass neben dem gewünschten Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  auch die Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$  entstanden ist. Unter den Synthesebedingungen fand ein Austausch des Chloridliganden am Rutheniumzentrum durch Bromid und gleichzeitig eine  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktion am Liganden **L12** statt. Die vier unterschiedlichen Koordinationsverbindungen, die während der Synthese entstanden sind, sind in Abb. 3.29 gezeigt. Die gewünschte Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  wurde zu ca. 50%, das Konstitutionsisomer  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$  zu ca. 10% und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  sowie  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L12}]^+$  zu je ca. 20% gebildet.

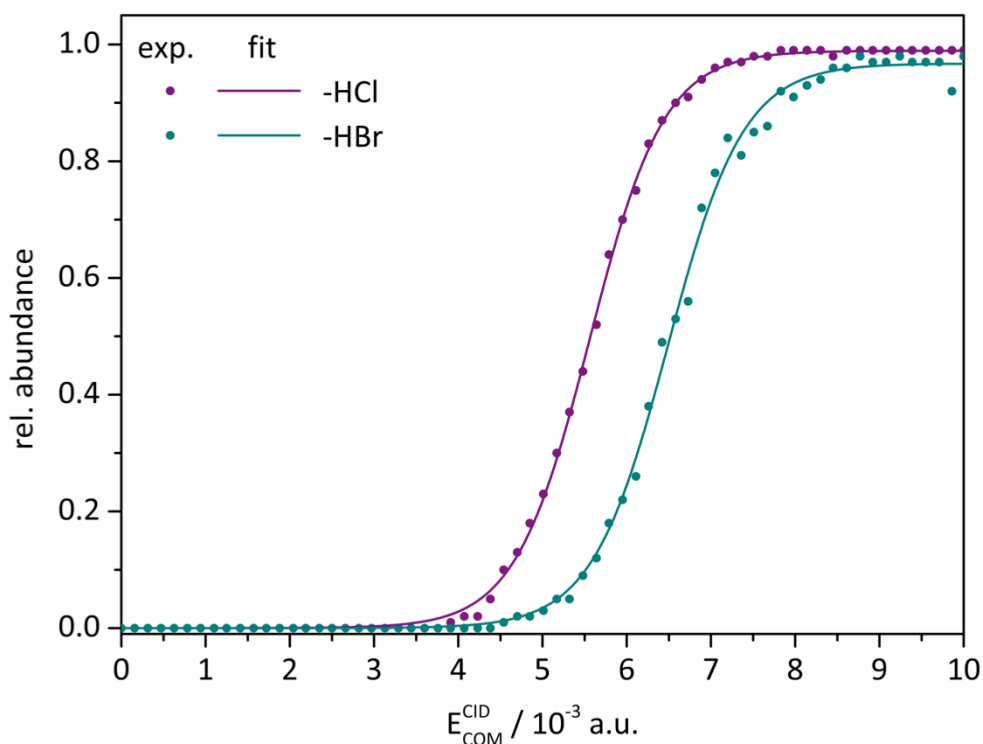
Eine Übersicht der CID Messungen der Koordinationsverbindungen ist in Abb. 3.31 zusammengestellt. Um die Energie der zuvor diskutierten Verbindungen besser bewerten zu können, wurden zum Vergleich noch die Daten der Verbindungen  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$  in das Diagramm eingefügt.



**Abb. 3.31:** Zusammenfassung der CID Messungen der Isomere aus Abb. 3.29.

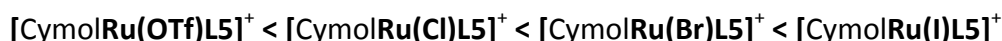
Die Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L12}]^+$  spaltet HBr ab und liegt in der Aktivierungsenergie etwas niedriger als  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L11}]^+$  und höher als  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$ . Die beiden Konstitutionsisomere  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$  weisen aufsummiert eine geringere Barriere als  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L10}]^+$  auf. Die beiden Konstitutionsisomere können aufgrund der gleichen Massen in der Gasphase nicht voneinander getrennt werden. Aufgrund der Permutationen kann keine qualitative Aussage über die beeinflussenden Effekte getroffen werden. Die beiden Konstitutionsisomere  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$  zeigen unterschiedliche Fragmentierungen. So können aus der prozentualen Verteilung der abgespaltenen Fragmente HCl und HBr an der Gesamtfragmentierung Rückschlüsse auf die energetische Lage der Barrieren gezogen werden. Diese Auswertungsmethode spiegelt nicht die exakten Energien wieder, da diese nur aus Spezies, die nur einen Fragmentierungskanal aufweisen, zuverlässig erhalten werden können. Eine Tendenz lässt sich im Folgenden jedoch ableiten. Zur besseren Übersicht wurden die CID Messungen der Konstitutionsisomere in einer weiteren Abbildung normiert dargestellt (Abb. 3.32). Die Abspaltung von HCl aus Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  ist energetisch deutlich günstiger als die HBr Abspaltung aus dem Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$ . Durch eine bessere

Orbitalüberlappung von Ruthenium und Bromid aufgrund der ähnlichen Größe scheint die Ru-Br-Bindung stärker zu sein im Vergleich zur Ru-Cl-Bindung.



**Abb. 3.32:** CID Vergleich der Konstitutionsisomere  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L12}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L11}]^+$ .

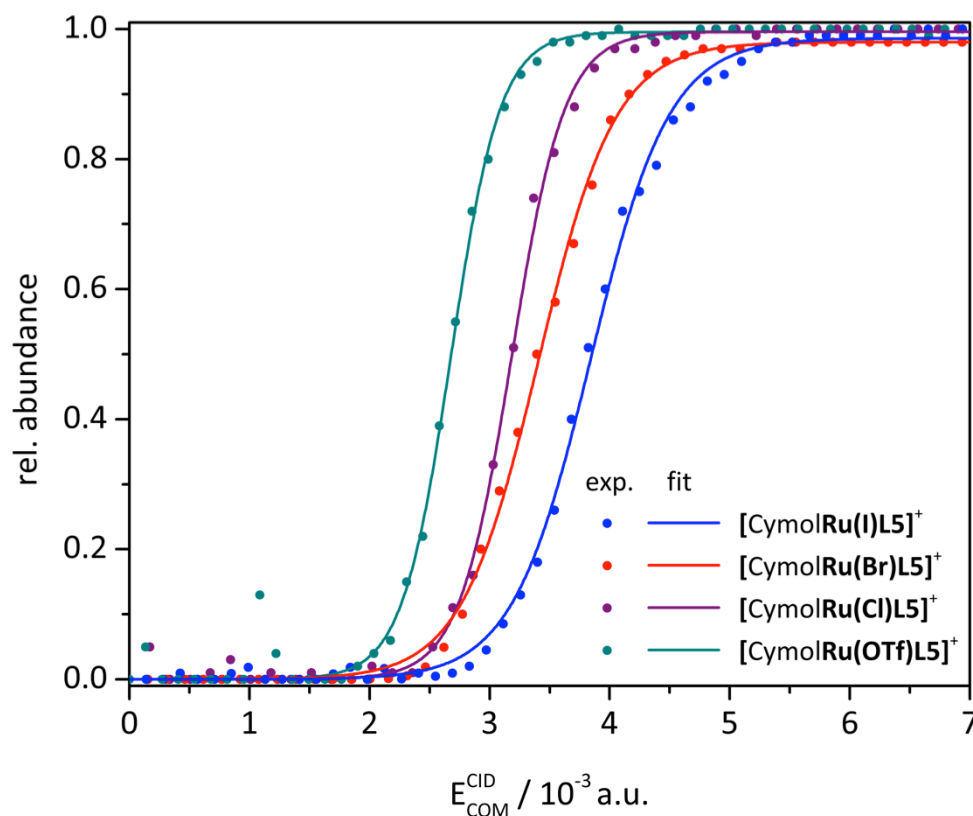
Der Einfluss des koordinierenden Anions auf die Aktivierung wurde in den nachfolgend beschriebenen CID-Messungen anhand der Komplexe aus Kapitel 3.2.6 (Schema 3.21, Seite 80) näher untersucht (Abb. 3.33). Die erhaltenen Aktivierungsbarrieren korrelieren sehr gut mit der Basizität der Halogenide in Lösung und ergeben folgende Reihung der Aktivierungsbarrieren:



Die schwächste Base Iodid als Abgangsgruppe benötigt in der Reihe der Halogenide die höchste Aktivierungsenergie. Während die Trifluormethansulfonsäure in der Gasphase einen vergleichbaren  $\text{pK}_a$ -Wert wie HBr aufweist, wurde für  $[\text{CymolRu}(\text{OTf})\text{L5}]^+$  die geringste Barriere gemessen.<sup>[196]</sup> Triflat besitzt neben dem koordinierenden Sauerstoffatom zwei

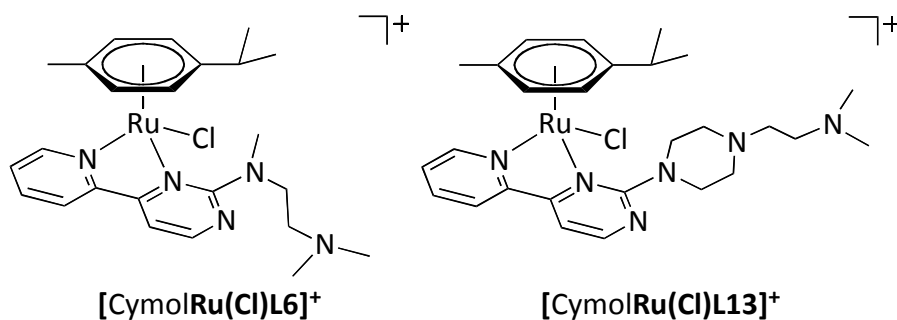
weitere nicht koordinierende Sauerstoffatome, sodass das Proton, das abgespalten werden soll, mit einem dieser beiden Sauerstoffatome wechselwirken kann, woraus sich ein vorteilhafter sechsgliedriger Übergangszustand ergibt.

Dies erklärt auch die bereits bei Raumtemperatur ablaufende Bildung von  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  aus  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}(\text{OAc})_2]$  (**23**) und **L5** (siehe Kapitel 3.2.6, Seite 83). Acetat besitzt ebenfalls ein nicht koordinierendes Sauerstoffatom und ist darüber hinaus deutlich basischer als Triflat.



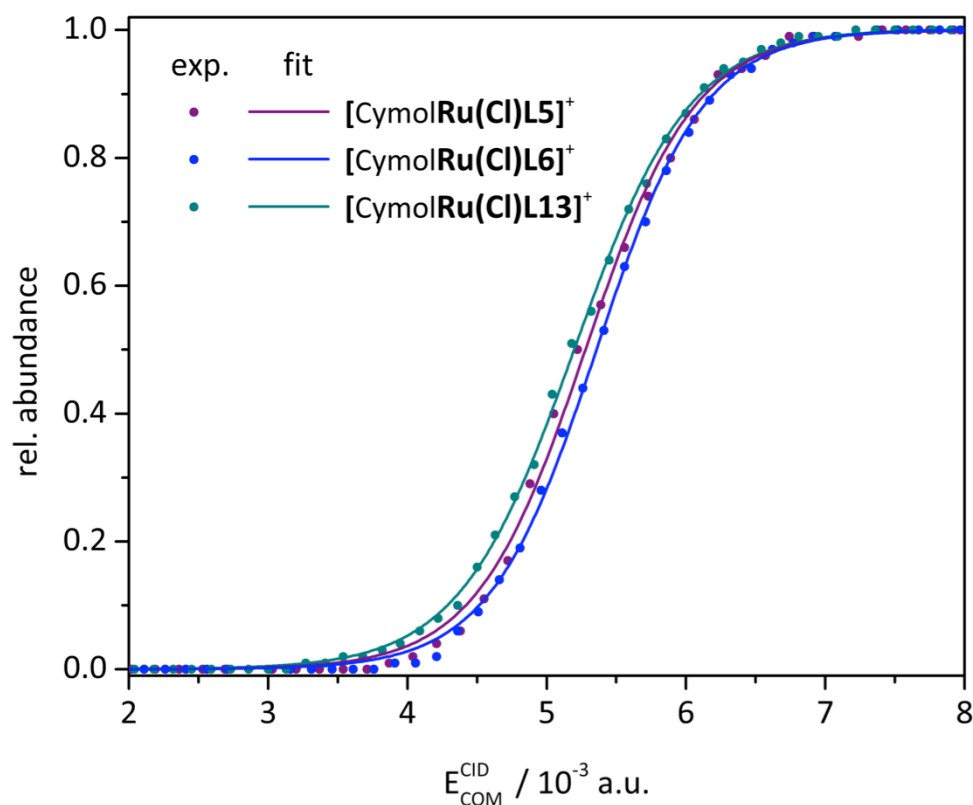
**Abb. 3.33:** CID Untersuchungen der  $[\text{CymolRu}(\text{X})\text{L5}]^+$  Komplexe.

Der Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  mit einem tertiären Aminosubstituenten, zeigte in der Gasphasen-Aktivierungsuntersuchung die geringste Energiebarriere. Die Komplexe  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L6}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L13}]^+$  weisen sowohl tertiäre aliphatische offenkettige als auch zyklische stickstoffhaltige Seitengruppen auf (Abb. 3.34). Dieser Effekt sollte nun mittels ESI-MS CID untersucht werden (Abb. 3.35).



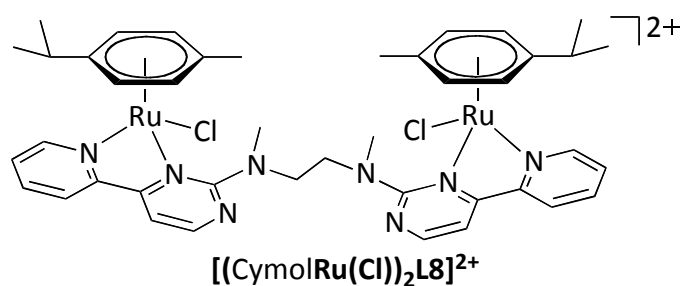
**Abb. 3.34: Übersicht der Komplexe mit tertiärer Aminoereinheit.**

Die Aktivierungsbarriere von Verbindung [CymolRu(Cl)L6]<sup>+</sup>, die eine offenkettige Seitengruppe beinhaltet, liegt energetisch etwas höher als die von [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>. Wie bereits aus Vorarbeiten bekannt, sind Komplexe mit Liganden, die zyklische 5- und 6-Ringe beinhalten, etwas leichter zu aktivieren.<sup>[158,160e]</sup> Dies kann auch im Fall von [CymolRu(Cl)L13]<sup>+</sup> beobachtet werden. Die geringere Flexibilität des zyklischen Piperazingerüsts scheint für die Absenkung der Aktivierungsbarriere verantwortlich zu sein. Die Unterschiede sind jedoch gering. Da die Darstellung von [CymolRu(Cl)L6]<sup>+</sup> und [CymolRu(Cl)L13]<sup>+</sup> zu dem schwierig war, wurden alle nachfolgenden Untersuchungen an dem Komplex [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup> durchgeführt.



**Abb. 3.35:** CID Aktivierungsuntersuchung von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L6}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L13}]^+$ .

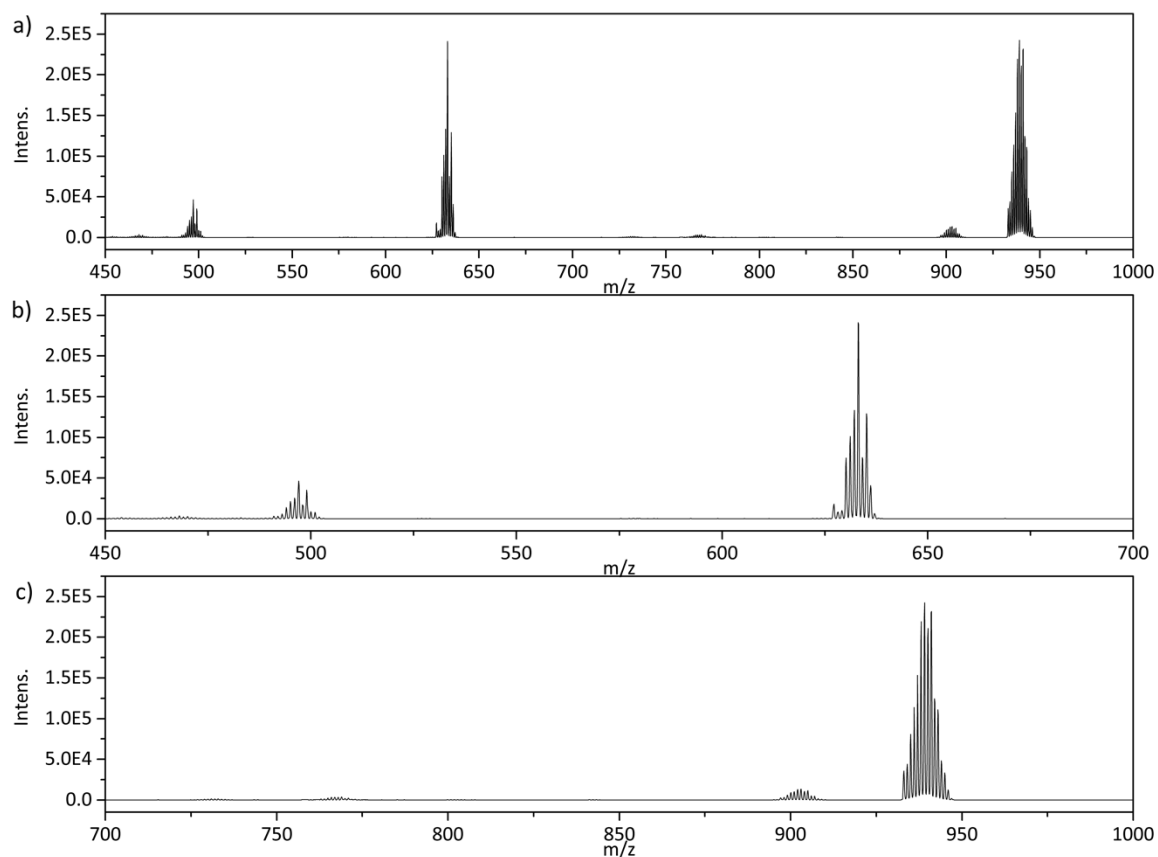
Der bimetallische Komplex  $[[\text{CymolRu}(\text{Cl})]_2\text{L8}]^{2+}$  konnte ebenfalls in der Gasphase isoliert und spektroskopisch untersucht werden (Abb. 3.36).



**Abb. 3.36:** Struktur des bimetallichen Rutheniumkomplexes.

Im Übersichtsspektrum ist deutlich zu erkennen, dass neben dem Mutterionensignal bei  $m/z = 939$  ein Hauptfragment bei  $m/z = 633$  detektiert werden kann (Abb. 3.37). Weitere Fragmente bei  $m/z = 903$  und  $m/z = 497$  weisen ausreichende Intensität auf, um genauer

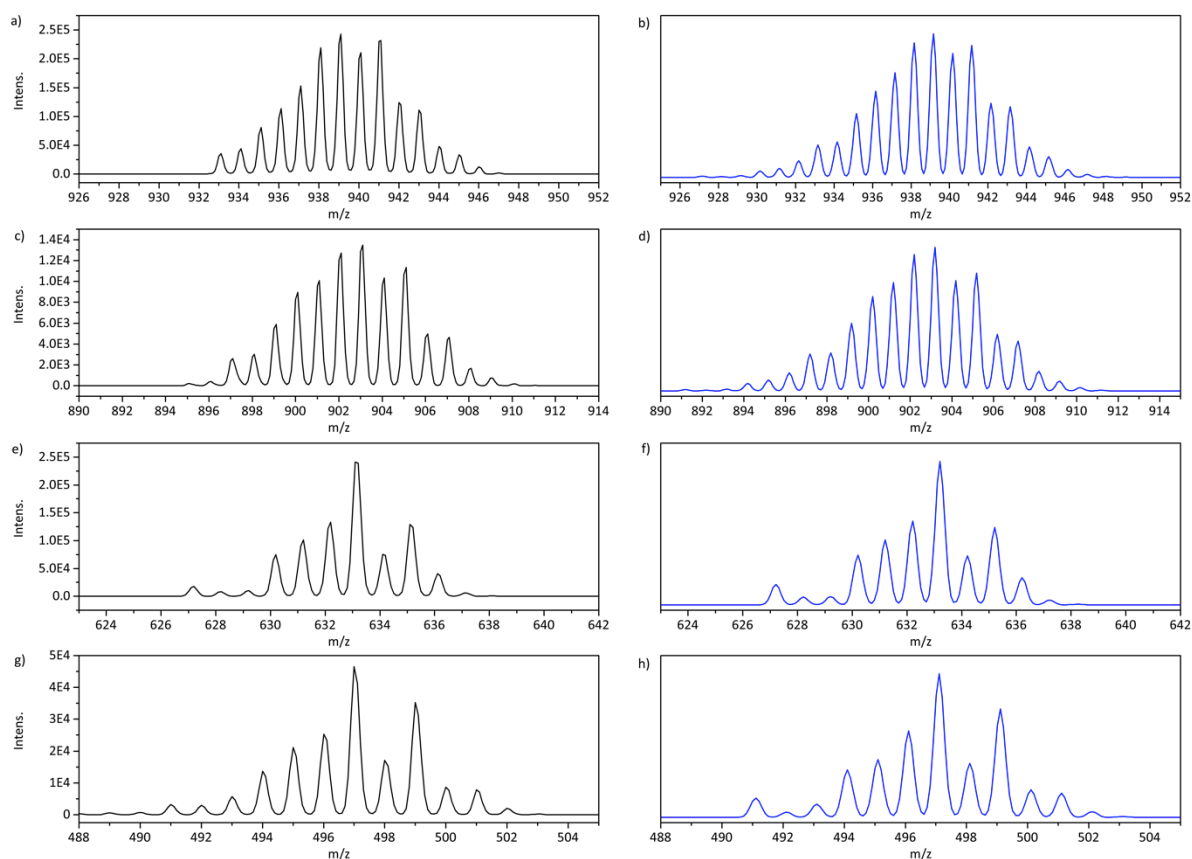
untersucht zu werden. Bei Fragmentierungsversuchen wurde festgestellt, dass neben der Abspaltung von HCl aufgrund eines rollover-Prozesses weitere Fragmentierungskanäle vorliegen.



**Abb. 3.37: ESI-MS-Spektrum des bimetallichen Komplexes  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}$ ; a) Übersichtsspektrum  $m/z = 400\text{--}1000$ ; b) Ausschnitt  $m/z = 450\text{--}700$ ; c) Ausschnitt  $m/z = 700\text{--}1000$ .**

Eine detaillierte Darstellung der Signale sowie die entsprechenden Simulationen bietet Abb. 3.38. Durch die Isotopenverteilung lässt sich ein bimetallicher Rutheniumkomplex (a und c) sehr gut von einer einkernigen Rutheniumverbindung (e und g) unterscheiden.





**Abb. 3.38:** Fragmentierungen mit Simulationen des bimetallichen Komplexes  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}$ : a)  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}-\text{H}^+\text{]}^+$  und b) Simulation von  $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ru}_2$ ; c)  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}+\text{e}^--\text{HCl}]^+$  und d) Simulation von  $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{ClN}_8\text{Ru}_2$ ; e)  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}-\text{HCl}-(\eta^6\text{-}p\text{-CymolRuCl})^+\text{]}^+$  und f) Simulation von  $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{N}_8\text{Ru}$ ; g)  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}-\text{HCl}-(\eta^6\text{-}p\text{-CymolRuCl})^+-\text{Cymol-H}_2\text{]}^+$  und h) Simulation von  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_8\text{Ru}$ .

Der Mutterkomplex  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}-\text{H}^+\text{]}^+$  kann in der Gasphase als einfach positiv geladenes Teilchen (a) nachgewiesen werden, das durch die ganzzahligen Massendifferenzen im Spektrum eindeutig zuordenbar ist. Die Simulation von  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}-\text{H}^+\text{]}^+$  (Abspaltung eines Protons) stimmt mit dem gefundenen Spektrum sehr gut überein (b). Das Signal bei  $m/z = 903$  mit einer sehr geringen Intensität (c) stimmt mit der Simulation der Verbindung  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}+\text{e}^--\text{HCl}]^+$  sehr gut überein (d). Hierfür muss das zweifach positiv geladene Mutterion  $[(\text{CymolRu}(\text{Cl}))_2\text{L8}]^{2+}$  ein Elektron aufnehmen und HCl abspalten. Das Signal mit der höchsten Intensität neben dem

Muttersignal (e) weist ein Isotopenmuster auf, das für eine einkernige Rutheniumverbindung spricht. Die Simulation, bei der neben der Abspaltung eines Moleküls HCl eine weitere Abspaltung von  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}]^+$  angenommen wird, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gefundenen Massenspektrum (f). Massenspektrum g und Simulation h zeigen neben den Abspaltungen von HCl und  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}]^+$  noch eine weitere Abspaltung von Cymol und  $\text{H}_2$ . Die Intensität dieses Fragments ist etwas höher als die Fragmentierung der HCl Abspaltung.

Trotz der vielen Fragmentierungskanälen wurden CID Messungen durchgeführt, um eine Einordnung der Energiebarriere vorzunehmen (Abb. 3.39). Eine genaue Bestimmung der Energie ist jedoch nur bei einem Fragmentierungskanal möglich. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Stabilität des zweikernigen Komplexes in der Gasphase im Vergleich zu den einkernigen Komplexen niedriger ist. Zum Vergleich wurde die CID Kurve des Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  hinzugefügt.

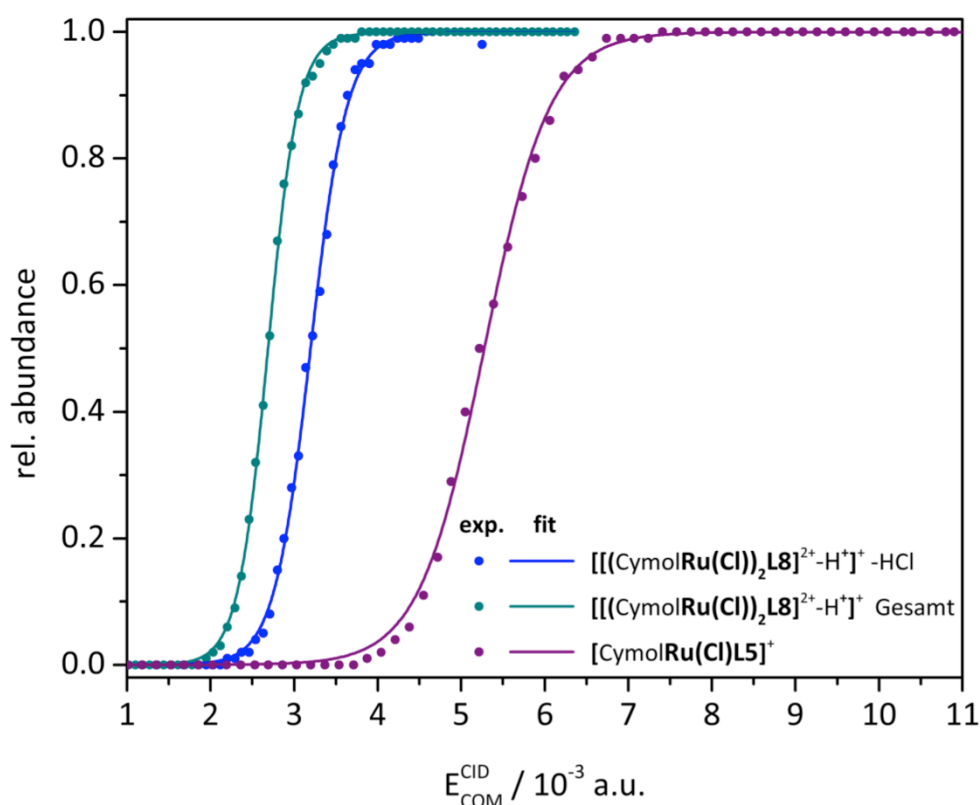


Abb. 3.39: CID Kurven des bimetallichen Komplexes  $[\text{((CymolRu(Cl))}_2\text{L8)}^{2+}\text{-H}^+]^+$ .

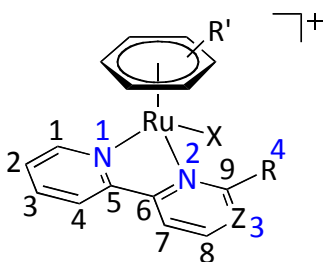
Die aufsummierten CID Kurven aller Fragmente sind energetisch am günstigsten. Die Abspaltung von HCl wurde normiert und zeigt eine höhere Aktivierungsbarriere als die aufsummierten Fragmentierungen. Die benötigte Energie für die Cyclometallierungsreaktion ist im Falle des bimetallischen Komplexes deutlich geringer als die der Verbindung **[CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>**. Dieser Effekt kann nicht alleine durch den Einfluss des Liganden **L8** erklärt werden. Vielmehr beeinflusst das zweite Metallzentrum die Aktivierung. Ein kooperativer Effekt der Metalle könnte für die Absenkung der Aktivierungsenergie verantwortlich sein.

Durch CID ESI-MS Untersuchungen wurden Erkenntnisse über die elektronischen und sterischen Einflüsse sowohl des Arylliganden und der *N,N'*-Liganden als auch der koordinierenden Anion auf die rollover-Cyclometallierung gewonnen. Dies führt zu einem tieferen Verständnis über die energetischen Rahmenbedingungen der rollover-Cyclometallierung. Der kinetische Isotopeneffekt zeigt, dass bei der Aktivierung das Metallzentrum selbst eine wesentliche Rolle spielt. Der Einfluss des Metallzentrums wird im Kapitel 3.6.2 weiter untersucht.

### 3.3.3 Quantenmechanische Berechnungen zur Aktivierung und Hydridübertragung

Die quantenmechanischen Berechnungen wurden von Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel unter Verwendung des Programmpakets Gaussian03 durchgeführt.<sup>[197]</sup> Zur Berechnung wurde das Funktional B3LYP in Kombination mit dem Basissatz 6-31G\* für die Atome C, N, O, S, H, F, Cl, Br, I und dem Basissatz Stuttgart/Dresden ECP für das Metall Ru verwendet.<sup>[198]</sup>

Erste Berechnungen zum rollover-Mechanismus und zur Abspaltung von HCl in der Gasphase wurden von uns bereits für einige Verbindungen veröffentlicht.<sup>[158]</sup> Die berechneten Geometrien werden im Folgenden mit Buchstaben gekennzeichnet, die Übergangsstrukturen erhalten die beiden Buchstaben der beiden Strukturen, die sie verbinden. Die Nummerierung der Atome folgt den Festkörperstrukturen (Abb. 3.40, siehe Kapitel 3.2.6, Seite 66).



**Abb. 3.40:** Nummerierung der Atome in den Komplexen  $[\text{ArylRu}(\text{X})\text{Ln}]^+$ .

Abb. 3.41 zeigt für die vier koordinierenden Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  und  $\text{OTf}^-$  in  $[\text{CymolRu}(\text{X})\text{L5}]^+$  den Verlauf der Reaktion sowie der Differenzen der freien Reaktionsenthalpien  $\Delta\Delta\text{G}$  (normiert auf:  $\Delta\text{G}(\text{A}) = 0$ ).

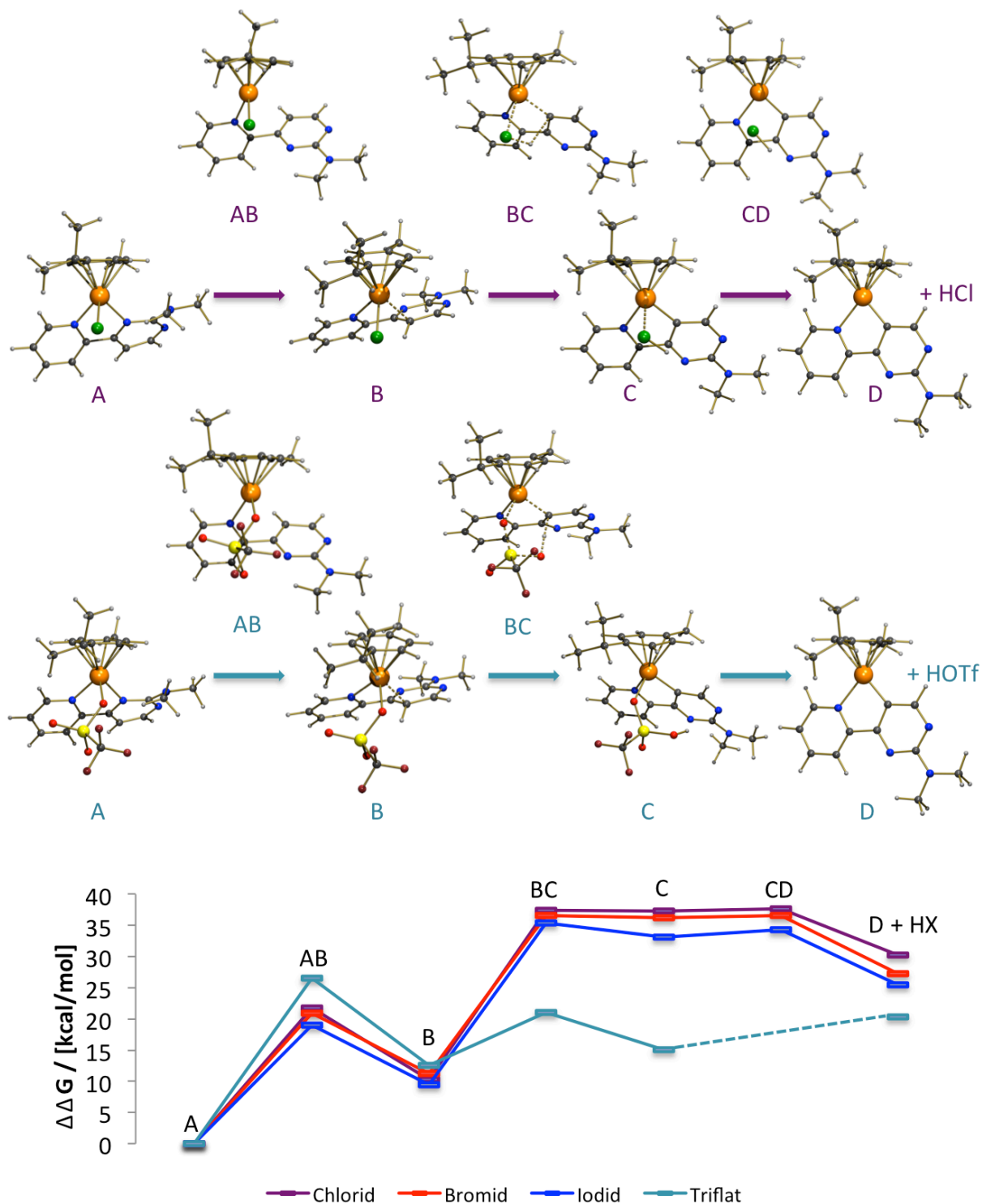


Abb. 3.41: Berechnete freie Reaktionsenthalpie der HX-Eliminierung aus [CymolRu(X)L5]<sup>+</sup>-Verbindungen; Oben: berechnete Geometrien für die Abspaltung von HCl aus [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>; Mitte: berechnete Geometrien für die Abspaltung von HOTf aus [CymolRu(OTf)L5]<sup>+</sup>.

Die Ausgangsverbindungen, in denen der Ligand  $N,N'$ -koordiniert am Rutheniumzentrum vorliegt, werden mit A gekennzeichnet. Im ersten Übergangszustand AB wird die Ru1-N2-Bindung gebrochen und es findet eine Rotation um die C5-C6-Achse statt. Die Energie dieses Übergangszustands ist bereits deutlich vom Einfluss der Anionen geprägt, da die Bindungsstärke der Ru1-N2-Bindung, wie man an den Kristallstrukturdaten erkennen kann, vom Anionen abhängt. Es zeigt sich, dass die Barriere für den Bruch der Ru1-N2-Bindung für die Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{OTf})\text{L5}]^+$  im Vergleich zu den Halogenidokomplexen um ca. 5 kcal/mol höher liegt (Tabelle 3.9). Im folgenden Schritt findet eine Wechselwirkung des Rutheniumzentrums mit dem Kohlenstoffatom C7 statt (Geometrie B). Die differentiellen Gibbs Enthalpien  $\Delta\Delta G$  der berechneten Strukturen sind hier für alle Anionen ähnlich und liegen im Bereich von 9.4 bis 12.6 kcal/mol.

**Tabelle 3.9: Berechnete Energien, Enthalpien und Gibbs Enthalpien für die Aktivierung von  $[\text{CymolRu}(\text{X})\text{L5}]^+$ .**

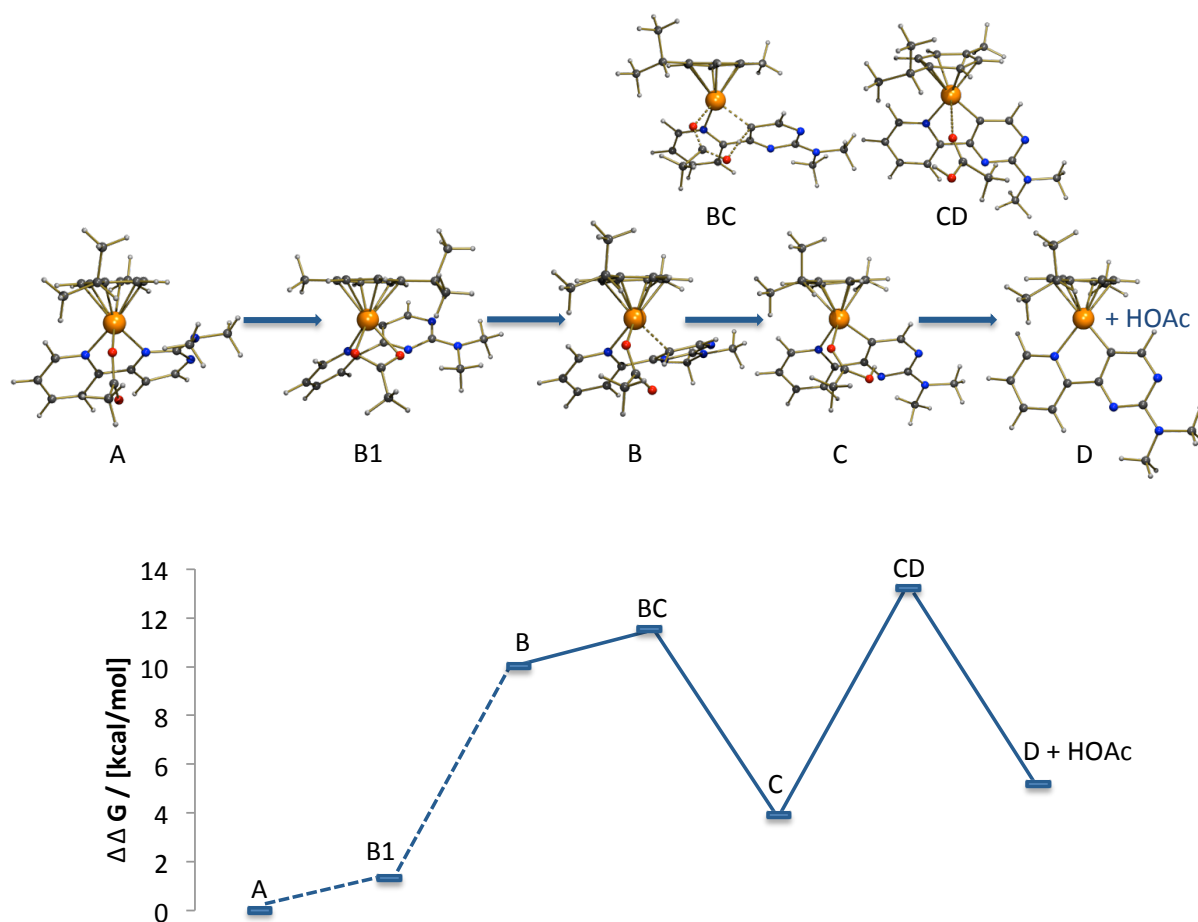
	$\Delta\Delta E/\Delta\Delta H/\Delta\Delta G$ [kcal/mol]			
	$[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$	$[\text{CymolRu}(\text{Br})\text{L5}]^+$	$[\text{CymolRu}(\text{I})\text{L5}]^+$	$[\text{CymolRu}(\text{OTf})\text{L5}]^+$
A	0.00/0.00/0.00	0.00/0.00/0.00	0.00/0.00/0.00	0.00/0.00/0.00
AB	24.94/23.93/21.73	23.48/22.55/20.91	22.22/21.22/19.03	29.14/28.07/26.55
B	13.07/12.66/10.26	12.42/12.13/11.26	12.18/11.65/9.41	14.17/13.85/12.56
BC	44.09/40.06/37.37	42.56/38.30/36.60	42.44/37.78/35.43	27.49/23.07/21.06
C	43.93/40.79/37.29	41.78/38.59/36.25	39.98/36.47/33.18	19.71/18.60/15.05
CD	46.40/42.64/37.62	44.48/40.69/36.56	44.23/39.99/34.34	nicht gefunden
D	48.61/44.42/30.26	45.12/40.81/27.32	44.60/39.94/25.51	39.48/37.29/20.35

Im darauffolgenden Schritt durchläuft der Aktivierungsmechanismus für die Halogenidkomplexe den viergliedrigen bzw. für den Triflatkomplex den sechsgliedrigen Übergangszustand BC. Dabei wechselwirkt das Gegenion mit dem Proton in der 7-Position. Die Bindungen Ru1-C7 und X-H werden gebildet und die Bindungen Ru1-X und C7-H7 gebrochen werden. Energetisch unterscheidet sich BC bei den Halogeniden nur wenig. Für Triflat liegt BC hingegen um mehr als 10 kcal/mol tiefer. Grund hierfür ist die oben erwähnte Ausbildung des sechsgliedrigen Übergangszustands. In diesem Schritt ist deutlich die

Aktivierung der C-H-Bindung durch das Metallzentrum zu erkennen. Die Basizität einer externen Base wie Butyllithium war nicht ausreichend, um das Proton in 7-Position zu deprotonieren (siehe Kapitel 3.2.6). Nur das Zusammenspiel der Aktivierung der C-H-Bindung mit der Deprotonierung des azidifizierten Protons durch das am Metallzentrum gebundenen Anion führt schließlich zur Cyclometallierung. Die folgenden Zwischenstufe C liegt energetisch in etwa im Bereich des vorhergegangenen Übergangszustandes BC. Hier liegen lose Addukte der Säuren HX an das 16 VE-Fragment  $[\text{CymolRuL5}^*]^+$  vor. Der letzte Schritt zur vollständigen Abspaltung von HX verläuft über den energetisch relativ flachen Übergangszustand CD. Für die Verbindung  $[\text{CymolRu(OTf)L5}]^+$  konnte der Übergangszustand CD nicht gefunden werden.

Der energetisch günstigste Reaktionspfad ist bei der Verbindung  $[\text{CymolRu(OTf)L5}]^+$  zu beobachten. Dies steht im Einklang mit den experimentell bestimmten Energien der CID ESI-MS-Messungen. Die Reihenfolge der berechneten Halogenide ist dagegen genau umgekehrt im Vergleich zu den experimentell bestimmten Größen. Aktuell werden zusätzliche Berechnungen von Dr. F. Menges mit dem Basissatz 6-311G\* durchgeführt. Erste Ergebnisse zeigen, dass die Reihenfolge der Aktivierungsbarrieren mit den experimentellen Befunden besser übereinstimmt und sich die gleiche Reihung wie bei den  $E_{\text{COM}}^{50}$ -Werten ergibt. Dieser Basissatz scheint die schweren Atome, wie Brom und Iod besser zu beschreiben.

Die Verbindung  $[\text{CymolRu(OAc)L5}]^+$ , bei der die Aktivierung schon bei Raumtemperatur stattfindet, wurde separat von den oben diskutierten Anionen betrachtet (siehe Kapitel 3.2.6, Schema 3.23, Seite 83). Hier tritt ein etwas veränderter Reaktionsverlauf auf (Abb. 3.42). Ausgehend von Struktur A wurde der Übergangszustand AB nicht gefunden. Stattdessen führt der Reaktionspfad über die energetisch sehr günstige Zwischenstufe B1. In dieser Struktur koordiniert das zuvor  $\eta^1$ -koordinierende Acetat in einem  $\eta^2$ -Modus an das Metallzentrum. Eine analoge Zwischenstufe konnte für  $[\text{CymolRu(OTf)L5}]^+$  nicht gefunden werden. Die berechnete differentielle Gibbs Enthalpie ist mit 1.33 kcal/mol sehr gering (Tabelle 3.10). Der Energiegewinn durch die chelatisierende Koordination des Acetatgegenions kompensiert somit den Energieaufwand für den Bruch der Ru1-N2-Bindung und die Rotation um C5-C6. Die Zwischenstufe B beschreibt wiederum die Wechselwirkung zwischen dem Rutheniumzentrum und dem Kohlenstoffatom C7. Geometrie und Energie dieser Struktur sind vergleichbar mit den oben diskutierten Zwischenstufen B.



**Abb. 3.42:** Berechneter Energieverlauf für die Eliminierung von HOAc durch eine rollover-Cyclometallierung für  $[\text{CymolRu}(\text{OAc})\text{L5}]^+$ .

Für die darauffolgende Deprotonierung des Protons H7 ist der Übergangszustand BC energetisch viel günstiger als bei den bereits beschriebenen Verbindungen. Mit nur 11.54 kcal/mol ist diese Barriere nur halb so groß wie bei  $[\text{CymolRu}(\text{OTf})\text{L5}]^+$ . Die höhere Basizität des Acetats begünstigt diesen Übergangszustand und vereinfacht somit den Übergang in die CH aktivierte cyclometallierte Zwischenstufe C. Die Energie des Zustandes C liegt im Fall von  $[\text{CymolRu}(\text{OAc})\text{L5}]^+$  sehr nahe zur Ausgangsverbindung A. Der bislang energetisch sehr flache Übergangszustand CD ist mit 13.23 kcal/mol nun der höchst liegende Übergangszustand im Reaktionspfad. Jedoch ist die Gesamtenergiebarriere im Vergleich zu den oben diskutierten Strukturen deutlich geringer. Diese Berechnungen sind in sehr gutem Einklang mit der experimentellen Beobachtung, dass im Fall von  $[\text{CymolRu}(\text{OAc})\text{L5}]^+$  die Aktivierung bereits bei Raumtemperatur stattfindet.



**Tabelle 3.10: Berechnete Energie, Enthalpie und Gibbs Enthalpie für die Aktivierung von [CymolRu(OAc)L5]<sup>+</sup>.**

	$\Delta\Delta E/\Delta\Delta H/\Delta\Delta G$ [kcal/mol]
A	0.00/0.00/0.00
B1	4.09/3.91/1.33
B	12.37/11.68/10.03
BC	15.92/12.03/11.54
C	5.85/5.69/3.91
CD	19.02/18.26/13.23
D	22.82/21.28/5.19

Nachfolgend werden die theoretischen Berechnungen für die Verbindung [BenzolRu(Cl)L5]<sup>+</sup> vorgestellt (Abb. 3.43). Die Cyclometallierung unter Abspaltung von HCl verläuft analog zu [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>.<sup>[158]</sup> Die thermodynamischen Daten der einzelnen Geometrien sind in Tabelle 3.11 zusammengefasst. Die Zwischenstufen und Übergangszustände folgen den bereits diskutierten Reaktionspfaden (siehe Abb. 3.41, Seite 119). Die Aktivierungsbarriere ist im Vergleich zu [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup> vergleichsweise niedrig. Die CID Messungen zeigen eine deutlich höhere Energiebarriere für die unsubstituierte  $\eta^6$ -Arylverbindung. Die Ergebnisse der katalytischen Reaktion bekräftigten jedoch die hier berechneten Energiebarrieren.

Die Barriere des Übergangszustandes AB ist nahezu identisch zu der Energie von [CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>. Die Übergangszustände BC und CD sind energetisch günstiger. Dies kann jedoch nicht allein durch den elektronischen und sterischen Einfluss der nun fehlenden Alkylgruppen am Arylliganden erklärt werden. Auch die Endstruktur D ist energetisch günstiger.

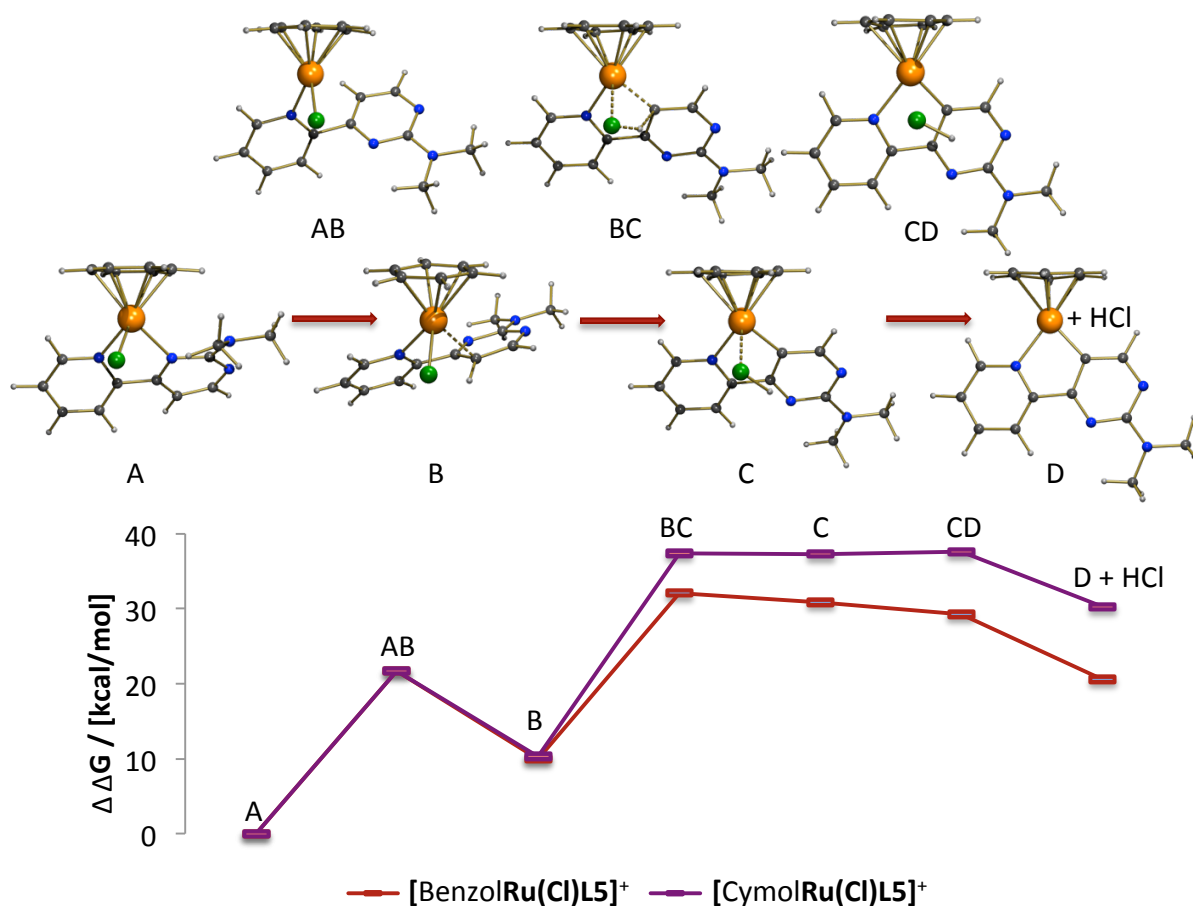


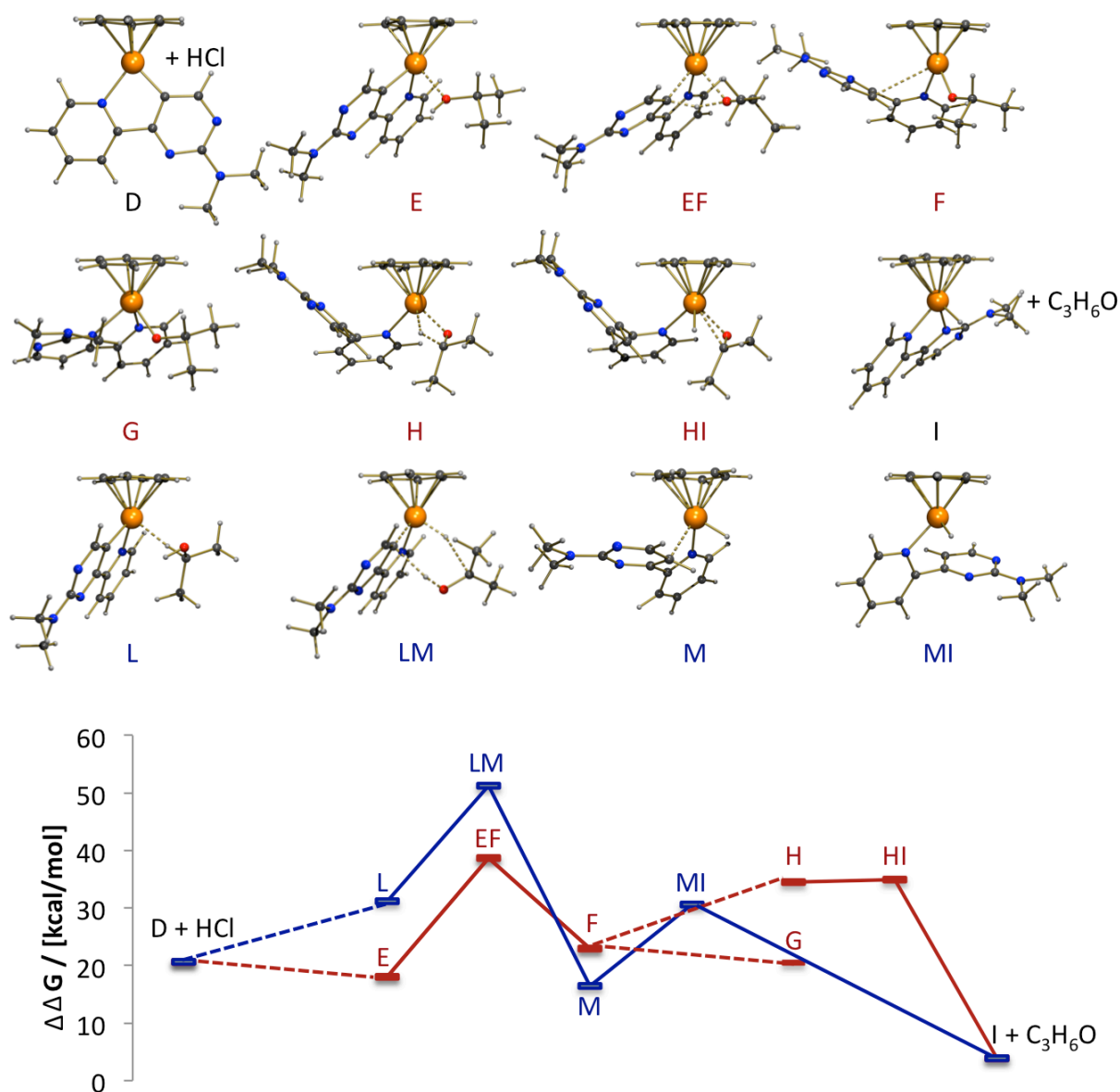
Abb. 3.43: Berechnete Geometrien und freie Enthalpien zur Aktivierung von  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ .

Tabelle 3.11: Berechnete Energien, Enthalpien und Gibbs Enthalpien für die Aktivierung von  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ .

	$\Delta\Delta E/\Delta\Delta H/\Delta\Delta G$ [kcal/mol]
A	0.00/0.00/0.00
AB	24.71/23.67/21.65
B	12.16/11.79/9.93
BC	38.06/33.75/32.03
C	36.21/33.61/30.80
CD	38.74/35.40/29.20
D	37.70/34.04/20.58

Ausgehend von der 16 VE-Endstruktur D des Aktivierungsprozesses folgt in der katalytischen Transferhydrierung nun die Reaktion mit Isopropanol und die Übertragung eines Protons und eines Hydridions auf das Rutheniumzentrum. Die Hydridübertragung kann nach verschiedenen Reaktionspfaden erfolgen. Die hier diskutierten und berechneten Reaktionswege sind die wahrscheinlichsten für den inner-sphere Mechanismus (Abb. 3.44).

Der in rot dargestellte Reaktionspfad entspricht einer schrittweisen Übertragung von Proton und Hydrid auf den Katalysator. An die 16 VE-Struktur D koordiniert zunächst ein Isopropanolmolekül über das Sauerstoffatom. Diese Koordination bringt eine Stabilisierung von ca. 2 kcal/mol (Tabelle 3.12). Der anschließende Übergangszustand EF weist den von BC bekannten viergliedrigen Ring auf. Die Deprotonierung des Protons des Isopropanols erfolgt durch das rutheniumkoordinierte Carbanion. Diese Barriere von EF ist die Höchste im gesamten Aktivierungs- und Hydridübertragungsprozess. Sie liegt mit 38.68 kcal/mol um noch 6.65 kcal/mol über dem Übergangszustand BC, bei dem die Abspaltung des Protons erfolgt. Hier wird deutlich, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nun nicht mehr die Abspaltung von HCl ist, sondern vielmehr die Deprotonierung des Alkohols durch das Carbanion. Die Zwischenstufe F ähnelt Struktur B. Ausgehend von F kann in einer Rückreaktion die erneute Cyclometallierung unter Abspaltung von Isopropanol erfolgen. Dieser Schritt ist ähnlich zur HX-Abspaltung. Ausgehend von F kann aber auch die Koordination von N<sub>2</sub> an das Rutheniumzentrum erfolgen. Die Ausbildung der *N,N'*-Koordination des Liganden **L5** ist mit einem Energiegewinn von ca. 2.5 kcal/mol verbunden und resultiert in Struktur G. Die Hydridübertragung ist aus dieser Struktur nicht möglich, da in der 18 VE-Verbindung keine freie Koordinationsstelle mehr verfügbar ist. Die Wechselwirkung des hydridischen Wasserstoffatoms des Isopropanolats mit dem Metallzentrum ist in Struktur H gezeigt. Hier koordiniert der Ligand **L5** nur über das Stickstoffatom N1. Der Pyrimidinring steht senkrecht zur Pyridinyleinheit. Diese Geometrie liegt ca. 14 kcal/mol höher als G. Im Übergangszustand HI findet schließlich die Hydridübertragung auf das Ruthenium(II)zentrum statt. Die entsprechende Energiebarriere ist mit 0.4 kcal/mol sehr gering. Die Rutheniumhydridstruktur I und das vollständig dissoziierte Acetonmolekül weisen eine Differenz in der Gibbsenthalpie von 3.92 kcal/mol im Vergleich zur Ausgangsverbindung A auf. Somit kann man von einer stabilen Zwischenstufe ausgehen.



**Abb. 3.44:** Berechnung möglicher Reaktionspfade der Hydridübertragung ausgehend von  $[\text{BenzolRuL5}^*]^+$ ; aufeinander folgende Protonen und Hydridübertragung (rot); konzertierter Hydrid und Protonentransfer (blau).

Der in blau gezeigte Reaktionspfad beschreibt eine konzertierte Übertragung des Protons und des Hydrids vom Isopropanol auf den Komplex in der Struktur D. Dieser Pfad weist eine deutlich höhere Energiebarriere auf. Beim konzertierten Mechanismus muss sich das Isopropanolmolekül so anordnen, dass eine Wechselwirkung des hydridischen Wasserstoffatoms mit dem Metallzentrum stattfinden kann. Das Sauerstoffatom des

Isopropanols koordiniert also nicht an das Rutheniumzentrum. Der entsprechende Zustand L ist um 13.15 kcal/mol höher als die sauerstoffkoordinierte Struktur E.

**Tabelle 3.12: Berechnete Energien, Enthalpien und Gibbs Enthalpien von  $[\text{BenzolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  für die Hydridübertragungsreaktion.**

	$\Delta\Delta E/\Delta\Delta H/\Delta\Delta G$ [kcal/mol]
E	20.14/17.29/18.08
EF	41.95/35.50/38.68
F	27.03/24.74/23.00
G	21.04/18.64/20.53
H	39.08/35.08/34.55
HI	40.96/35.13/34.97
I	22.66/16.66/3.92
L	35.90/32.69/31.23
LM	58.64/51.89/51.31
M	36.72/30.40/16.41
MI	51.80/44.75/30.55

Der anschließende Übergangszustand LM weist eine hohe Ordnung auf. Eine gleichzeitige Wechselwirkung des Protons und des Hydrids mit dem Metallzentrum und dem Carbanion ist entropisch unvorteilhaft. Dieser Beitrag trägt maßgeblich zur hohen Barriere bei. In LM koordiniert das basische Carbanion noch stark an das Metallzentrum, gleichzeitig ist das Hydridion schon fast vollständig übertragen. Dies führt zu einer ungeladenen Rutheniumspezies und einer Carbokationenstruktur am zentralen Kohlenstoffatom des Isopropanols. Die folgende Struktur M ähnelt der Struktur B der rollover-Cyclometallierung. Das Metallzentrum wechselwirkt noch mit dem nun protonierten Kohlenstoff. Der anschließende Übergangszustand MI beschreibt eine Rotation um die Achse C5-C6 und endet in der Struktur I. Dieser Übergangszustand besitzt eine Differenz der Gibbs Enthalpien von 14.14 kcal/mol und ist somit im Vergleich zu HI (roter Reaktionspfad) mit einer Barriere von lediglich 0.42 kcal/mol nicht favorisiert.

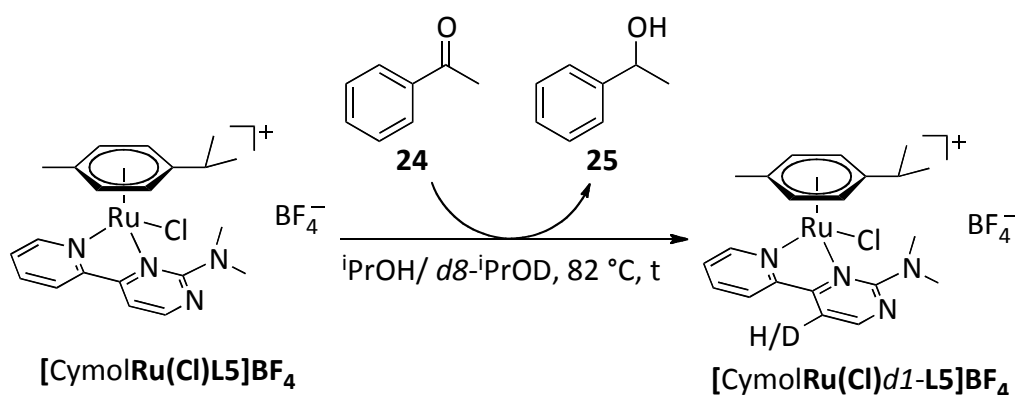
Die berechneten Barrieren stimmen mit den experimentell erhaltenen CID Barrieren sehr gut überein. Der beobachtete inverse Isotopeneffekt (Kapitel 3.3.1, Abb. 3.27, Seite 104) und die theoretischen Berechnungen führen zu der Erkenntnis, dass durch den Einfluss des Metallzentrums das Kohlenstoffatom C7 während der Aktivierung wahrscheinlich einen  $sp^3$ -hybridisierten Zustand durchläuft.

Die quantenmechanischen Betrachtungen zeigen eindeutig, dass eine schrittweise Übertragung des Protons und des Hydridions nach dem inner-sphere Mechanismus energetisch günstiger ist, als ein konzertierter Reaktionspfad. Es kann darüber hinaus gezeigt werden, dass für die hier beschriebene basenfreie Transferhydrierung über die rollover-Cyclometallierung die Abspaltung von HX eine zwingende Voraussetzung ist. Dieser Schritt konnte als Schlüsselschritt in einer Transferhydrierung in Abwesenheit von externen Basen identifiziert werden. Bei basenfreien Umsetzungen werden in der Literatur ebenfalls längere Reaktionszeiten (ca. 24 h) beschrieben als für die deutlich schnellere basenvermittelten Reaktion.<sup>[58–62]</sup> Die Aktivierung von Isopropanol findet in einer basenvermittelten Katalyse durch den Einsatz einer externen, starken Base statt. Das Carbanion, welches während der Cyclometallierung entsteht, ist im Vergleich zu den üblicherweise eingesetzten Alkoxidbasen, (Kaliumhydroxid oder Kaliumtertiärbutanolat) durch die Bindung zum Ruthenium(II)zentrum deutlich schwächer basisch. Für die Aktivierung des Isopropanols durch Deprotonierung wurde eine sehr hohe Übergangszustandsenergie in den DFT-Rechnungen erhalten. Das Zusammenspiel der Aktivierung und des Hydridtransfers ist unabdingbar und zeigt die Bedeutung der genauen Abstimmung zwischen elektronischen und sterischen Eigenschaften von Ligand und Metallzentrum.

Die Berechnungen der Verbindung  $[\text{CymolRu}(\text{OAc})\text{L5}]^+$  stehen im Einklang mit den erhaltenen Ergebnissen in der kondensierten Phase. Der Einfluss des Anions konnte durch die Kombination aus experimentell bestimmten Energiebarrieren mit theoretischen Berechnungen quantifiziert werden. Aufbauend auf diesen Erkenntnissen werden in den nachfolgenden Kapiteln mechanistische Untersuchungen der basenfreien Transferhydrierung vorgestellt, um die Einzelschritte der Katalyse zu verifizieren und den postulierten Mechanismus zu bekräftigen.

### 3.3.4 Mechanistische Untersuchungen zur basenfreien Transferhydrierung

Der in dieser Arbeit postulierte Mechanismus der basenfreien Transferhydrierung basiert auf einem reversiblen rollover-Cyclometallierungsprozess. Um die Reversibilität der rollover-Cyclometallierung zu verifizieren, wurde ein Kreuzexperiment in  $d8$ - $i$ PrOD mit Acetophenon (**24**) und dem Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  bei  $82\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt und in der Gasphase mittels ESI-MS untersucht (Schema 3.28). Als Referenz wurde die gleiche Reaktion in nicht deuteriertem Isopropanol durchgeführt.

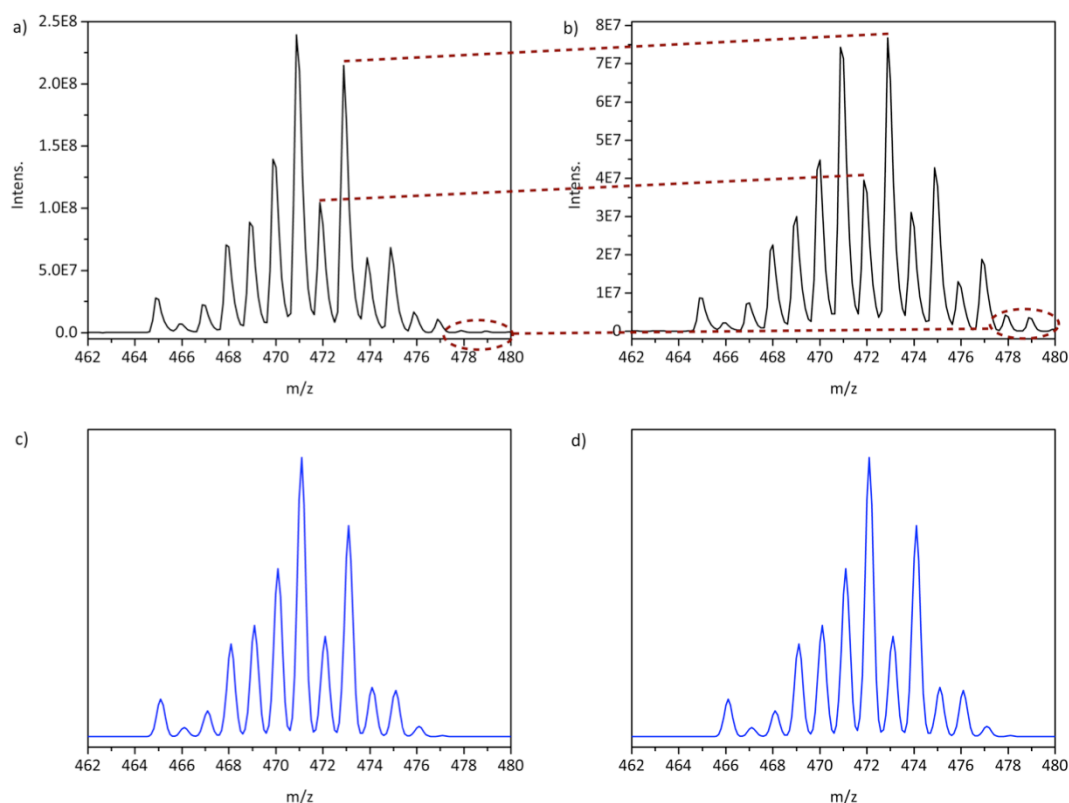


**Schema 3.28:** Kreuzexperimente der basenfreien Transferhydrierung in  $d8$ - $i$ PrOD und in  $i$ PrOH.

Im oben diskutierten Mechanismus verläuft die schrittweise Deuterierung über den aktivierten Katalysator  $[\text{CymolRuL5}^*]^+$ . Ein reversibler Deprotonierungsschritt von  $d8$ - $i$ PrOD durch das intermediär gebildete, basische Carbanion führt deshalb zur Bildung des deuterierten Katalysators  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d1\text{-L5}]^+$ . Der Vergleich der ESI-MS-Spektren ist in Abb. 3.45 gezeigt.

Die abgebildeten Spektren a und b ähneln sich sehr stark. Das Spektrum a zeigt die Umsetzung in  $i$ PrOH und Spektrum b zeigt die Umsetzung in  $d8$ - $i$ PrOD. Das Isotopenmuster, der in Spektrum b gezeigten Spezies, weist eine geringfügige Veränderung der Intensitätsverteilungen der einzelnen Isotopensignale auf. Die Intensität des Isotopensignals bei  $m/z = 472$  steigt etwas an. Vergleicht man die Isotopenverteilung der Simulation von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d1\text{-L5}]^+$  (d) mit dem gefundenen Spektrum, so liegt es nahe, dass die Intensitäts-

steigerung des Signals bei  $m/z = 472$  durch einfache Deuterierung des Komplexes hervorgerufen wird. Hierbei verschiebt sich das höchste Isotopensignal bei  $m/z = 471$  (c) zu  $m/z = 472$  (d).

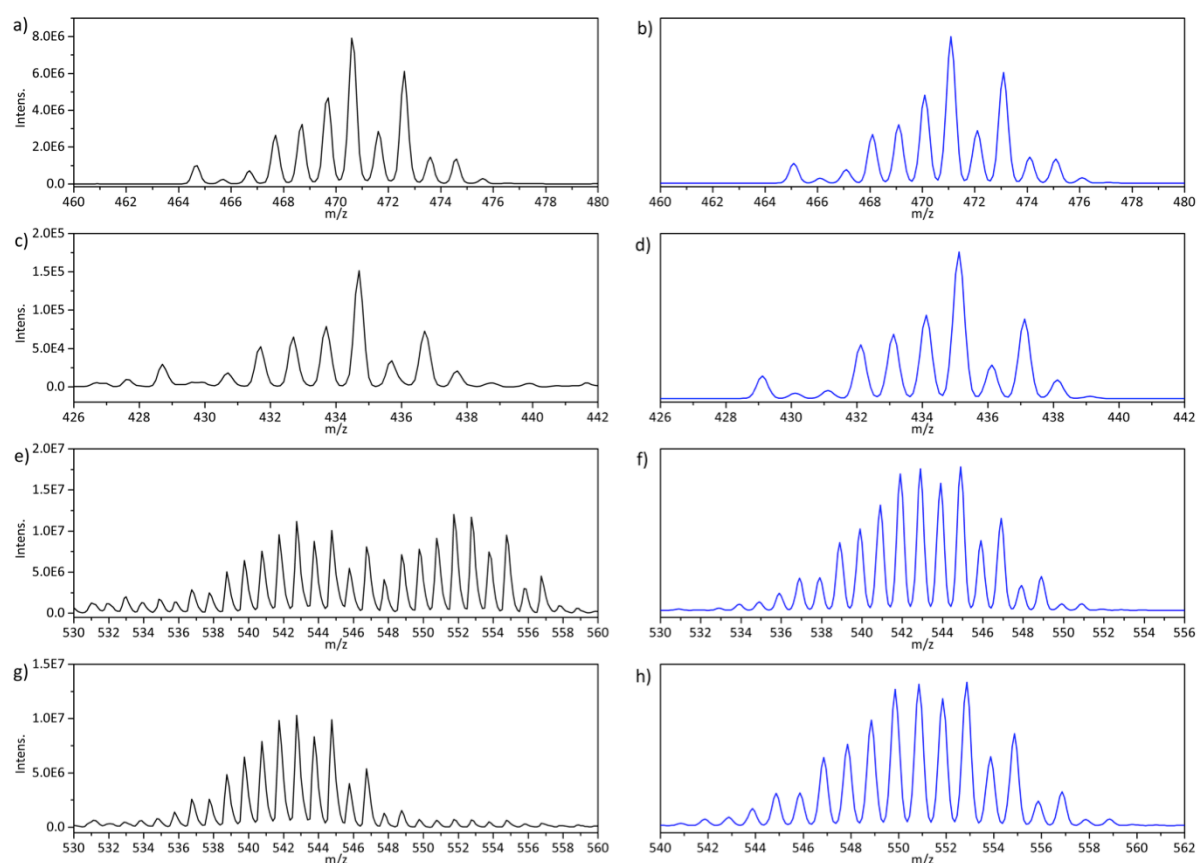


**Abb. 3.45:** a) ESI-MS-Spektrum der Katalyse in  $i\text{PrOH}$ , b) Kreuzexperiment in  $d8\text{-}i\text{PrOD}$ , c) Simulation  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ , d) Simulation  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d1\text{-L5}]^+$ .

Weitere Indizien für eine Deuterierung des Katalysators sind die höher werdenden Isotopensignale bei  $m/z = 476$  und  $m/z = 477$ . Diese Isotopensignale sind isoliert von möglichen Überlagerungen und können sehr leicht identifiziert werden. Das Isotopensignal bei einem Verhältnis von  $m/z = 478$  kann nicht durch eine einfache Deuterierung erklärt werden. Scheinbar kommt es während der Katalyse zu einer Mehrfachdeuterierung. Dies deutet auf konkurrierende Cyclometallierungen weiterer Positionen im Liganden hin und wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[145]</sup> Ein Austausch von anderen aziden Protonen im Komplex durch Deuterium wäre ebenfalls denkbar. Das Kreuzexperiment gibt also Hinweise auf die Anwesenheit eines einfach deuterierten Komplexes  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})d1\text{-L5}]^+$  und unterstützt somit den Mechanismus der Cyclometallierung.



Die in Schema 3.28 gezeigte katalytische Umsetzung wurde ESI-MS-spektrometrisch unter Anwendung von Fragmentierungsexperimenten näher untersucht. Hierzu wurde der Katalysator in Isopropanol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt (Abb. 3.46, a). Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 60 °C erhitzt und ein Massenspektrum aufgenommen (c). Im Anschluss wurde die Mischung auf 82 °C erhitzt (e) und zuletzt das Substrat Acetophenon (**24**) hinzugegeben (g).



**Abb. 3.46:** ESI-MS-Spektren und Simulationen: a) MS von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  in Isopropanol bei R.T., b) Simulation  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$ , c) MS bei 60 °C, d) Simulation  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5-HCl}]^+$ , e) MS bei 82 °C, f) Simulation  $[(\text{C}_{10}\text{H}_{12})\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{C}_3\text{H}_8\text{O})]^+$ , f) MS 30 min nach Zugabe von Acetophenon (**24**), h) Simulation  $[(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_4)\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ .

Das Massenspektrum a zeigt ausschließlich ein Signal bei einem Verhältnis von  $m/z = 471$ . Die Simulation des Kations  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  ergibt eine sehr gute Übereinstimmung der Isotopenverteilung im Spektrum (b).

Bei einer Temperatur von 60 °C konnte neben dem Mutterionensignal bei  $m/z = 471$  eine weitere Spezies mit einer um  $m/z = 36$  geringeren Masse und niedrigerer Intensität beobachtet werden (c). Das Signal bei  $m/z = 435$  deutet auf die Abspaltung von HCl hin, was durch die sehr gut passende Simulation von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5-HCl}]^+$  bestätigt wird (d).

Bei den detektierten Signalen bei  $m/z = 543$  und bei  $m/z = 552$  könnte es sich aufgrund des Isotopenmusters um dimere Rutheniumspezies handeln, die jeweils drei Chloridionen beinhalten. Eine eindeutige Aufklärung der Molekülstrukturen konnte selbst durch Fragmentierungsexperimente nicht erreicht werden. Das Signal bei  $m/z = 543$  könnte einer Spezies mit der Zusammensetzung  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{}^i\text{PrOH})\text{-H}_2]^+$  entsprechen (f). Die Abspaltung von  $\text{H}_2$  z.B. aus der  $p$ -Cymol Einheit der Komplexe wurde bei hohen Fragmentierungsamplituden in der Gasphase beobachtet.

Die dimere Rutheniumspezies bei  $m/z = 552$  kann durch die Zusammensetzung  $(\text{L5})\text{Ru}_2\text{Cl}_3(\text{CH}_3\text{CN})$  beschrieben werden (h). Fragmentierungsexperimente mit diesem Ion zeigten die Abspaltung eines Fragments mit  $m/z = 36$ , was auf die Abspaltung von HCl hindeutet. Bei analogen Untersuchungen in  $d8\text{-}^i\text{PrOD}$  konnte hier die Abspaltung eines Fragments mit  $m/z = 37$  (DCI) beobachtet werden. Bei Zugabe von Acetophenon (**24**) nahm die Intensität des Signals bei  $m/z = 552$  deutlich ab (g). Bei dieser Spezies könnte es sich um einen sogenannten „resting state“ der Katalyse handeln. Diese „resting states“ stammen aus Katalysatorzwischenstufen und können reversibel in diese Zwischenstufen zurück reagieren. In der Literatur werden dimere Rutheniumspezies als „resting states“ in der Katalyse diskutiert.<sup>[199]</sup> Nach 30 min Reaktionszeit entstanden weitere dimere Rutheniumspezies mit sehr geringer Intensität.

Die theoretischen Berechnungen der Hydridübertragung deuten an, dass es sich bei der Generierung des Rutheniumhydrids, die über die Deprotonierung des Isopropanols durch das Carbanion verläuft, um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt handelt (siehe Kapitel 3.3.3, Abb. 3.44, Seite 126). Die nachfolgenden Schritte der Katalyse wurden bis jetzt noch nicht quantenchemisch beschrieben. Das oben beschriebene ESI-MS-Experiment zeigte keine Signale, die Rückschlüsse auf eine mögliche Koordination von Isopropanol an die Katalysatorspezies geben könnte. Es ist jedoch zu erwarten, dass ein Komplex, der durch

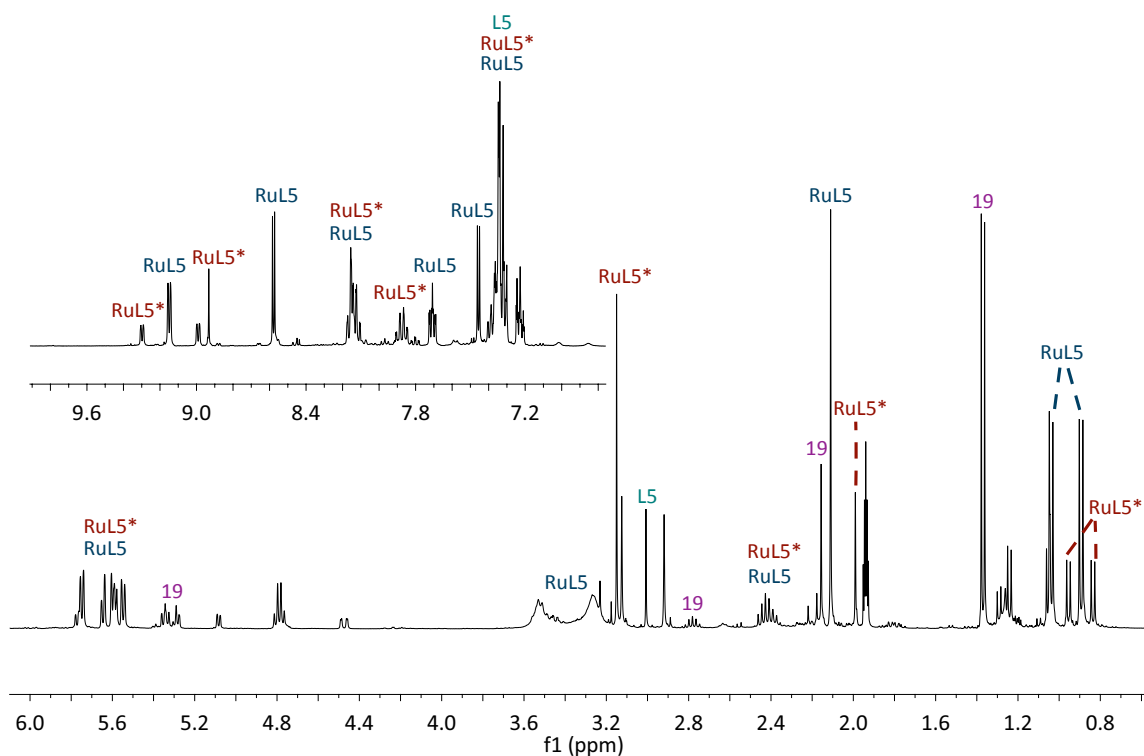
Koordination von Isopropanol an die 16 VE-Spezies [CymolRuL5\*]<sup>+</sup> gebildet wird, unter den Bedingungen in der Gasphasenmassenspektrometrie nicht stabil ist. Die schwache koordinative Bindung zwischen Ruthenium(II) und Isopropanol kann leicht gebrochen werden, eine Dissoziation des Lösungsmittelmoleküls ist sehr wahrscheinlich. Dieser Befund ist jedoch nicht eindeutig, da beim Aktivierungsschritt der rollover-Cyclometallierung die gleiche Spezies gebildet wird. Um mögliche Hinweise auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion zu bekommen, wurden weitere Kreuzexperimente durchgeführt.

Ein Wechsel vom Lösungsmittel auf <sup>i</sup>PrOH zu Cyclohexanol sollte den Hydridtransfer auf das Metall erschweren, weil der Übergang von einem sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom im Alkohol zu einem sp<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoffatom im zyklischen Substrat zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit führen müsste. Bei einer katalytischen Umsetzung in Cyclohexanol wurden ähnliche ESI-MS-Spektren wie mit <sup>i</sup>PrOH erhalten. Die Anlagerung von Cyclohexanol an mögliche Rutheniumspezies konnte nicht beobachtet werden.

Die nachfolgenden Schritte der Katalyse beinhalten die Insertion des Substrats Acetophenon (**24**) in die Rutheniumhydridspezies sowie die Protonierung des metallgebundenen Methylbenzylalkoholats durch ein weiteres Isopropanolmolekül und die Produktabspaltung. Durch einen Austausch von Acetophenon (**24**) gegen *p*-Methylacetophenon in der Reaktionsmischung sollte die Substratanlagerung an ionische Rutheniumspezies leicht zu identifizieren sein, da eine Massenzunahme um  $m/z = 14$  zu beobachten sein sollte. Jedoch wurden auch bei diesem Experiment keine Hinweise auf solche Ruthenium-Substrat-Spezies gefunden.

Diese Experimente geben erste Hinweise darauf, dass der durch die DFT-Rechnungen identifizierte geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Deprotonierung des Isopropanols auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Katalyse zu sein scheint. Untersuchungen in der Gasphase sind zwar hilfreich, jedoch können nur ionische Verbindungen untersucht werden. Des Weiteren kann der Einfluss des Lösungsmittels nicht erfasst werden.

Um weitere Hinweise über die Reaktion zu erhalten, wurden Untersuchungen in der kondensierten Phase mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie durchgeführt. Hierfür wurde die Katalysereaktion bei unvollständigem Umsatz abgebrochen, die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt, der Katalysatorrückstand in CD<sub>3</sub>CN gelöst und mittels NMR-Spektroskopie untersucht (Abb. 3.47).



**Abb. 3.47:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Katalysatorspezies in  $\text{CD}_3\text{CN}$  in der basenfreien Transferhydrierung.

Mehrere Signalsätze, die auf rutheniumhaltige Koordinationsverbindungen hinweisen, können im Spektrum beobachtet werden. Neben dem eingesetzten Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  (im Spektrum verkürzt: **RuL5**) konnte auch der aktivierte Komplex  $[\text{CymolRu}(\text{CH}_3\text{CN})\text{L5}^*]\text{BF}_4$  (im Spektrum verkürzt: **RuL5\***) nachgewiesen werden (Vergleich siehe Abb. 3.22, Seite 84). Der Katalysator liegt aber nach der Reaktion zum größten Teil unverändert vor. Dies deutet auf die Reversibilität des Cyclometallierungsschritts hin. Weitere Koordinationsverbindungen, wie beispielsweise monomeres oder dimeres  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**) sind in eher geringen Konzentrationen zu beobachten. Ein geringer Anteil an freien Liganden **L5** liegt ebenfalls in der Mischung vor.

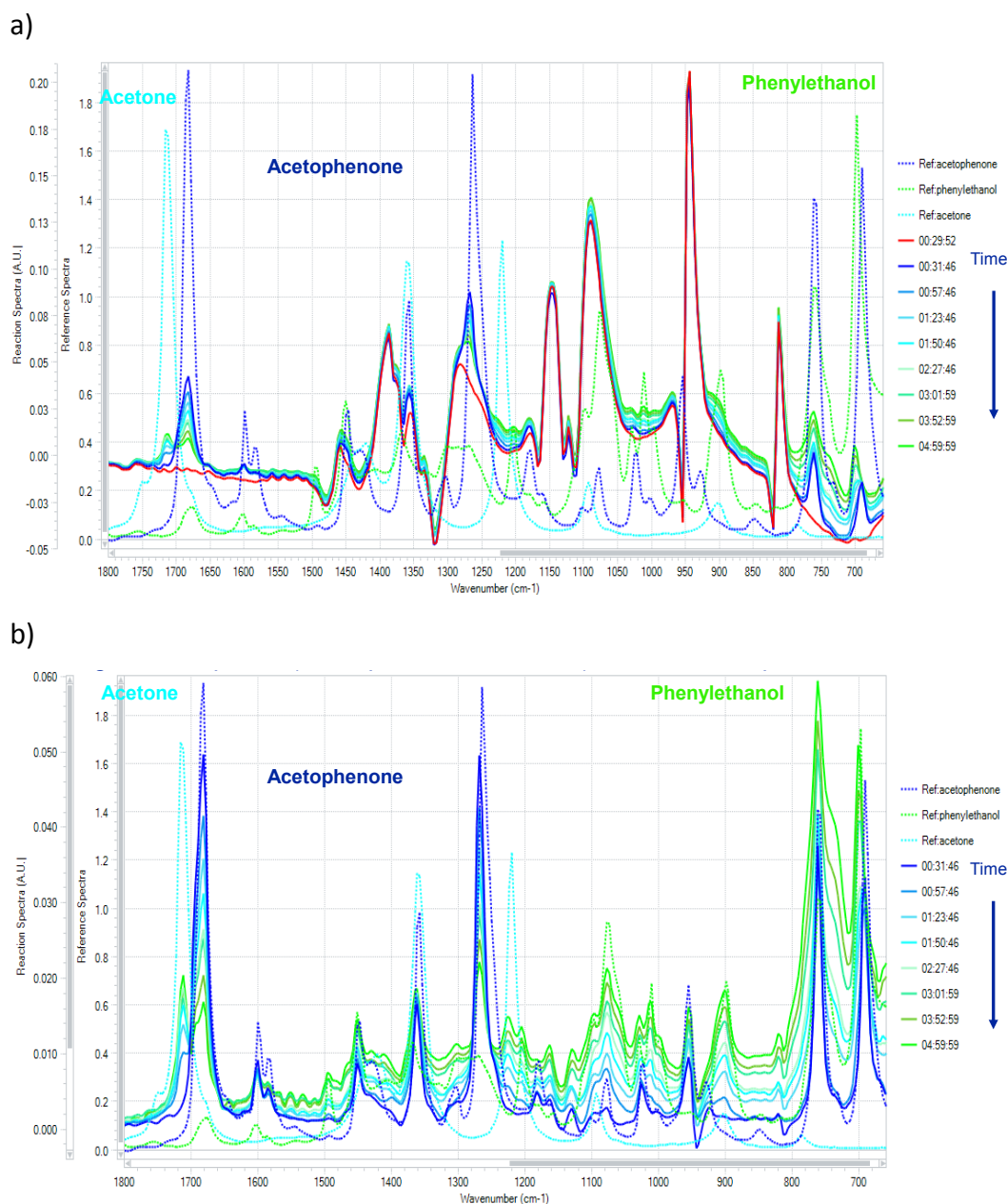
Die wenigen verbleibenden Signale können nicht zugeordnet werden, deuten aufgrund ihrer chemischen Verschiebung jedoch auf Koordinationsverbindungen hin. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigte keine Signale bei einer negativen chemischen Verschiebung, welche auf die Anwesenheit von Rutheniumhydriden in Lösung hindeuten würden.<sup>[184]</sup>

Nachdem das Verhalten des Katalysators während der Reaktion in der Gasphase und in Lösung untersucht wurde, wurden Experimente durchgeführt, die Aufschluss über die Kinetik der Reaktion geben sollen. Dies erfolgte durch Analyse der Konzentrationsänderungen von Startmaterialien und Zwischen-, Neben- bzw. Hauptprodukte auf der Basis von *in-situ* IR-Messungen. Dafür wurden typischen Schwingungsbanden der einzelnen Verbindungen ausgewählt.

Im Katalyseexperiment wurden 5.0 mL <sup>i</sup>PrOH, 0.2 mol/l Acetophenon (**24**) und eine Katalysatorbeladung von 0.5 mol% [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> eingesetzt. Die Reaktion wurde mittels eines ReactIR™ 15 von Mettler Toledo mit integrierter Temperaturmess- und IR-Sonde verfolgt. Der Messbereich betrug 650–4000 cm<sup>-1</sup>. Die Auswertung der Messungen erfolgte durch das Software Paket iCIR™. Die Messungen und Auswertungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Jennifer A. Allen durchgeführt. Aufgrund der geringen Konzentration des Katalysators in der Reaktionsmischung konnte dieser unter den Reaktionsbedingungen nicht verfolgt werden.

Die Referenzsubstanzen Acetophenon (**24**), 1-Phenylethanol (**25**) sowie Isopropanol und Aceton wurden vor der Reaktion mit dem IR-Gerät vermessen und in einer Datenbank hinterlegt, sodass eine Zuordnung der entsprechenden Banden im Fingerprintbereich durchgeführt werden konnte (Abb. 3.48). Der zeitliche Verlauf der IR-Spektren ist zusammen mit den Referenzsubstanzen in a gezeigt. In b wurden die fortgeschrittenen IR-Spektren um das IR-Spektrum zum Zeitpunkt t=0 korrigiert, sodass die Intensitäten der entsprechenden Banden direkt und übersichtlicher miteinander verglichen werden konnten.

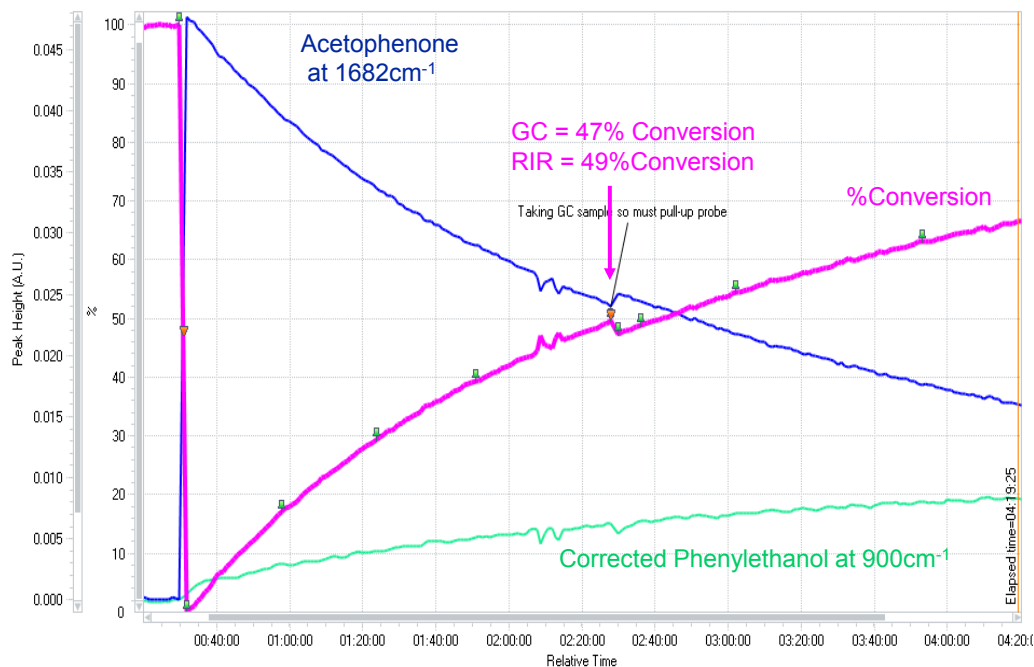
Die für 1-Phenylethanol (**25**) typische Bande bei einer Wellenzahl von 900 cm<sup>-1</sup> steigt während der Reaktion kontinuierlich an. Durch die Subtraktion der Referenzspektren von **24**, Aceton und Isopropanol kann diese Bande isoliert werden, obwohl sie in den Spektren nur als Bandenschulter zu sehen war (Vergleich a). Durch diese Methode lassen sich komplexe Signalüberlagerungen separieren und zeitliche Verläufe und Abhängigkeiten der Konzentration einfach darstellen.



**Abb. 3.48:** Zeitlicher Verlauf der Transferhydrierung von **24** zu **25** über *in-situ* IR-Messungen: a) IR-Spektren der Referenzsubstanzen und des zeitlichen Verlaufs der Reaktion; b) zeitlicher Verlauf der Reaktion nach Korrektur um das bei  $t=0$  gemessene Spektrum.

Anhand der wachsenden Bande bei einer Wellenzahl von  $900\text{ cm}^{-1}$  für **25** und der schwächer werdenden Bande bei  $1682\text{ cm}^{-1}$  für **24** konnte durch die Software der zeitabhängige Umsatz der Reaktion bestimmt werden (Abb. 3.49). Ein Umsatz von 47% nach ca. 2.5 Stunden wurde so bestimmt. Vergleichsmessungen mittels GC ergaben nur geringe

Abweichungen von ca. 2%. Die GC-Ausbeuten wurden nicht um den Responsefaktor korrigiert, sodass man von einer sehr guten Übereinstimmung der beiden Quantifizierungsmethoden sprechen kann.



**Abb. 3.49: Reaktionsverfolgung mittels ReactIR™; Vergleich der Ausbeutebestimmung durch GC und IR.**

Die kontinuierliche Zunahme des Produkts unter Abnahme des Edukts lässt auf eine Reaktionskinetik 1. Ordnung schließen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine detaillierten kinetische Analyse durchgeführt.

Durch den Einsatz einer *in-situ* Messmethode ergeben sich diverse Vorteile: So können beispielsweise mögliche Intermediate in der Katalyse anhand von typischen Schwingungsbanden identifiziert werden. Die Nachweisgrenze der Substanzen liegt jedoch oberhalb der eingesetzten Katalysatorkonzentration, sodass nur die Veränderungen der Reaktanden und der Produkte über *in-situ* IR-Spektroskopie verfolgt werden können. In der untersuchten Reaktion konnte neben den eingesetzten Startmaterialien und den erwarteten Produkten keine weiteren Verbindungen beobachtet werden.

### 3.3.5 Überblick über die mechanistischen Studien zur basenfreien Transferhydrierung

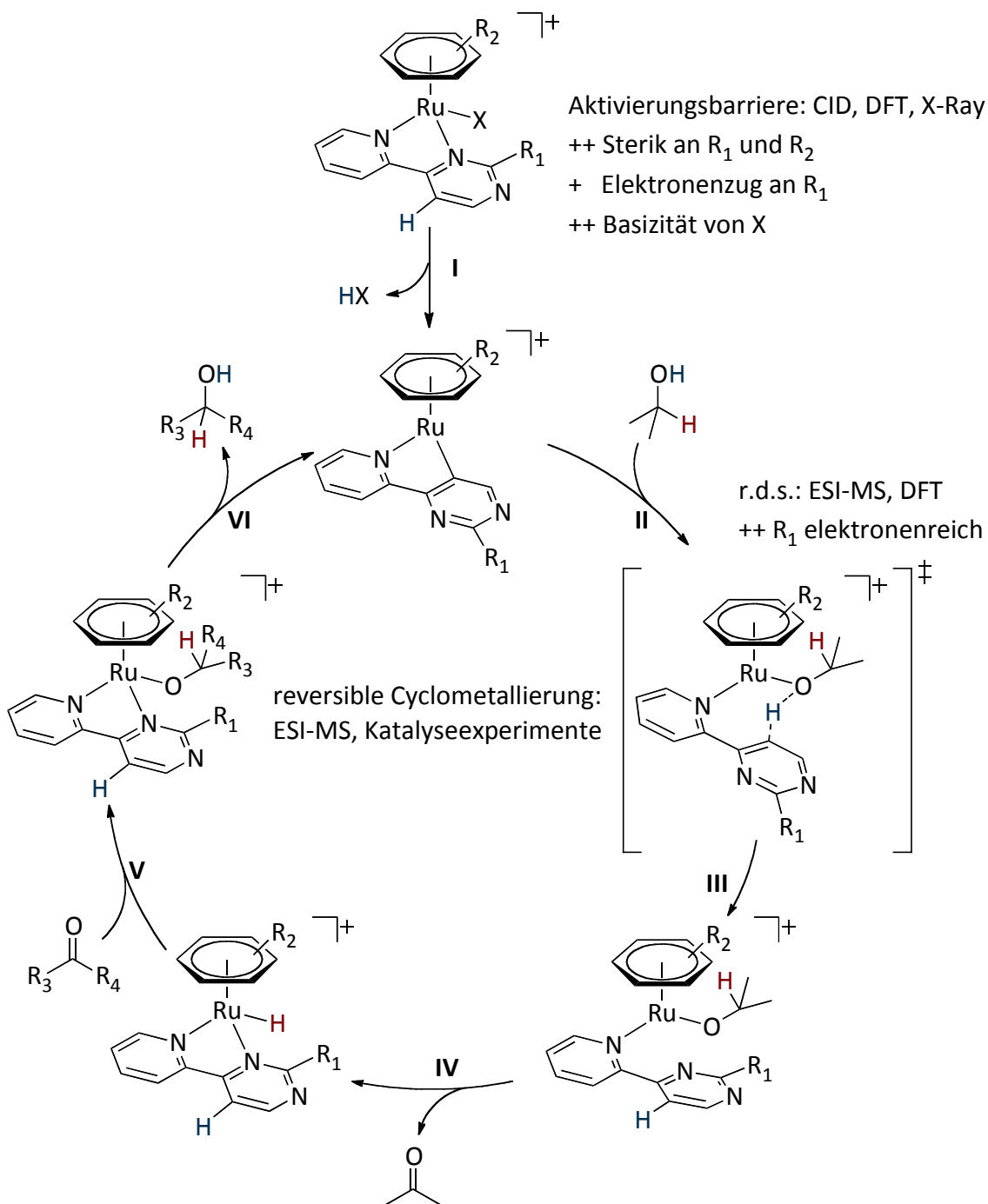
In diesem Kapitel wurden die experimentellen Arbeiten zur Entwicklung einer basenfreien Transferhydrierung beschrieben. Das dabei verfolgte Konzept basiert auf einer reversiblen rollover-Cyclometallierung. Während der Cyclometallierung wird eine koordinative Bindung des *N,N'*-Liganden zum Metallzentrum gebrochen. Anschließend kommt es zur Rotation um die C-C-Bindung, welche die beiden aromatischen Untereinheiten des Liganden verknüpft. Im Anschluss erfolgt die CH-Aktivierung am Metallzentrum. Unter Abspaltung eines Protons und des Anions am Metallzentrum findet eine Substitution statt. Das Carbanion übernimmt nun die Rolle der externen Base und ermöglicht somit eine basenfreie Transferhydrierung. Zur Generierung des Katalysators bedarf es lediglich einer thermischen Aktivierung und keiner weiteren Additive.

Die rollover-Cyclometallierung findet mit anderen Verbindungen oftmals nur bei hohen Reaktionstemperaturen statt. Die hier relevante Aktivierungsbarriere kann jedoch durch rationales Ligandendesign abgesenkt werden. Dieser Prozess wird maßgeblich durch das Metall, die Substituenten im Ligandengerüst sowie die Art der koordinierenden Anionen am Metallzentrum gesteuert. Die bisher in der Literatur beschriebenen Experimente zur Optimierung der Cyclometallierung zeigen zum Teil gegenläufige Trends. Es fehlte eine systematische Optimierung, die Aufschluss über sich positiv auswirkende Effekte beschreibt (siehe Kapitel 1.2). Im Rahmen dieser Arbeit konnten anhand von CID ESI-MS-Messungen, DFT-Rechnungen und einem Vergleich von Röntgenstrukturparametern der Einfluss einer Serie von Liganden am Ruthenium auf die rollover-Cyclometallierung identifiziert und quantifiziert werden.

Die Bindungsstärke, der zu brechenden Ru-N<sub>2</sub>-Bindung, ist abhängig von der Elektronendichte in der aromatischen Untereinheit. Sterisch aufwendige Substituenten, wie zum Beispiel die *N,N*-Dimethylaminogruppe in 2-Position der Pyrimidinyleinheit bewirken eine erleichterte Torsion der beiden aromatischen Untereinheiten im Liganden. Diese Torsion führt zu einer Schwächung der Ru-N<sub>2</sub>-Bindung. Darüber hinaus ist durch die Verdrillung der aromatischen Untereinheiten ein Teil, der für die rollover-Cyclometallierung



benötigten Rotation bereits vollzogen. Der Effekt der sterischen Abstoßung wird durch den Einsatz von *p*-Cymol als  $\eta^6$ -koordinierenden Liganden zusätzlich verstärkt.



**Schema 3.29: Katalysezyklus der basenfreien Transferhydrierung basierend auf dem Konzept der reversiblen rollover-Cyclometallierung.**

Der Einfluss der koordinierenden Anionen  $X^-$  auf die HX-Abspaltung ist signifikant. Durch systematische Variation der Halogenid-Anionen wurde klar, dass die CH-Aktivierung über eine Säure-Base-Reaktion abläuft. Die durchgeführten Aktivitätsuntersuchungen korrelieren mit den experimentell bestimmten sowie theoretisch berechneten Aktivierungsenergien.

Die rollover-Cyclometallierung unter Abspaltung von HX wurde als ein Schlüsselschritt in der hier untersuchten Katalyse identifiziert (Schema 3.29, Schritt **I**). Im Schritt **II** findet die Deprotonierung des Isopropanols durch das zuvor gebildete Carbanion statt. Basierend auf ESI-MS-Studien und DFT-Rechnungen ist es wahrscheinlich, dass dieser Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist. Elektronenreiche Substituenten, die durch +M-Effekte Elektronendichte über den aromatischen Ring auf das in *para*-Position befindliche Carbanion schieben können, begünstigen die Deprotonierung und somit die Katalyse.

Anschließend findet eine  $\beta$ -Hydridübertragung des metallgebundenen Alkoholats auf das Metallzentrum unter erneuter  $N,N'$ -Koordination des Liganden statt (**III** und **IV**). Die Hydridübertragung kann nur an 16 VE-Komplexen vor Erreichen der  $N,N'$ -Koordination stattfinden. Diese Einzelschritte beschreiben die Reversibilität des rollover-Cyclometallierungsprozesses, sie konnten durch DFT-Rechnungen bekräftigt werden. Die anschließenden Schritte der Insertion des Substrats (**V**) und die Produktabspaltung unter Regeneration des Katalysators (**VI**) verlaufen analog zu dem bereits etablierten Mechanismen (siehe Kapitel 1.1.1).

### 3.4 Basenfreie Transferhydrierung

In diesem Kapitel werden einige ausgewählte Optimierungen der basenfreien Transferhydrierung vorgestellt, sowie die Anwendungsbreite des Katalysators [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> untersucht, der sich als insgesamt effizientester Katalysator herausstellte (siehe Kapitel 3.3.1, Tabelle 3.8, Seite 94).

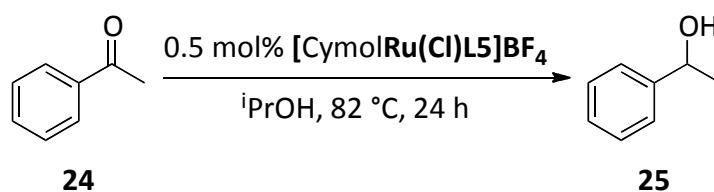
Während der Optimierungen zeigte sich, dass die Qualität des Isopropanols einen sehr starken Einfluss auf die katalytische Aktivität hat. Trocknen und Destillieren des Lösungsmittels sowie der direkte Einsatz ohne weitere Reinigung ergaben jedoch keinen Unterschied bezüglich der Ausbeute. Um reproduzierbare Ausbeuten zu erhalten, wurde für alle Untersuchungen ausschließlich Isopropanol von der Bernd Kraft GmbH eingesetzt. Die Reaktionen wurden unter einer inerten Stickstoffatmosphäre durchgeführt und das Lösungsmittel wurde stets unter Stickstoff gelagert. Darüber hinaus wurde für alle katalytischen Reaktionen jeweils eine Referenzreaktion unter identischen Bedingungen durchgeführt. Bei dieser Reaktion ist die Ausbeute bekannt, sie war stets reproduzierbar. Somit war sichergestellt, dass die im Folgenden getesteten Katalysatoren direkt miteinander sowie mit Katalyseexperimenten, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten durchgeführt wurden, verglichen werden konnten.

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen der basenfreien Transferhydrierung von Acetophenon (**24**) ist in Tabelle 3.13 gezeigt. Eintrag 1 zeigt die bereits diskutierten Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.8 (siehe Kapitel 3.3.1, Seite 94). Eine Verringerung der Menge an Acetophenon (**24**) auf 0.5 mmol ergab eine Erniedrigung der Ausbeute auf 76% nach 24 h. Eine Erhöhung der Menge an **24** bei konstanter Menge Isopropanol ergab eine Ausbeute von 90% nach 24 h. Weitere Variationen der Substrat- sowie der Lösungsmittelmenge lieferten schließlich das Optimum (1.42 mmol **24** in 5.3 mL Isopropanol). Es wurde eine quantitative Ausbeute nach 24 h erhalten (Eintrag 4).

Der eingesetzte Katalysator ist prinzipiell stabil gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit. Um die katalytische Reaktion diesbezüglich zu testen, wurden Katalysen unter einer Atmosphäre von Stickstoff, Argon und Luft durchgeführt sowie 1–3 Äq. Wasser, bezogen auf die Katalysatormenge, zur Reaktion hinzugegeben. Wenn das durch die rollover-Cyclo-metallierung gebildete basische Carbanion generiert wird, kann es sowohl durch Isopropanol

als auch durch Wasser protoniert werden. Da die rollover-Cyclometallierung reversibel ist, sollte die katalytische Umsetzung durch Feuchtigkeit aber nur sehr geringfügig beeinflusst werden. Die entsprechenden Testreaktionen lieferten die gleichen Ausbeuten wie mit trockenem Lösungsmittel. Es ist somit naheliegend, dass die während der Katalyse gebildeten, katalytisch aktiven Spezies unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff sind. Einen sehr großen Einfluss auf die Transformation hat das verwendete Lösungsmittel, das zugleich als Wasserstoffdonor fungiert. Methanol bzw. Glycol führten zu keiner Produktbildung.

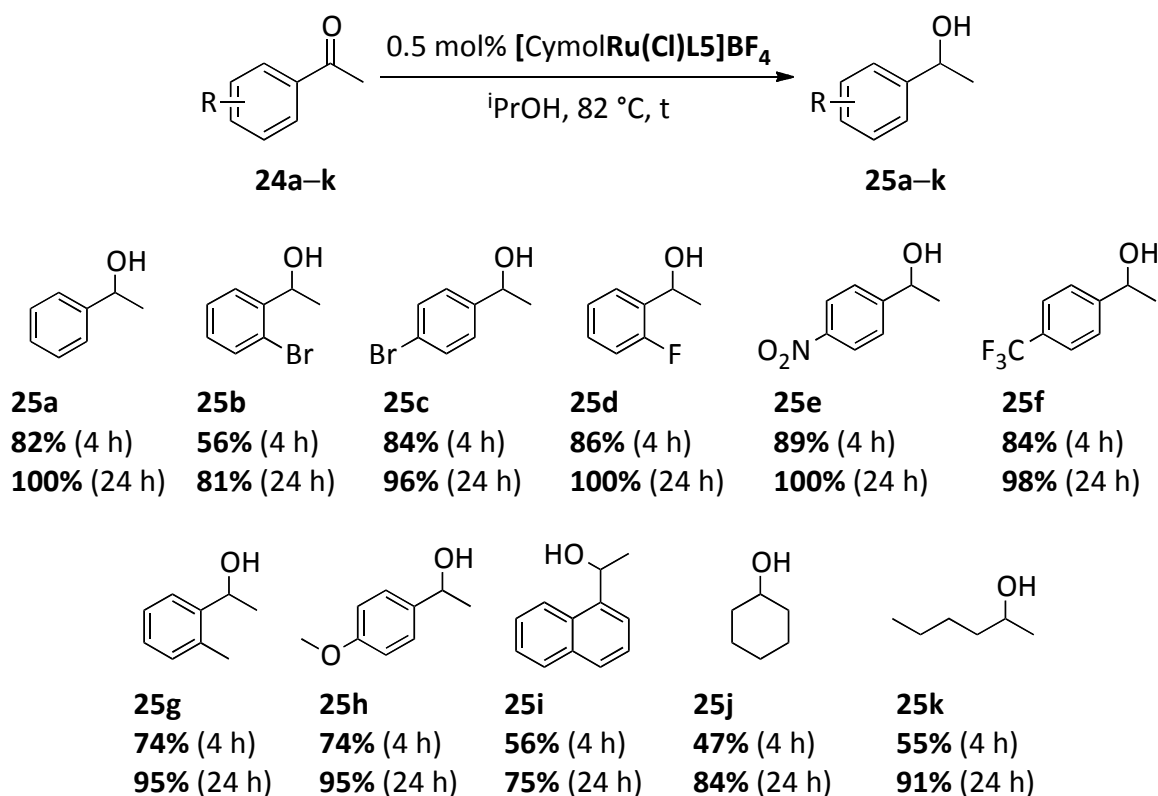
**Tabelle 3.13: Optimierung der Reaktionsbedingungen der basenfreien Transferhydrierung.**



#	<b>24</b> / mmol	V (iPrOH) / mL	<b>25</b> / %
1	1.0	5	97
2	0.5	5	76
3	1.5	5	90
4	1.42	5.3	100

**Reaktionsbedingungen:** 0.5 mol% [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>, iPrOH, 82 °C, 24 h, nicht korrigierte GC-Ausbeuten.

Nachfolgend wurde die Anwendungsbreite der basenfreien Umsetzungen unter optimierten Bedingungen näher untersucht. Die angegebenen Ausbeuten sind als korrigierte GC-Ausbeuten angegeben. Die in der Literatur beschriebenen basenfreien Umsetzungen sind oftmals in ihrer Anwendungsbreite limitiert.<sup>[58–69]</sup> Der Katalysator [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> ist dagegen in der Lage, eine Vielzahl von Substraten umzusetzen. Eine Auswahl ist in Schema 3.30 dargestellt.



**Schema 3.30: Untersuchung der Anwendungsbreite der basenfreien Transferhydrierung von Ketonen **24a–k** zu sekundären Alkoholen **25a–k**.**

Die Reduktion elektronenarmer Ketone verläuft in guten bis sehr guten Ausbeuten (**24b–f**). Die Ausbeuten liegen nach 4 h nahe bei 90%. Eine Ausnahme ist das in *ortho*-Position bromierte Derivat **24b**. Hier kommt möglicherweise ein sterischer Einfluss zum Tragen, was die Ausbeute im Vergleich zu dem *para*-substituierten Bromderivat **24c** um 28% nach 4 h verringert. Der kleinere Fluorosubstituent in Verbindung **24d** hingegen führt nach 4 h mit 86% zu einer vergleichbar hohen Ausbeute wie die *para*-substituierten, elektronen-defizitären Substrate. Die Reaktion toleriert weitere funktionelle Gruppen wie z.B. Nitrogruppen in **24e**. Beachtlich sind die quantitativen Ausbeuten nach 24 h. Es wurde keine Reduktion der Nitrogruppe beobachtet.

Ein Vorteil der basenfreien Transferhydrierung liegt in Umsetzungen von basenlabilen Substraten wie **24f**, das nach 4 h eine Ausbeute von 84% und nach 24 h von 98% ergab. Es konnte keine Zersetzung des Edukts **24f** oder des Produkts **25f** beobachtet werden.

Der geringe sterische Anspruch einer Methylgruppe in *ortho*-Position beeinflusst die Ausbeute, im Vergleich zum unsubstituierten Acetophenon (**24a**), nur geringfügig. Der Alkohol **25g** bildete sich zu 95% nach 24 h.

Das Substrat **24h** mit einer Methoxygruppe, die über den +M-Effekt sehr viel Elektronendichte in die aromatische Einheit schiebt, konnte nach 24 h in sehr guten Ausbeuten von 95% nachgewiesen werden. Eine etwas geringere Ausbeute im Vergleich zu elektronenarmen Substraten ist nach 4 h Reaktionszeit (74%) zu beobachten. Da diese Ausbeute dennoch etwas höher als bei der elektronenarmen, sterisch gehinderten Verbindung **24b** ist, sollte die Sterik der in *ortho*-Position substituierten Substrate, die Ausbeuten der Reaktion stärker beeinflussen als die elektronischen Faktoren.

Der sterische Einfluss ist bei der Umsetzung des Naphtylketons **24i** deutlich zu erkennen: Der entsprechende Alkohol **25i** wurde innerhalb von 4 h in 56% Ausbeute nachgewiesen. Nach 24 h Reaktionszeit war erstmals keine nahezu quantitative Umsetzung (75%) zu beobachten.

Der zyklische aliphatische Alkohol **25j** ergab nach 4 h eine Ausbeute von 47%. Nach 24 h konnte dieser Alkohol in einer Ausbeute von 84% erhalten werden. Das offenkettige aliphatische 2-Hexanon (**24k**) zeigt ein ähnliches Verhalten wie die sterisch aufwendig, substituierten Verbindungen (91% **25k** nach 24 h).

Neben Ketonen lassen sich unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen auch die reaktiveren Aldehyde hydrieren. Hierzu wurde als Testreaktion Benzaldehyd in Methanol transferhydriert. Unter den optimierten Reaktionsbedingungen der Transferhydrierung wurde nach 1 h bereits ein quantitativer Umsatz zum entsprechenden Benzylalkohol beobachtet. Die Hydrierung von Aldehyden wurde aber nicht näher untersucht, da diese Reaktion in der Literatur bereits hinreichend beschrieben wurde und keine Herausforderung mehr darstellt.<sup>[29,200]</sup>

Die große Anwendungsbreite der basenfreien Transferhydrierung ist ein Alleinstellungsmerkmal der luft- und feuchtigkeitsstabilen Katalysatoren des Typs **[CymolRu(Cl)Ln]X**. Eine weitere interessante Variante der Transferhydrierung ist die reduktive Aminierung. Die reduktive Aminierung ist nahe verwandt zur Reduktion von Ketonen und Aldehyden und wird im folgenden Kapitel vorgestellt.

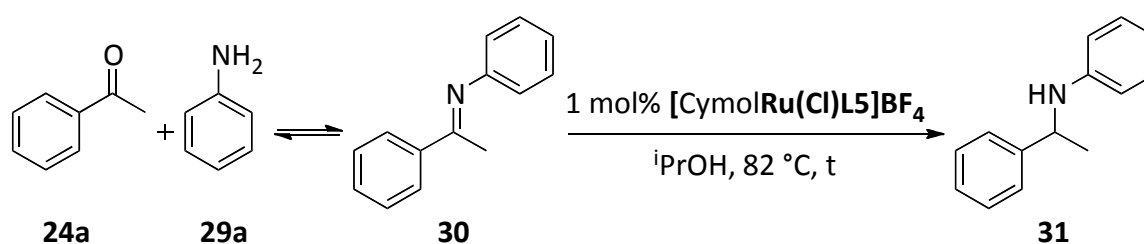
### 3.5 Reduktive Aminierung

Die Transferhydrierung von Iminen und die reduktiven Aminierung laufen in der Regel nach ähnlichen Mechanismen wie die Transferhydrierung von Ketonen und Aldehyden ab (Kapitel 1.1.2.2). Herausforderungen der Transferhydrierung von Iminen sind die Hydrolyseempfindlichkeit sowie die geringe Stabilität vieler Substrate. Daher müssen die Imine oftmals mit Tosyl-, Phosphonyl- und ähnlichen Schutzgruppen versehen werden.<sup>[80–87]</sup> Bis dato ist diese Methode nicht praktikabel, da nur wenige Ketimine und Aldimine kommerziell verfügbar sind. In der Literatur sind nur wenige Umsetzungen dieser Art mit einer akzeptablen Anwendungsbreite beschrieben. Bei allen beschriebenen katalytischen Umsetzungen mussten zur Aktivierung der Katalysatoren Additive verwendet werden. Oftmals werden hierzu externe Basen hinzugegeben, welche aber Umsetzungen basenlabiler Substrate verhindern. Daneben wird die Oligomerisierung der Imine unter basischen Bedingungen begünstigt. Die Katalysatoraktivierung durch die Base kann deshalb vor der eigentlichen Katalysatorkonversion in einem separaten Schritt, der in der Regel Aufarbeitungs- und Reinigungsprozesse beinhaltet, unter einer inerten Atmosphäre stattfinden. Dies ist wenig praktikabel. Die Imine stehen zusätzlich in Konkurrenz mit den weiteren Liganden am Katalysatormetall.<sup>[82]</sup> Auch dies schränkt die Substratbreite ein.

Die reduktive Aminierung ist eine sehr elegante Methode zur Darstellung von Aminen ausgehend von Carbonylverbindungen und einer Aminquelle unter reduktiven Bedingungen. Bei dieser Methode findet eine *in-situ* Kondensation der in der Regel gut verfügbaren Carbonylverbindungen mit Aminen statt. Die Freisetzung von Wasser während der Kondensation führt jedoch häufig zur Zersetzung der eingesetzten Edelmetallkatalysatoren. Auch wenn die reduktive Aminierung der Transferhydrierung stark ähnelt, gibt es bis heute kaum Katalysatoren, die praktikabel genug sind, um beide Transformationen ohne weitere Anpassung zu katalysieren. Katalysatoraktivierung, durch beispielsweise  $\text{Ag}^+$ -Salze, machen diese Reaktion wiederum unwirtschaftlich.<sup>[100]</sup> Amine sind häufig eingesetzte Bausteine in chemischen Reaktionen.<sup>[70–72,78,79]</sup> Eine universelle Darstellungsmethode durch *in-situ* Kondensation von gut verfügbaren Carbonylverbindungen mit Aminen wäre somit wünschenswert.

Der dargestellte Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  wurde deshalb zusätzlich zur basenfreien Transferhydrierung auch auf die Aktivität in der reduktiven Aminierung getestet. Der Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  zeigt sehr gute Stabilität gegenüber Wasser und bringt somit optimale Voraussetzungen für die reduktive Aminierung mit sich (Kapitel 3.4).

In einer ersten Testreaktion wurde Acetophenon (**24a**) mit Anilin (**29a**) in Isopropanol umgesetzt (Schema 3.31). Unter Abspaltung von Wasser kondensiert Acetophenon (**24a**) mit Anilin (**29a**) unter den Reaktionsbedingungen zum Ketimin **30**. Dieses Gleichgewicht ist der Reduktionsreaktion vorgelagert.



**Schema 3.31: Reduktive Aminierung von 24a über das *in-situ* generierte Ketimin 30.**

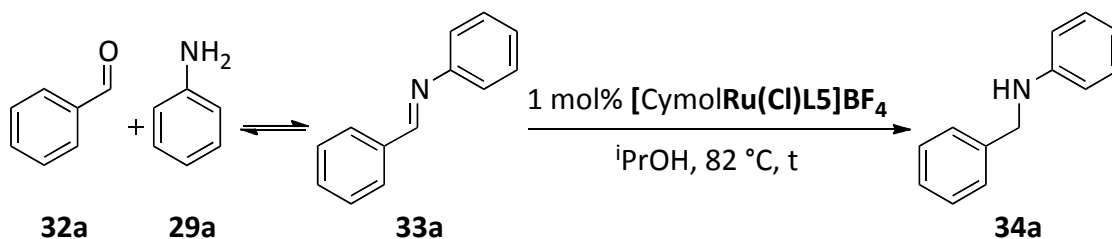
Der gleiche Katalysator, der auch in der basenfreien Transferhydrierung eingesetzt wurde, katalysiert ebenfalls die Reduktion des Ketimins **30** zum gewünschten Produkt **31**. Bei einer Reaktionstemperatur von  $82\text{ }^\circ\text{C}$  wurde 1 mmol **24a** mit 1.2 Äq. an **29a** und einer Katalysatorbeladung von 1 mol%  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  in 3 mL Isopropanol umgesetzt. Nach 1 h Reaktionszeit wurde das Zwischenprodukt **30** in einer Ausbeute von 83% mittels GC nachgewiesen. Das gewünschte Amin **31** konnte jedoch nur mit einer GC-Ausbeute von 2% nachgewiesen werden. Nach 24 h stieg die Ausbeute von **31** auf 4% und die Ausbeute von **30** sank dabei auf 49%. Auch Nebenprodukte wie 1-Phenylethanol (**25a**) wurden bei dieser Reaktion beobachtet, jedoch in einer sehr geringen Ausbeute ( $< 1\%$ ).

Dieses Experiment bewies, dass der Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  prinzipiell in der Lage ist, die reduktive Aminierung von *in-situ* generierten Iminen zu katalysieren. Die Reaktion ist selektiv und bildet nahezu ausschließlich das gewünschte Produkt **31**. Die Kondensation zum Imin **30** verläuft rasch und scheint demnach in dieser Reaktion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt zu sein. Vielmehr scheint die Reduktion des Ketimins **30** die Reaktionsgeschwindigkeit zu dominieren. Die Aktivität von  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  bleibt



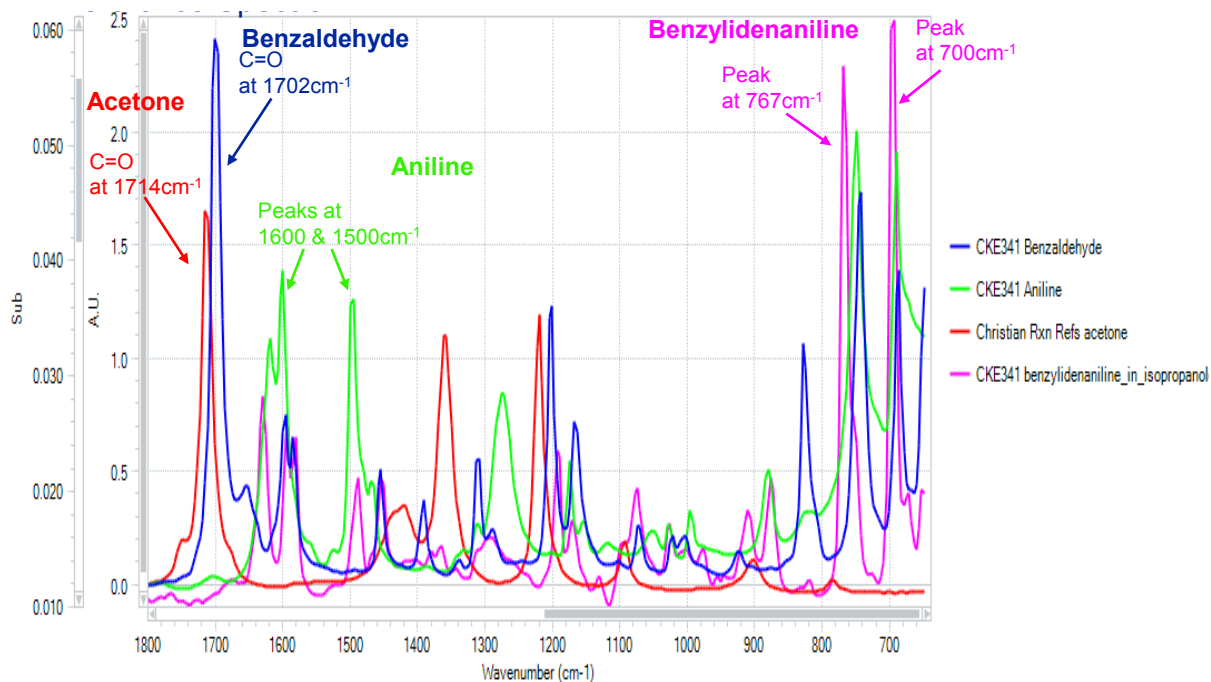
innerhalb der beobachteten 24 h erhalten und deutet darauf hin, dass das durch die Kondensation von **24a** und **29a** zu **30** entstehende Wasser die Aktivität nicht merklich beeinflusst.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Umsetzung von Ketiminen mit  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  prinzipiell möglich ist, wurde als nächstes die Umsetzung reaktiverer Aldimine unter analoger Reaktionsführung untersucht (Schema 3.32). Vergleichbar zur reduktiven Aminierung der Ketone bildet sich auch bei der Reduktion der Aldehyde ein kondensiertes Zwischenprodukt (**33**) aus. Die Aldimine sind im Vergleich zu Ketiminen aufgrund eines elektrophileren Iminkohlenstoffatoms reaktiver in Hydrierungsreaktionen.<sup>[40]</sup> Des Weiteren ist die sterische Hinderung an der Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung deutlich geringer. Als Testreaktion wurde 2 mmol **32a** mit 1.2 Äq. **29a** in 3 mL Isopropanol und einer Katalysatorbeladung von 1 mol%  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  bei 82 °C umgesetzt.



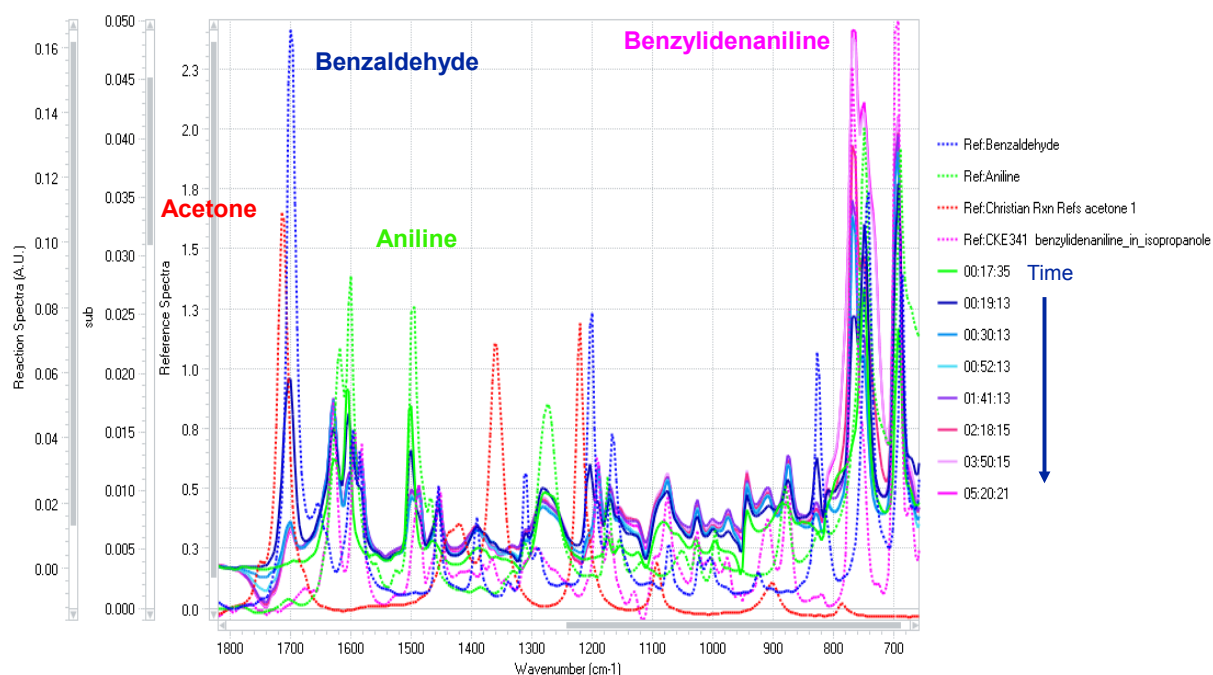
**Schema 3.32: Reduktive Aminierung des Aldimins 33a.**

Die Reaktion wurde mit dem ReactIR<sup>TM</sup> von Mettler Toledo in Echtzeit überwacht. Die Auswertungen wurden in Zusammenarbeit mit Frau Dr. Jennifer A. Allen durchgeführt. Zuerst wurden die IR-Spektren aller Startmaterialien sowie des Zwischenprodukts **33a**, welches kommerziell erhältlich ist, vermessen (Abb. 3.50). Aceton, das während der Reaktion entsteht, wurde ebenfalls als Referenz hinterlegt. Die Signale im Bereich von 700 bis 1200  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristische Gerüstschwingungen der jeweiligen Verbindung. Kleine Änderungen der Molekülstruktur machen sich in diesem Bereich des Spektrums sehr deutlich bemerkbar. Die sehr intensiven Signale bei 767  $\text{cm}^{-1}$  und 700  $\text{cm}^{-1}$  konnten dem Zwischenprodukt **33a** zugeordnet werden.



**Abb. 3.50: Referenzspektren der reduktiven Amininierung.**

Die Überlagerung der Referenzspektren mit einigen ausgewählten IR-Spektren der Reaktionsmischung macht das IR-Spektrum sehr komplex (Abb. 3.51). Das Lösungsmittel Isopropanol wurde mit Hilfe der Software von allen folgenden Reaktionsspektren subtrahiert. Die Referenzspektren sind in Abb. 3.51 gestrichelt dargestellt, während die ausgewählten Reaktionsspektren als Linienspektren dargestellt sind. Die IR-Banden der einzelnen Komponenten sind stark überlagert, isolierte Banden können hierdurch nicht eindeutig verfolgt werden. Eine Zunahme der Intensität der Bandenschultern bei  $750\text{ cm}^{-1}$  und  $734\text{ cm}^{-1}$  ist während der Reaktion zu erkennen. Dies deutet auf die Bildung des Produkts **34a** hin.



**Abb. 3.51:** Überlagerung der *in-situ* Reaktionsspektren sowie der Referenzspektren der reduktiven Aminierung von 32a mit 29a.

Ein Konturplot zeigt die Veränderungen des IR-Spektrums im Laufe der Zeit sehr gut und hilft bei der Identifizierung und Überwachung der signifikanten IR-Banden (Abb. 3.52). Nicht nur isolierte IR-Banden, sondern auch überlagerte Banden können somit zur Auswertung herangezogen werden. Durch Subtraktion aller Referenzspektren können die Reaktionsspektren bereinigt werden und somit die zuvor überlagerten Bandenschultern isoliert werden. Dadurch ist es möglich die Intensitäten der einzelnen Banden besser über die Zeit zu beobachten.

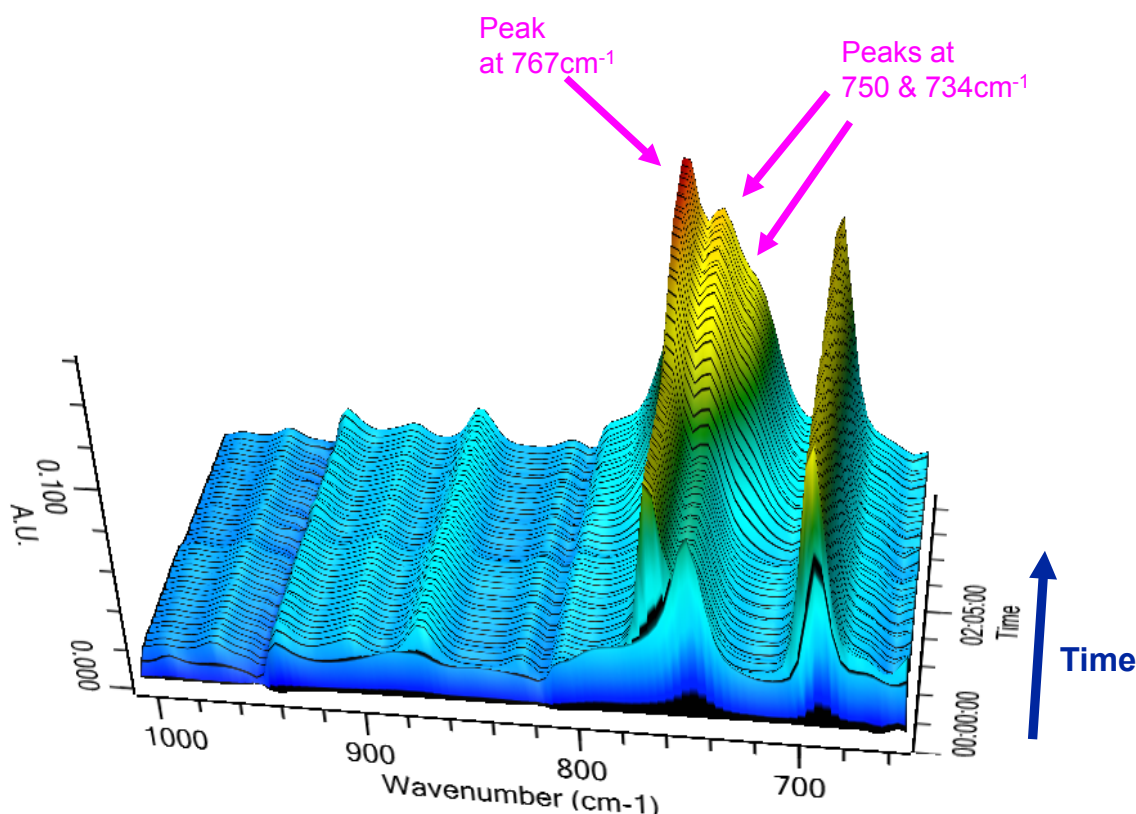


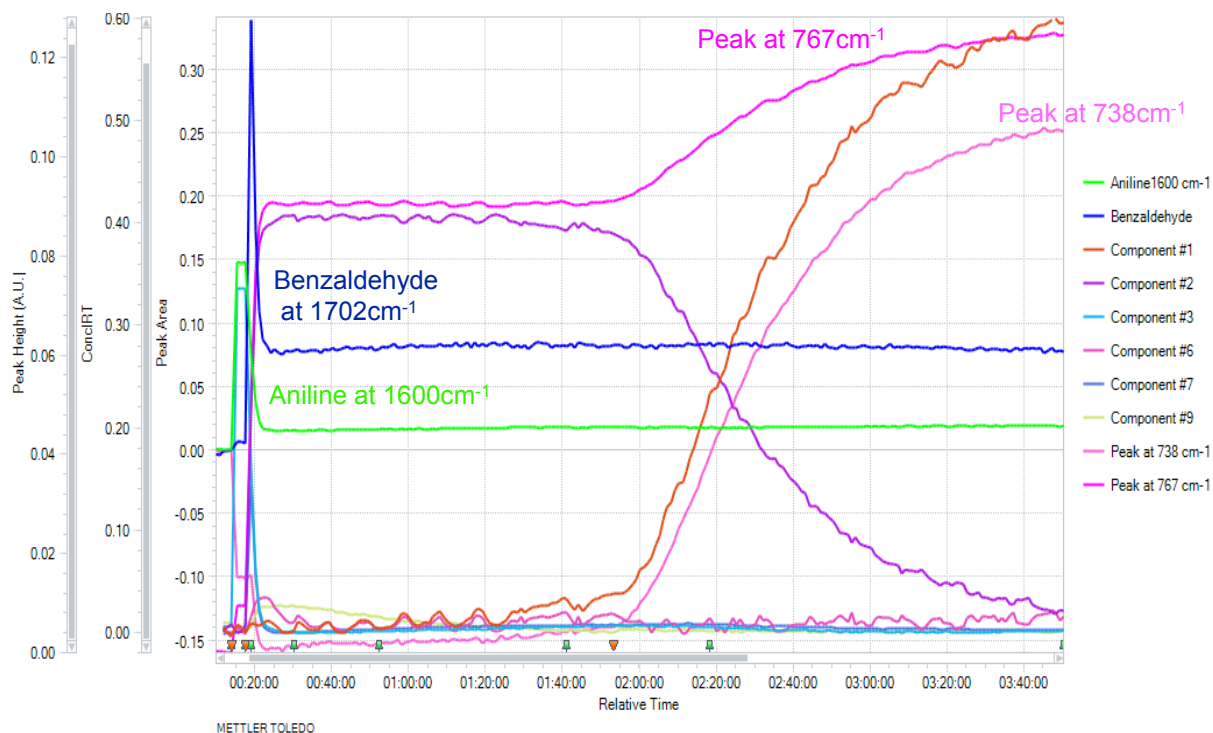
Abb. 3.52: Konturplot der Banden bei  $734\text{ cm}^{-1}$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ .

Danach wurde die Intensität der Peaks gegen den zeitlichen Verlauf der Reaktion aufgetragen (Abb. 3.53). Die Auftragung zeigt die Intensität der Bande des Anilins (**29a**) bei  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Zunächst wurde **29a** zu einer Lösung des Katalysators in Isopropanol gegeben (grüne Linie). Anschließend wurde Benzaldehyd (**32a**) zur Reaktionsmischung gegeben (blaue Linie,  $1702\text{ cm}^{-1}$ ). Der schnelle Anstieg der Intensität der jeweiligen Banden zeigt die Zugabe der jeweiligen Startmaterialien.

Während der Reaktion wurde die Intensitätsänderung der Bande des Imins **33a** bei  $767\text{ cm}^{-1}$  verfolgt (rosafarbene Linie). Die Intensität dieser Bande steigt rasch an, was auf eine sehr schnelle Kondensation der Startmaterialien hindeutet. Die Intensität der Banden der Edukte nimmt bis zum Gleichgewichtszustand ab. Die Intensität der Iminbande bleibt für ca. 2 h relativ konstant, bevor sie wieder ansteigt.

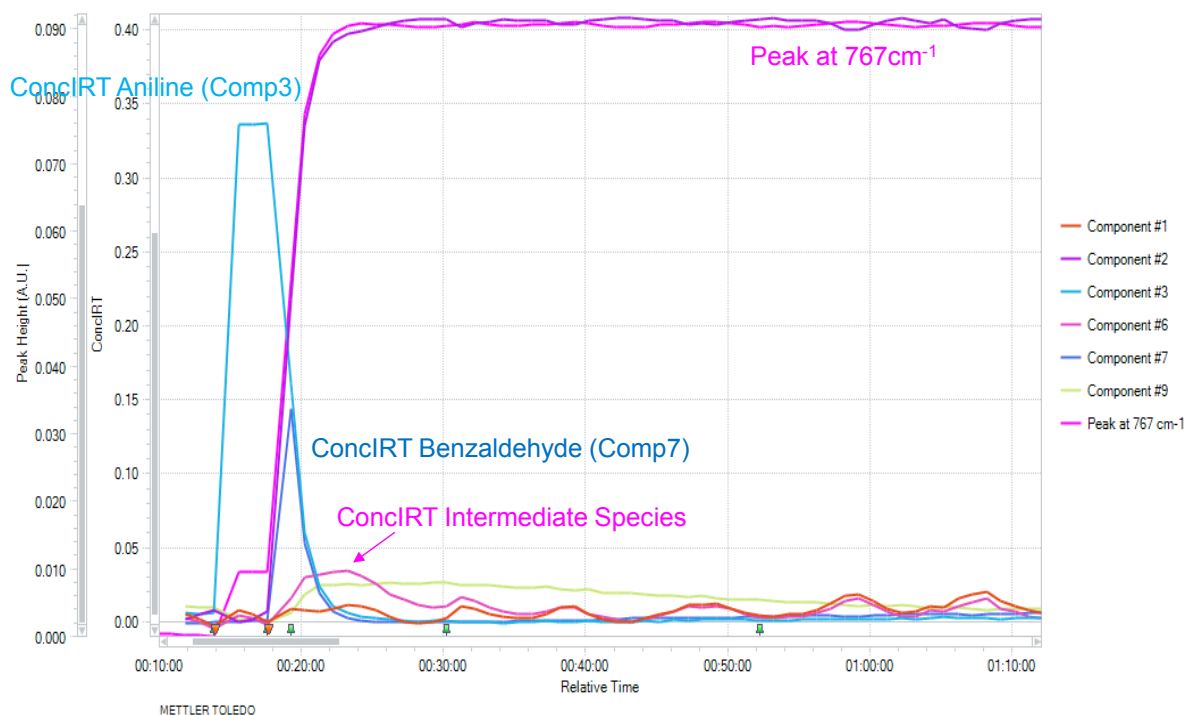
Das Produkt bildet sich innerhalb der ersten Stunde nur zu einem geringen Anteil. Die Ausbeute beträgt 0.8%, was durch GC-Messungen bestimmt wurde. Erst nach ca. 1.5 h beginnt eine sehr langsame Produktbildung (orange Linie). Die Ausbeute steigt schließlich auf 1.8%. Die separat betrachtete Bande bei  $738\text{ cm}^{-1}$ , die ebenfalls dem Produkt zugeordnet

werden kann, verläuft entsprechend. Das vorgelagerte Gleichgewicht der Iminbildung kann mittels *in-situ* IR sehr gut verfolgt werden. Innerhalb der ersten beiden Stunden bildete sich kaum Produkt. Nach ca. 2 h Reaktionszeit ist eine deutliche Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten. Dies deutet auf eine Induktionsperiode hin.



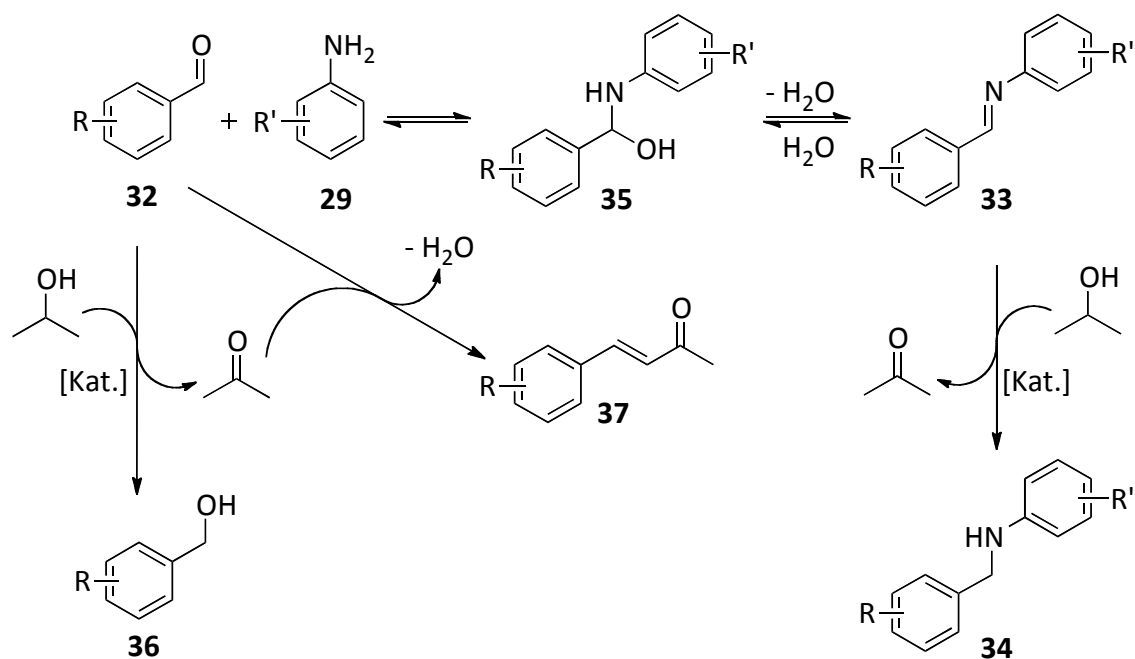
**Abb. 3.53:** Zeitlicher Verlauf der Intensitäten ausgewählter Banden während der reduktiven Aminierung.

Ein Ausschnitt der IR-Intensitäten von Abb. 3.53 innerhalb der ersten Stunde ist in Abb. 3.54 gezeigt. Dabei ist die Bildung einer weiteren Komponente mit sehr geringer Konzentration zu erkennen. Diese Komponente wurde mittels GC nicht detektiert. Im IR-Spektrum konnten aber charakteristische Banden, die ein Aminoal nahelegen, gefunden werden.<sup>[201]</sup> Der nucleophile Angriff des Anilins (**29a**) an das Carbonylkohlenstoffatom des Benzaldehyds (**32a**) führt zur Aminoalbildung **35** (Schema 3.33). Die anschließende Eliminierung von Wasser bildet schließlich das Imin **33a**.



**Abb. 3.54: Ausschnitt des Intensitätsverlaufs innerhalb der ersten Stunde.**

In Schema 3.33 sind die Gleichgewichtsreaktionen, die zur Iminbildung **33** führen sowie einige mögliche Nebenprodukte im Überblick gezeigt. Das Aminoaldehyd **35** wurde ausschließlich mit Hilfe der IR-Spektroskopie nachgewiesen. Das Imin **33** kann sowohl durch die *in-situ* IR-Untersuchung als auch mittels GC-Analytik nachgewiesen werden. Die Reduktion des Aldehyds **32** kann in einer Nebenreaktion zum entsprechenden benzylierten Alkohol **36** führen. Das bei der Oxidation von Isopropanol entstehende Aceton kann eine Aldol-kondensation mit dem Aldehyd **32** eingehen, wobei eine weitere mögliche Nebenkomponente **37** entsteht. Bei der Umsetzung von Benzaldehyd (**32a**) konnten die Nebenprodukte **36** und **37** nicht beobachtet werden. Die Anzahl möglicher Nebenprodukte zeigt die Herausforderung und Komplexität der selektiven reduktiven Aminierung.

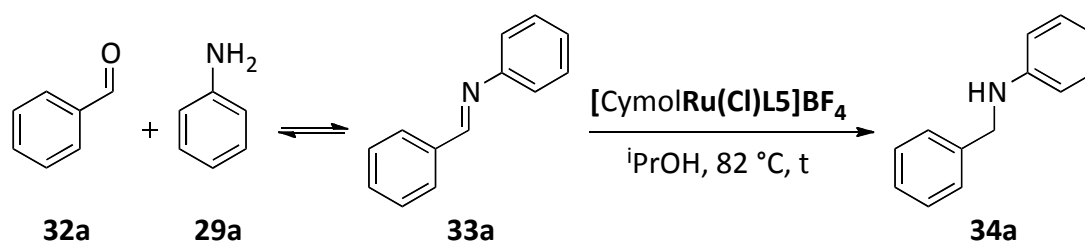


**Schema 3.33: Gleichgewichtsreaktionen, Intermediate und Nebenprodukte der reductiven Aminierung.**

Nachdem erste Einblicke bezüglich des Reaktionsverlaufs gewonnen werden konnten, wurde versucht, die in Schema 3.32 gezeigte katalytische reductive Aminierung hinsichtlich der Produktbildung von **34a** zu optimieren (Tabelle 3.14). Einige ausgewählte Beispiele sollen den Einfluss der Katalysatorbeladung und den Einfluss der Konzentration der Substrate auf die Reaktion verdeutlichen. Die Ausbeuten werden als GC-Ausbeuten angegeben, die nicht durch einen Responsefaktor korrigiert wurden.

Das Imin **33a** ist kommerziell erhältlich und wurde als Startpunkt der Optimierung eingesetzt (Eintrag 1). Mit einer Katalysatorbeladung von 1.0 mol% an  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  wurde die Reaktion zunächst in 6 mL Isopropanol bei 82 °C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen konnten nach 24 h Reaktionszeit 58% des gewünschten Produkts **34a** erhalten werden. Die Aktivität des Katalysators blieb auch über einen Zeitraum von 48 h noch erhalten und lieferte letztlich eine Ausbeute von 86%. Der eingesetzte Katalysator  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]\text{BF}_4$  zeigt somit neben der basenfreien Transferhydrierung auch eine gute Aktivität in der Transferhydrierung von Iminen. Ein Einsatz eines Katalysators bei der reductiven Aminierung ohne den Zusatz eines Additives unter Transferhydrierbedingungen in Isopropanol war bis dato noch nicht beschrieben worden.

Tabelle 3.14: Optimierungen der reduktiven Aminierung von Aldiminen.



#	<b>32a</b> / mmol	<b>29a</b> / mmol / Äq.	<b>[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub></b> / mol%	<b>iPrOH</b> / mL	Ausbeute <b>34a</b> / % (t)
1 <sup>[a]</sup>	2	2.0/1.0	1.0	6.0	58 (24 h) 86 (48 h)
2	2	2.4/1.2	1.0	6.0	16 (24 h) 16 (48 h)
3	2	2.4/1.2	1.5	6.0	19 (24 h) 21 (48 h)
4	2	2.4/1.2	2.0	6.0	15 (24 h) 20 (48 h)
5	1.5	1.8/1.2	1.5	6.0	29 (24 h) 36 (48 h)
6	1	1.2/1.2	1.5	6.0	70 (24 h) 87 (48 h)
7	0.5	0.6/1.2	1.5	6.0	64 (2 h) 85 (3 h) 100 (4 h)
8	0.5	0.6/1.2	1.5	7.0	79 (2 h) 100 (3 h)
9	0.5	0.6/1.2	1.5	8.0	86 (2 h) 100 (3 h)
<b>10</b>	<b>0.5</b>	<b>0.6/1.2</b>	<b>1.5</b>	<b>9.0</b>	<b>90 (2 h)</b> <b>100 (3 h)</b>



11	0.5	0.6/1.2	1.5	10.0	77 (2 h) 100 (3 h)
12	0.5	0.5/1.0	1.5	9.0	68 (2 h) 89 (3 h)
13	0.5	0.55/1.1	1.5	9.0	86 (2 h) 93 (3 h)
14	0.5	0.65/1.3	1.5	9.0	74 (2 h) 95 (3 h)
15	0.5	0.95/1.9	1.5	9.0	77 (2 h) 96 (3 h)
16	0.5	0.6/1.2	0.5	9.0	57 (2 h) 85 (3 h)
17	0.5	0.6/1.2	1.0	9.0	63 (2 h) 84 (3 h)

**Reaktionsbedingungen:** Katalysatorbeladung von [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>, Benzaldehyd (**32a**), Anilin (**29a**), <sup>i</sup>PrOH, 82 °C [a] *N*-Benzylidenanilin (**33a**) wurde eingesetzt, anstelle der *in-situ* Kondensation; Ausbeuten sind als nicht korrigierte GC-Ausbeuten angegeben.

Die *in-situ* Generierung des Imins **33a** durch den Einsatz von 2 mmol des Aldehyds **32a** und 1.2 Äq. Anilin (**29a**) führte zu einer drastischen Verringerung der Ausbeute auf 16% nach 24 h und 48 h (Eintrag 2). Zum letztgenannten Zeitpunkt scheint keine katalytische Aktivität mehr vorhanden zu sein. Möglicherweise findet hier eine Katalysatorinhibierung durch die Substrate statt.<sup>[82]</sup> Bei einer Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 1.5 mol% erhöhte sich die Ausbeute nur geringfügig auf 19% nach 24 h (Eintrag 3). Eine geringe katalytische Aktivität war innerhalb den nächsten 24 h noch vorhanden und lieferte dann eine Ausbeute von 21%. Eine weitere Erhöhung der Katalysatorbeladung auf 2 mol% ergab nahezu identische Ausbeuten innerhalb der Fehlertoleranz der GC (Eintrag 4).

Bei einer schrittweisen Erniedrigung der Substratmenge von 2 mmol auf 1 mmol unter Beibehalt der 1.2 Äq. an **29a** führte zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Ausbeute auf 87% nach 48 h (Einträge 5 und 6). Eine erneute Reduzierung der Substratmenge auf 0.5 mol erhöhte die Geschwindigkeit der Reaktion dramatisch und lieferte bereits nach 3 h eine Ausbeute von 85% (Eintrag 7). Dies deutet ebenfalls darauf hin, dass die gebildeten Produkte die Katalyse inhibieren. Die Verringerung der Substratmenge kommt einer Erniedrigung der

Konzentration gleich. Die weitere Verdünnung wurde nun durch die Erhöhung der Lösungsmittelmenge bewirkt (Einträge 8–12). Die Ausbeute stieg dabei kontinuierlich an und ergab bei einer Lösungsmittelmenge von 9 mL die höchste Ausbeute: 90% nach bereits 2 h und quantitative Ausbeute nach 3 h (Eintrag 10). Eine weitere Erhöhung auf 10 mL Lösungsmittelmenge führte zu einer Verringerung der Ausbeute auf 77% nach 2 h (Eintrag 11). Das Verhältnis von Substrat zu Lösungsmittel scheint einen sehr starken Einfluss auf die Reaktion zu haben.

Die Anilinmenge wurde im Bereich von 1.0–1.9 Äq. variiert (Einträge 12–15). Dies beeinflusst die Produktbildung nur sehr gering und steht im Einklang mit der Beobachtung der *in-situ* IR-Experimente, in der das Gleichgewicht der Iminbildung als schnelle Reaktion identifiziert wurde und somit ausgeschlossen werden kann, dass es sich um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion handelt. Nachdem die Reaktion optimiert werden konnte, wurde die Katalysatorbeladung nochmals variiert (Einträge 16 und 17). Die Verringerung der Katalysatorbeladung auf 1 mol% bzw. 0.5 mol% minderte die Ausbeute in beiden Fällen auf ca. 60% nach 2 h und ca. 85% nach 3 h.

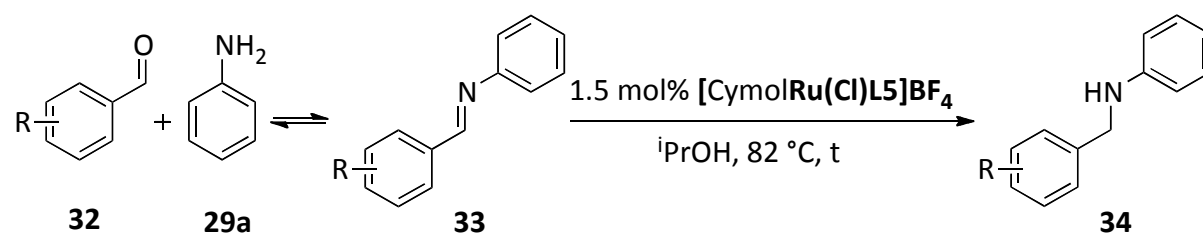
Im Nachfolgenden wird die Anwendungsbreite der Reaktion beschrieben. Die Quantifizierung der Produkte wurde mittels GC-Analytik mit internem Standard sowie über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie mit *para*-Xylol als internen Standard durchgeführt. Diese Daten wurden jeweils miteinander verglichen und lieferten nahezu identische Ausbeuten. Nachteilig bei der Quantifizierung über <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie ist, dass durch das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum auch leicht flüchtige Startmaterialien und Produkte entfernt werden. Die nicht vollständige Entfernung des Lösungsmittels ergab, dass die OH-Protonen des restlichen Isopropanols über den gesamten Bereich der chemischen Verschiebung zu Signalüberlagerungen führten und somit keine eindeutige Integration der Signale möglich war. Die wässrige Aufarbeitung der Reaktionsmischung führte ebenfalls zur Verfälschung der Ausbeuten, da die Amine **34** ein ambiphiles Lösungsverhalten aufweisen. Die chromatographische Reinigung des Produktgemisches über Kieselgel, neutrales oder basisches Aluminiumoxid führte zu Ausbeuteverlusten von bis zu 50%. Auch die Zugabe von Triethylamin zum Laufmittelgemisch (Reduzierung der Adsorption der Amine an der festen Phase) führte nicht zum gewünschten Erfolg. Eine Korrektur der GC-Ausbeuten um die Responsefaktoren der Substrate wäre ebenfalls denkbar. Der Responsefaktor ist substrat- und gerätespezifisch. Hauptsächlich wird er jedoch durch Art und Anzahl der Heteroatome in

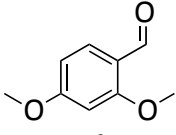
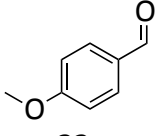
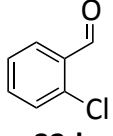
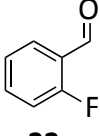
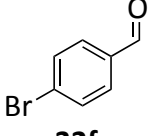
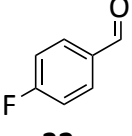
einem Molekül beeinflusst. Bei der Hydrierung findet formal eine Addition von Wasserstoff an eine ungesättigte Doppelbindung statt, dies beeinflusst den Responsefaktor nicht signifikant. Bei der basenfreien Transferhydrierung ergaben demnach die Korrekturen nur geringe Unterschiede (< 1%), welche innerhalb der Fehlertoleranz der GC-Analytik liegen. Eine Korrektur um die Responsefaktoren ist nur zielführend, wenn alle in der Reaktionsmischung vorhandenen Substrate um ihren Responsefaktor korrigiert werden können. Aufgrund der geringen Stabilität mancher Zwischenprodukte in der reduktiven Aminierung ist dies jedoch nicht möglich. Ähnlich zur Transferhydrierung ist auch bei der reduktiven Aminierung nur ein geringer Unterschied zwischen den realen Ausbeuten und den nicht korrigierten GC-Ausbeuten zu erwarten. Deshalb wurde die Quantifizierung über nicht korrigierte GC-Ausbeuten und die Strukturaufklärung durch „high resolution mass spectrometry“ (HR-MS) Messungen durchgeführt. Bei einigen der folgenden Verbindungen wurde das Nebenprodukt **37** in Spuren in den HR-MS-Messungen detektiert, dies wird in der folgenden Tabelle jedoch nicht separat aufgeführt.

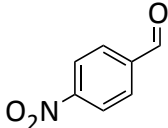
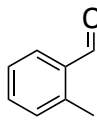
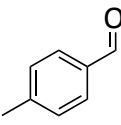
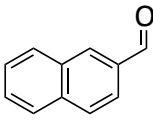
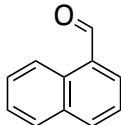
Verschiedene elektronenreiche und -arme, sowie sterisch aufwändige Benzaldehyde **32b–l** wurden auf ihre Reaktivität hin getestet. Die Resultate sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst. Die elektronenreichen methoxysubstituierten Aldehyde **32b** und **32c** konnten in sehr hohen Ausbeuten in die entsprechenden Amine **34b–c** überführt werden (Einträge 1 und 2). Die Reaktionszeit für das disubstituierte Derivat **32b** ist mit 3 h kürzer als für das monosubstituierte Derivat mit 5 h. Hierbei entstanden auch 6% des Benzylalkohols **36c**.

Elektronenarme Aldehyde lassen sich ebenfalls in sehr guten Ausbeuten umsetzen (Einträge 3–7). Hierbei ist eine längere Reaktionszeit nötig. Das chlorierte Derivat **32d** benötigt eine Reaktionszeit von 45 h. Wie bereits beschrieben, läuft die Kondensationsreaktion zum Zwischenprodukt **33** sehr schnell ab. Sie sollte für elektronenarme Aldehyde besonders begünstigt sein. Für elektronenarme Imine **33** ist jedoch eine langsamere Reduktionsreaktion zu **34** zu beobachten.

Tabelle 3.15: Anwendungsbreite der reduktiven Amininierung.



#	Aldehyd <b>32</b>	Ausbeute / %		
		Imin <b>33</b>	Benzylalkohol <b>36</b>	Produkt <b>34</b>
1	 <b>32b</b>	-	-	100 (3 h)
2	 <b>32c</b>	-	6	94 (5 h)
3	 <b>32d</b>	-	-	100 (45 h)
4	 <b>32e</b>	13	5	82 (6 h)
5	 <b>32f</b>	6	-	94 (5 h)
6	 <b>32g</b>	-	4	96 (6 h)

7	 <b>32h</b>	27	13	60 (6 h)
8	 <b>32i</b>	-	-	100 (5 h)
9	 <b>32j</b>	-	-	100 (2 h)
10	 <b>32k</b>	-	-	100 (6 h)
11	 <b>32l</b>	-	2	98 (23 h)

**Reaktionsbedingungen:** 1.50 mol% [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> (4.18 mg, 7.50 μmol), **32** (0.50 mmol), Anilin (**29a**, 55.9 mg, 0.6 mmol, 54.7 μL), <sup>i</sup>PrOH (9.00 mL), 82 °C; Ausbeuten sind als nicht korrigierte GC-Ausbeuten angegeben; alle Verbindungen wurden durch HR-MS charakterisiert.

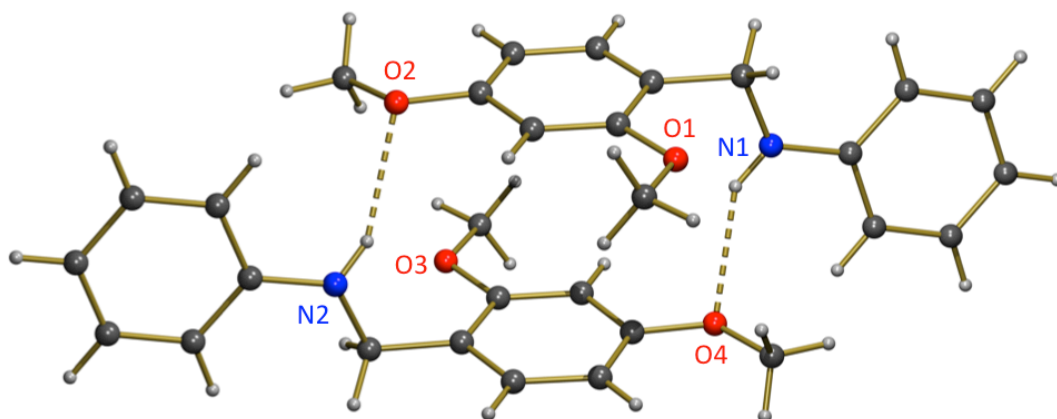
*Ortho*-Substituenten verlängern die Reaktionszeit beträchtlich (Eintrag 3). Kein Einfluss des Substitutionsmusters auf die Reaktionszeit ist dagegen bei den *ortho*- und *para*-substituierten Fluorbenzaldehyden zu erkennen. Beide Umsetzungen sind nach 6 h Reaktionszeit beendet (Einträge 4 und 6). Nicht umgesetztes Imin **33e** und 5% Benzylalkohol **36e** wurden hierbei detektiert. Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte in diesem Fall nicht zur vollständigen Umsetzung des Imins **33e**. Für das *para*-substituierte Derivat **32g** konnten kein Imin **33g** und nur 4% des Benzylalkohols **36g** nach 6 h Reaktionszeit nachgewiesen werden. Die Reaktion von *para*-Brombenzaldehyd (**32f**) mit Anilin (**29a**) lieferte nach 5 h 94% des Produkts **34f** und 6% des Imins **33f**, das nach 6 h vollständig umgesetzt wurde (Eintrag 5). Bei dieser Reaktion wurde kein Nebenprodukt **36f** beobachtet.

Die katalytische Umsetzung von *para*-Nitrobenzaldehyd (**32h**) weist die geringste Selektivität auf (Eintrag 7). Nach 6 h wurde hier bereits 13% des Alkohols **36h** beobachtet und nur 60% des gewünschten Produkts **34h**.

Der sterische Einfluss einer Methylgruppe wurde für die reduktive Amininierung von **32i** und **32j** beobachtet (Einträge 8 und 9). Die *para*-Substitution verkürzt die Reaktionszeit auf 2 h bei (quantitative Ausbeute), während die *ortho*-Substitution eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 5 h erfordert. Die polyzyklischen Naphthylaldehyde **32k** und **32l** konnten nahezu quantitativ in die Produkte überführt werden (Einträge 10 und 11). Das sterisch gehinderte Imin **33l** wird dabei deutlich langsamer transferhydriert als **33k**.

Aus den Daten der Umsetzungen zeigt sich, dass die Reduktion von elektronenarmen Iminen deutlich langsamer ist als die von elektronenreichen. Sofern der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Reduktion der C=N-Doppelbindung ist, müsste ein gegensätzliches Verhalten zu beobachten sein. Es ist deshalb wahrscheinlicher, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Protonierung des metallgebundenen Produkts durch Isopropanol ist. Hier würde die höhere Basizität von elektronenreichen Spezies die Reaktion beschleunigen.

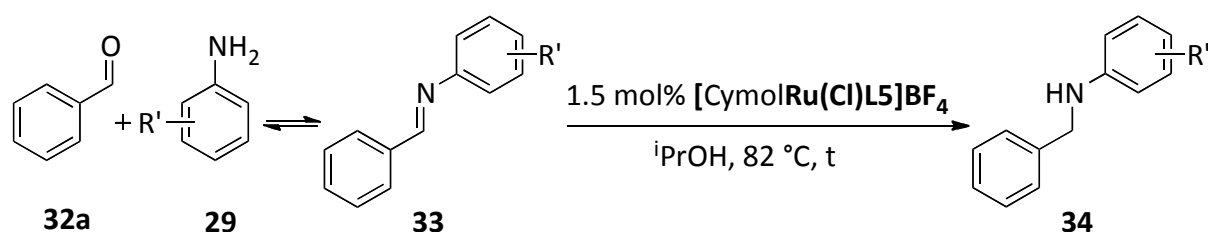
Von **34b** konnten röntgenstrukturtaugliche Einkristalle aus Chloroform gewonnen werden (Abb. 3.55). Das Produkt kristallisiert in einem orthorhombischen Kristallsystem in der Raumgruppe  $Pca2_1$ . In der Struktur bilden sich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminprotonen und den Sauerstoffatomen aus. Die Einheitszelle beinhaltet zwei Moleküle, bei denen sich die aromatischen Einheiten aus den ehemaligen Aldehyden parallel zueinander anordnen.



**Abb. 3.55:** Struktur des Produkts **34b** der reduktiven Aminierung im Festkörper.

Nachdem keine Limitierungen bei den Aldehyden **32** zu beobachten waren, wurden schließlich die Aniline **29** variiert (Tabelle 3.16). Die bereits optimierten Reaktionsbedingungen aus Tabelle 3.14 wurden für die nachfolgenden katalytischen Transformationen erneut angewendet.

**Tabelle 3.16: Anwendungsbreite von Anilinen **29** in der reduktiven Aminierung.**



#	Anilin <b>29</b>	Imin <b>33</b>	Ausbeute / %	
			Benzylalkohol	Amin <b>34</b>
1		-	100	0 (2 h)
2		-	100	0 (3 h)
3		3	2	95 (4 h)

**Reaktionsbedingungen:** 1.50 mol% [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> (4.18 mg, 7.50 μmol), **32a** (53.1 mg, 0.50 mmol, 50.6 μL), 0.60 mmol **29**, iPrOH (9.00 mL), 82 °C; Ausbeuten sind als nicht korrigierte GC-Ausbeuten angegeben; alle Verbindungen wurden durch HR-MS charakterisiert.

Das sterisch stark gehinderte 2,6-Diisopropylanilin (**29b**) lieferte ausschließlich den Benzylalkohol **36a**. Hierbei konnte auch keine Kondensation zum Imin **33** beobachtet werden. Ebenso scheint die stark elektronenziehende Trifluormethylgruppe in Substrat **29c** die Kondensationsreaktion zu verhindern bzw. die Reduktion der reaktiven Aldehydfunktion zu beschleunigen. Auch hier wurde ausschließlich die quantitative Bildung des Benzylalkohols **32a** beobachtet.

Das elektronenreiche Anilin **29d** begünstigt scheinbar die Kondensationsreaktion zum Zwischenprodukt. Es konnte nach 4 h Reaktionszeit zu 95% in das gewünschte Produkt überführt werden. Der Benzylalkohol **32a** wurde bei dieser Umsetzung in nur 2% Ausbeute erhalten.

[CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub> katalysiert also über die basenfreie Transferhydrierung hinaus auch die verwandte reduktive Aminierung. Der Einsatz eines für die Transferhydrierung optimierten Katalysators in der reduktiven Aminierung in Abwesenheit von Additiven war bis dato noch nicht bekannt. Vorteilhaft ist hierbei besonders, dass der feuchtigkeitstabile Katalysator die Kondensationsreaktion der Aldehyde mit Anilinen unter Abspaltung von Wasser toleriert. In Abwesenheit des Katalysators findet die Kondensation ebenfalls schnell statt. Der Katalysator fungiert also ausschließlich als Transferhydrierkatalysator und nicht als Kondensationskatalysator. Sofern die Imine *in-situ* gebildet werden, ist die Reduktion der C=N-Doppelbindung innerhalb sehr kurzer Reaktionszeiten mit sehr hohen Ausbeuten möglich. Es konnte damit das erste additivfreie Protokoll einer reduktiven Aminierung in Isopropanol erarbeitet werden.



### 3.6 Katalysatoren der Gruppe 9 für die basenfreie Transferhydrierung

Nachdem eine systematische Variation der koordinierenden Anionen und der Liganden der Rutheniumkomplexe erfolgreich durchgeführt werden konnte, sollte abschließend der Einfluss unterschiedlicher Metalle auf die CH-Aktivierung untersucht werden. Aus dem inversen kinetischen Isotopeneffekt und den quantenmechanischen Berechnungen wurde ersichtlich, dass während der rollover-Cyclometallierung das Metallzentrum am Aktivierungsprozess beteiligt ist.

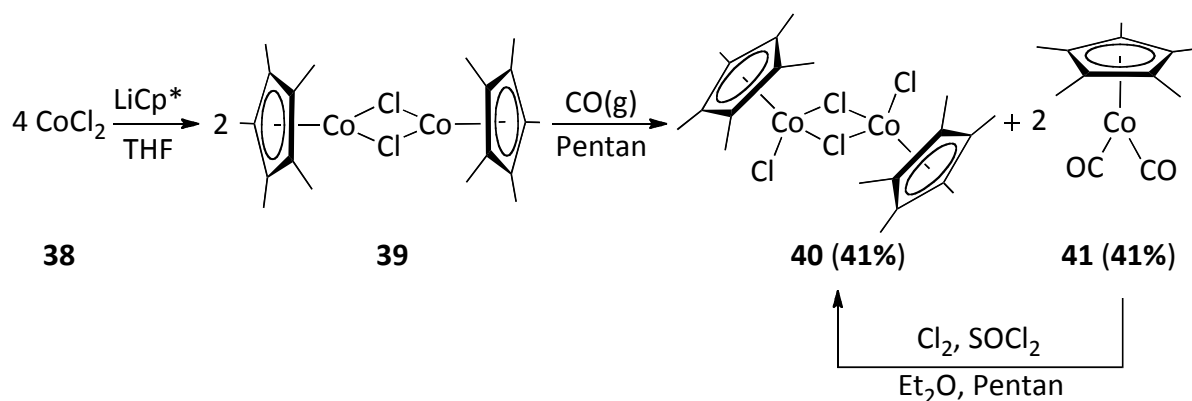
Basierend auf den Erkenntnissen zur Aktivierung an dem Metall Ruthenium sollte das Konzept auf die Metalle der Gruppe 9 (Cobalt, Rhodium und Iridium) in der Oxidationsstufe +III übertragen werden. Rhodium und Iridium wurden bereits intensiv in Bezug auf die rollover-Cyclometallierung erforscht.<sup>[124,148,150]</sup> Ein Wechsel der Metalle von Gruppe 8 auf 9 ist mit der Erhöhung der stabilen Oxidationsstufe am Metall von +II auf +III verbunden. Deshalb muss der neutral geladene  $\eta^6$ -gebundene Arylligand gegen einen einfach negativ geladenen  $\eta^5$ -Arylliganden ausgetauscht werden, um einen isoelektronischen Komplex zu erhalten.

#### 3.6.1 Darstellung der Komplexe der Gruppe 9

Die Darstellung der Metallkomplexe der Gruppe 9 wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Dipl.-Chem. Jens Neu durchgeführt. Die Cobaltkomplexe wurden bereits im Rahmen seiner Diplomarbeit veröffentlicht.<sup>[202]</sup> Ein möglicher einfach negativ geladener Ligand zur Darstellung der isoelektronischen Metallkomplexe der Gruppe 9 ist der Pentamethylcyclopentadienylligand (Cp\*).

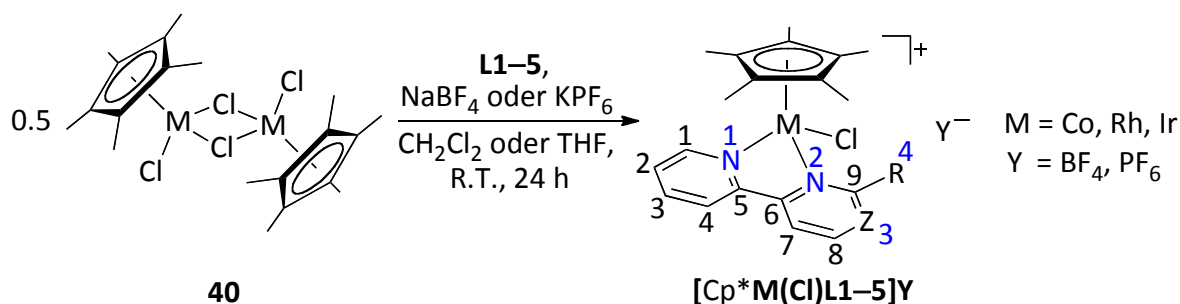
Zu  $[\eta^6\text{-}p\text{-Cymol}]\text{RuCl}_2$  (**19**) analoge, isoelektronische Vorstufen sind die Komplexe  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{MCl}_2]_2$  (M = Co, Rh, Ir).<sup>[203]</sup> Diese Rhodium- und Iridiumverbindungen können durch Umsetzung von HCp\* mit den entsprechenden Salzen  $\text{MCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  in Methanol unter Rückfluss dargestellt werden.<sup>[204]</sup> Sie sind auch kommerziell erhältlich und luftstabil. Die entsprechende Cobaltverbindung kann nach einer literaturbekannten Syntheseroute erhalten werden, die in Schema 3.34 dargestellt ist.<sup>[205]</sup> Ausgehend von  $\text{CoCl}_2$  (**38**) kann durch Umsetzung mit lithiiertem Cp\* in THF die dimere Cobalt(II)-Vorstufe **39** generiert

werden. Diese wird wegen ihrer geringen Stabilität direkt mit gasförmigem Kohlenstoffmonoxid in Pentan umgesetzt, wodurch das gewünschte Produkt **40** in einer Ausbeute von 41% erhalten wird. Als Nebenprodukt entsteht der monomere Dicarboxylcobalt(I)komplex **41**. Die Valenzdisproportionierung liefert auch dieses Nebenprodukt in einer Ausbeute von 41%. Durch Umsetzung mit Chlorgas und Thionylchlorid in einem Lösungsmittelgemisch aus Diethylether und Pentan kann **41** nachfolgend in **40** überführt werden.



**Schema 3.34: Darstellung der Komplexvorstufe  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{CoCl}_2]_2$  (**40**).**

Analog zur Synthese der Rutheniumverbindungen wurden die dimeren Verbindungen **40** in einer Eintopfreaktion mit den Liganden und den entsprechenden Salzen für die Gegenionen in Dichlormethan bei Raumtemperatur umgesetzt (Schema 3.35). Im Falle der Cobaltkomplexe wurde aus Gründen der Löslichkeit Tetrahydrofuran verwendet. Die Iridium(III)komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L1-5}]\text{BF}_4$  und Rhodium(III)komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L1-5}]\text{PF}_6$  konnten in hohen Ausbeuten erhalten werden, die Ausbeuten der analogen Cobalt(III)komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L1-5}]\text{PF}_6$  sind etwas niedriger. Bei Kristallisationsversuchen zur Reinigung der Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L5}]\text{PF}_6$  wurde Zersetzung beobachtet. Der Komplex ist jedoch als Feststoff stabil.



	L1	L2	L3	L4	L5
Co	[Cp*Co(Cl)L1]PF <sub>6</sub> (35%)	[Cp*Co(Cl)L2]PF <sub>6</sub> (46%)	[Cp*Co(Cl)L3]PF <sub>6</sub> (5%)	[Cp*Co(Cl)L4]PF <sub>6</sub> (40%)	[Cp*Co(Cl)L5]PF <sub>6</sub> (42%)
Rh	[Cp*Rh(Cl)L1]PF <sub>6</sub> (20%)	[Cp*Rh(Cl)L2]PF <sub>6</sub> (89%)	[Cp*Rh(Cl)L3]PF <sub>6</sub> (90%)	[Cp*Rh(Cl)L4]PF <sub>6</sub> (82%)	[Cp*Rh(Cl)L5]BF <sub>4</sub> (98%)
Ir	[Cp*Ir(Cl)L1]BF <sub>4</sub> (79%)	[Cp*Ir(Cl)L2]BF <sub>4</sub> (95%)	[Cp*Ir(Cl)L3]BF <sub>4</sub> (92%)	[Cp*Ir(Cl)L4]BF <sub>4</sub> (67%)	[Cp*Ir(Cl)L5*] (64%)

**Schema 3.35:** Darstellung der Komplexe der Cobalttriade [Cp\*M(Cl)L1–5]Y (M=Co, Rh, Ir).

Eine Besonderheit bei der Darstellung ergab sich bei der Umsetzung der Iridiumvorstufe **40** mit dem Liganden **L5**. Hier wurde keine *N,N'*-Koordination des Liganden mehr beobachtet. Vielmehr fand bereits bei Raumtemperatur eine rollover-Cyclometallierung und ein nucleophiler Angriff eines Chlorids an das Iridiumzentrum statt. Im Gegensatz zu den bisher dargestellten Komplexen liegt das Produkt deshalb als Neutralkomplex vor. Das entstandene HCl protoniert das Stickstoffatom N3. Durch anschließende Umsetzung mit Kaliumcarbonat kann der Komplex deprotoniert werden, auch eine Deprotonierung während der Komplexsynthese ist möglich. Von einigen Komplexen konnten durch Diffusion von Diethylether in Dichlormethan- oder Acetonitril-Lösungen röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden (Abb. 3.56).

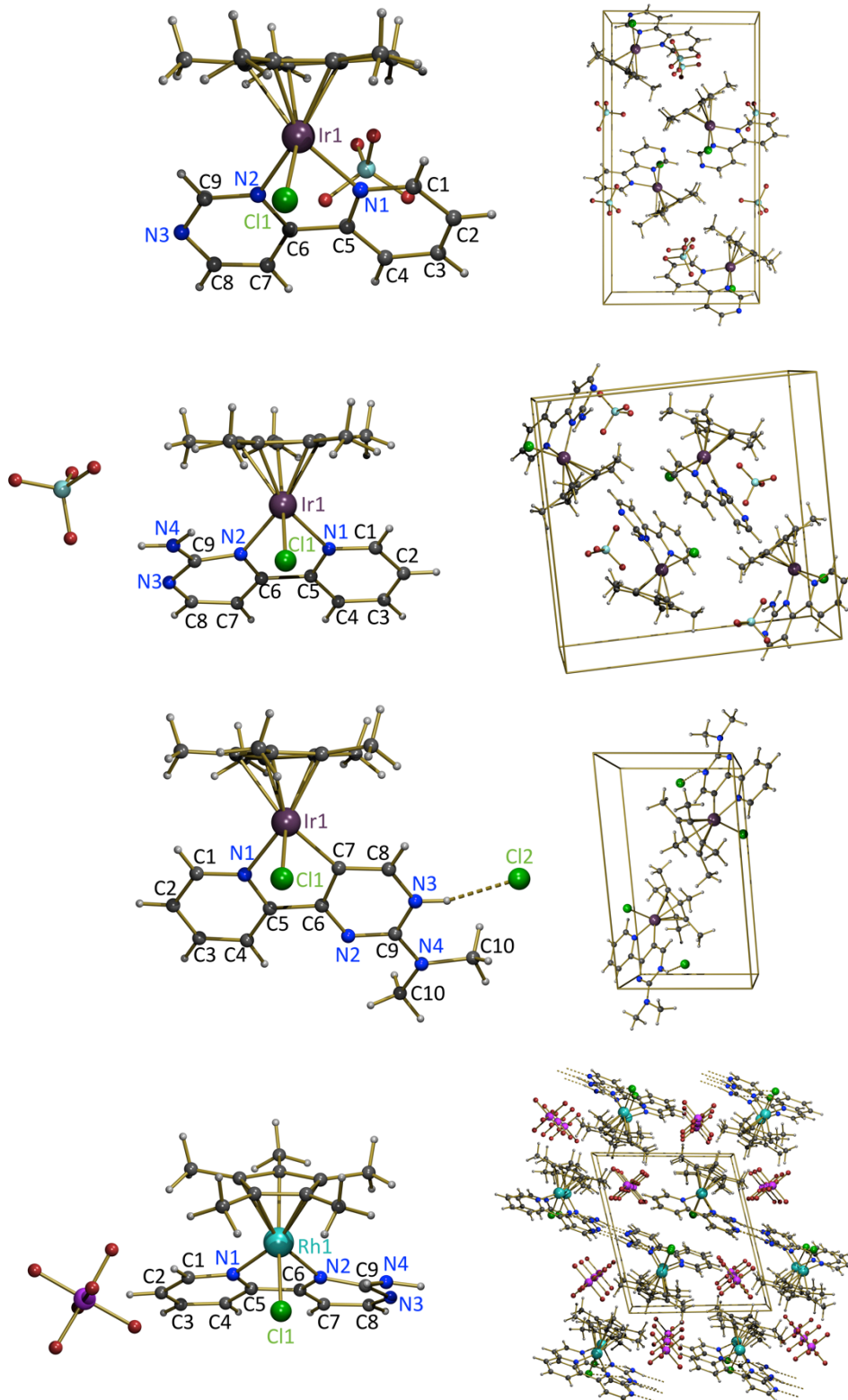


Abb. 3.56: Strukturen der Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L3}]\text{BF}_4$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$  und  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$  im Festkörper.

Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$  kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die Kationen ordnen sich antiparallel und um  $180^\circ$  gedreht zu einer Drehachse an, die durch den Mittelpunkt des Zentroids und durch das Iridiumzentrum verläuft. Die gleiche Raumgruppe liegt auch im Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L3}]\text{BF}_4$  vor. Hier sind die  $N,N'$ -Liganden der Komplexe parallel zueinander angeordnet, sodass die aromatischen Einheiten gestapelt übereinander vorliegen. Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ . Hier zeigen die  $\eta^5$ -gebundenen  $\text{Cp}^*$ -Liganden parallel aufeinander zu. Auch der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$  kristallisiert in dieser Raumgruppe. Die Protonen des primären Amins bilden hier neben einer Wasserstoffbrückenbindung zum metallgebundenen Chloridion weitere Wasserstoffbrücken zum Nachbarmolekül auf. Jeweils ein Proton der Aminofunktion wechselwirkt mit dem Stickstoffatom N4 des benachbarten Komplexes. In der räumlichen Anordnung liegen die Komplexe antiparallel zueinander. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.17 zusammengefasst.

**Tabelle 3.17: Röntgenstrukturparameter der kristallisierten Komplexe.**

	$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$	$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L3}]\text{BF}_4$	$[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$		$[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$
	Bindungslängen / [Å]				
M1-N1	2.083(3)	2.083(2)	2.0943(16)		2.117(7)
M1-N2	2.099(3)	2.099(2)	2.1074(17)	Ir1-C7	2.053(9)
M1-Cp* <sup>[a]</sup>	1.7863(4)	1.7894(3)	1.7816(2)		1.8166(3)
M1-Cl1	2.3937(10)	2.4008(7)	2.3766(5)		2.403(2)
	Bindungswinkel / °				
N1-M1-N2	76.09(11)	75.73(8)	76.04(6)	N1-Ir1-C7	77.8(3)
N1-M1-Cl1	86.52(8)	87.35(6)	90.74(5)		87.2(2)
N2-M1-Cl1	87.68(8)	86.32(6)	87.65(5)	C7-Ir1-Cl1	86.4(3)
	Torsionswinkel / °				
N1-C5-C6-N2	2.6(4)	2.7(3)	1.2(2)	N1-C5-C6-C7	0.8(12)

[a] Abstand zwischen M1 und dem Zentroid des  $\text{Cp}^*$ .

Der Abstand M1-N1 in  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$  ist nahezu identisch zu dem der analogen  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$  Struktur. Der Abstand des Metallzentrums zu N2 ist um 0.019 Å länger. Signifikante Änderungen können bei den M1-Zentroid-Abständen beobachtet werden. Der Ir1-Cp\*-Abstand ist um 0.1 Å länger als beim isoelektronischen Rutheniumvertreter. Die M1-Cl1-Abstände weisen nur sehr geringe Unterschiede auf, auch die Winkel N1-M1-N2 und N1-M1-Cl1 sind nahezu identisch. Die Struktur  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]\text{BF}_4$  besitzt einen um ca. 4° größeren Bindungswinkel N2-M1-Cl1, der Torsionswinkel N1-C5-C6-N2 ist mit 2.6° um 2° größer als in der korrespondierenden Rutheniumstruktur. Der größere Torsionswinkel in der Iridiumstruktur deutet darauf hin, dass der Komplex eine geringere Aktivierungsbarriere für die HCl-Abspaltung aufweisen könnte. Auch die bei Raumtemperatur spontane Cyclometallierung von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$  unterstützt diesen Befund. Ähnlichkeiten der Kristallstrukturparameter zur entsprechenden Rutheniumstruktur können auch für die Verbindung  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L3}]\text{BF}_4$  beobachtet werden. Eine Ausnahme ist der Torsionswinkel, der in der Iridiumstruktur um 1° größer ist. Die Bindungslängen zwischen dem Rhodiumzentrum und den beiden Stickstoffatomen N1 und N2 sind in der Struktur von  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]\text{PF}_6$  etwas länger als bei der entsprechenden Iridiumstruktur, jedoch ist der Rh1-Cl1-Abstand um ca. 0.023 Å kürzer. Ein signifikanter Unterschied ist bei dem um 1.5° geringeren Torsionswinkel zu beobachten. Der Torsionswinkel unterscheidet sich aber nur um 0.5° im Vergleich mit der isoelektronischen  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]\text{BF}_4$  Struktur.

Im Neutralkomplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$  liegt neben der Koordination von Ir1 zu N1 eine Koordination von Ir1 zu C7 vor. Der Abstand Ir-N1 ist im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Iridiumstrukturen um 0.034 Å länger. Die Ir1-C7 Bindungslänge ist im Vergleich dazu etwas verkürzt. Auffällig ist, dass die Cyclometallierung eine Vergrößerung der Bindungslänge um ca. 0.03 Å vom Metall zum Zentroid verursacht. Die Bindungswinkel um das Metallzentrum sind vergleichbar mit den beschriebenen Strukturen. Der geringe Torsionswinkel N1-C5-C6-C7 (0.8(12)°) zeigt, dass die tertiäre Aminofunktion, die eine entgegengesetzte Orientierung aufweist, maßgeblich für die Torsion der  $[\text{AryIM}(\text{Cl})\text{L5}]\text{Y}$  Strukturen verantwortlich ist, bei denen eine  $N,N'$ -Koordination vorliegt.

Aus den Kristallstrukturparametern lässt sich erkennen, dass das Metallzentrum nur einen geringen Einfluss auf die Bindungslängen und -winkel nimmt. Ein deutlich stärkerer Einfluss zeigt sich für den Torsionswinkel N1-C5-C6-N2. Je elektronreicher die Metalle werden, desto größer wird dieser Winkel. Der Ligand **L5**, der den größten Torsionswinkel der

Rutheniumkomplexe erzwingt, ist in der Lage bereits während der Komplexbildungsreaktion eine Cyclometallierung am Iridiumzentrum einzugehen. Nachdem die Liganden **L1–5** erfolgreich an die Metalle Cobalt, Rhodium und Iridium komplexiert wurden, konnten nun die Gasphasenuntersuchungen zur Abspaltung von HCl durchgeführt werden, um potentielle Katalysatoren für basenfreie Transferhydrierungen zu identifizieren.

### 3.6.2 Rollover-Cyclometallierung in der Gasphase

Im Folgenden werden die ESI-MS CID Untersuchungen der Metallkomplexe der Gruppe 9 vorgestellt. Die Messungen wurden von Herrn Dr. M. Gaffga und Herrn Dipl.-Chem. J. Lang durchgeführt. Zuerst wurden die Cobaltkomplexe in der Gasphase untersucht. Die dargestellten Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L1–5}]^+$  zeigten alle eine HCl-Abspaltung unter den Testbedingungen. Somit verhalten sie sich ähnlich zu den zuvor diskutierten Rutheniumkomplexen. Die CID Kurvenverläufe sind in Abb. 3.57 dargestellt.

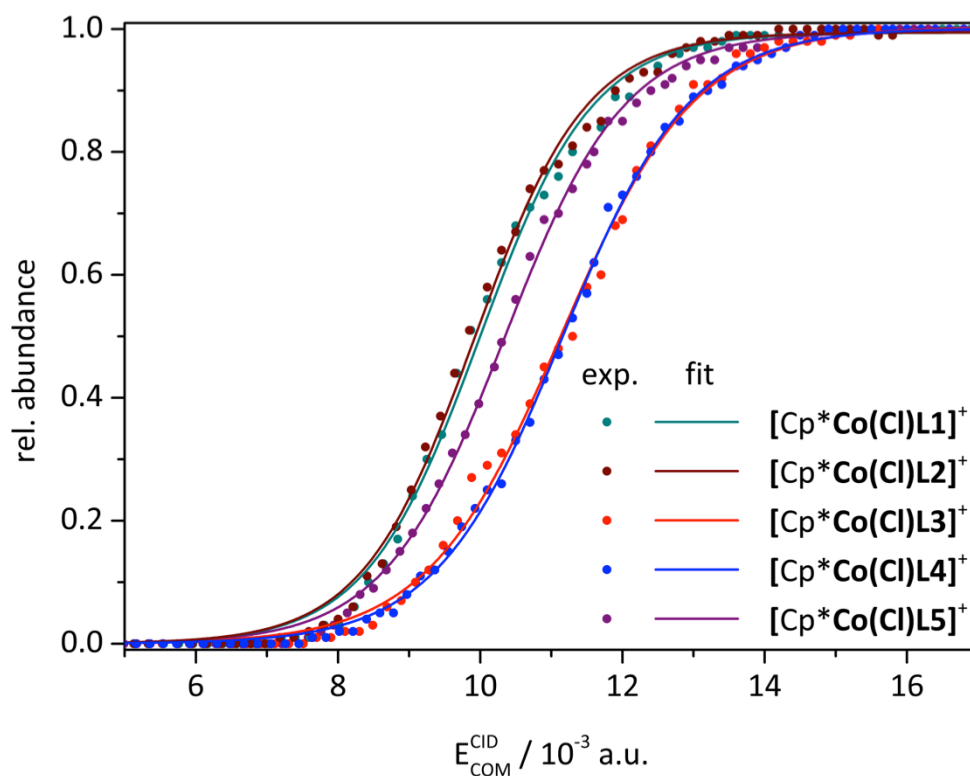


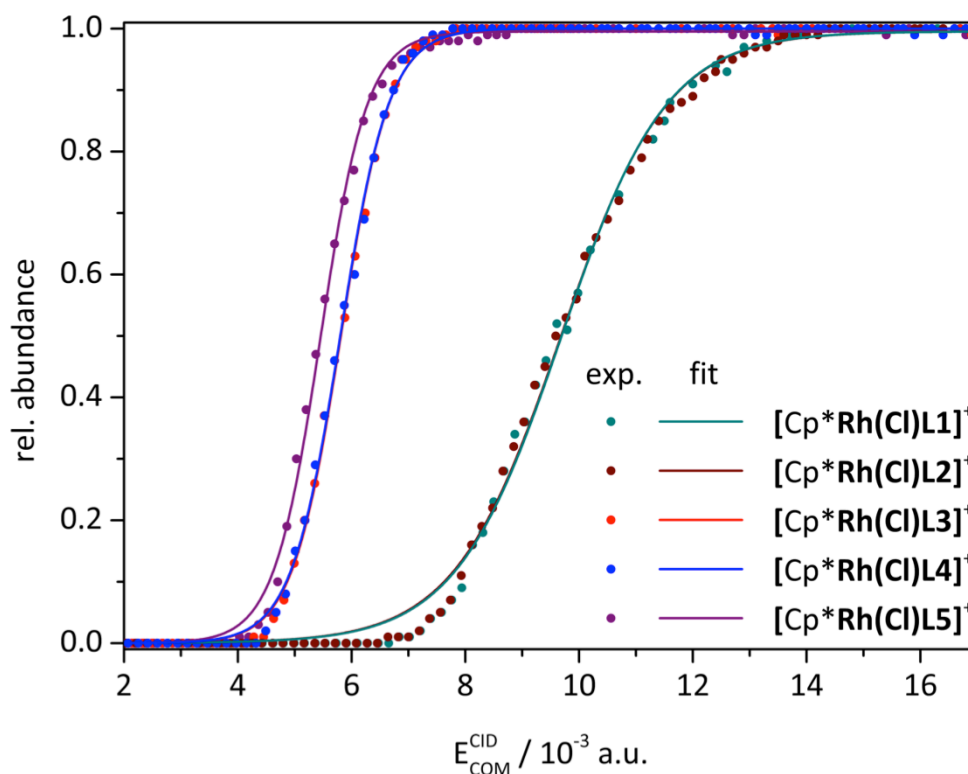
Abb. 3.57: ESI-MS CID Daten der Cobaltkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L1–5}]^+$ .

Die Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  ohne Aminofunktionalität im Pyrimidinylgerüst weisen die geringsten Aktivierungsbarrieren auf. Die aminosubstituierten Derivate  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L3}]^+$ ,  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L4}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  besitzen höhere Energiebarrieren  $\Delta\Delta G^\ddagger$ . Dieser gegenläufige Trend im Vergleich zu den Rutheniumkomplexen kann zum Teil durch die Metallgröße erklärt werden. Das Metall der ersten Übergangsmetallperiode ist deutlich kleiner als Ruthenium aus der zweiten Periode. Somit ist die sterische Repulsion in den Cobaltkomplexen deutlich höher. Der Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  ist in stark koordinierenden Lösungsmitteln nicht mehr stabil. Es erfolgt die Abspaltung des  $\text{Cp}^*$ -Liganden unter Koordination eines Chloridoliganden. Auch beim Lösen des Komplexes in Acetonitril für die Gasphasenuntersuchungen traten bereits nach kurzer Zeit Zersetzungsreaktionen auf. Ein Wechsel des Lösungsmittels zu Dichlormethan beugt diesem Effekt vor. Des Weiteren konnte bei den aminofunktionalisierten Derivaten neben der HCl-Abspaltung als weiterer Fragmentierungskanal die Liganddissoziation beobachtet werden.

Die Komplexe mit primären und sekundären Aminofunktionen weisen im Vergleich zu dem tertiären Amino-Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  eine höhere Aktivierungsbarriere auf. Dies kann durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Amin und Chloridoligand erklärt werden.

Die dargestellten Rhodiumkomplexe zeigen in der Gasphase ein analoges Verhalten wie die entsprechenden Rutheniumkomplexe (Abb. 3.58). Die unsubstituierten  $N,N'$ -Donor-Liganden in den Komplexen  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  besitzen die höchste Aktivierungsbarriere in der Reihe der Rhodiumkomplexe. Die Aktivierungsbarriere ist in etwa so hoch wie die geringste Barriere bei den gezeigten Cobaltkomplexen. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, dass das Zentralmetallatom einen enormen Einfluss auf die Cyclometallierung ausübt. Die Komplexe  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L4}]^+$  besitzen ähnlich hohe Aktivierungsbarrieren.  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  ergab in der Reihe der Rhodiumkomplexe die geringste Barriere.





**Abb. 3.58:** ESI-MS CID Daten der Rhodiumkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L1-5}]^+$ .

Dem Trend innerhalb der untersuchten Komplexe von Rhodium und Ruthenium schließt sich die Reihe der Iridiumkomplexe an (Abb. 3.59). Die Aktivierungsbarrieren nehmen in der bekannten Reihenfolge von  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  bis hin zu  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  kontinuierlich ab, wobei die Aktivierung des Liganden **L5** bereits bei Raumtemperatur in Lösung stattfindet. Der Unterschied der Barrieren bei den alkylierten Aminogruppen innerhalb der Iridiumreihe ist etwas höher als bei den oben beschriebenen Rhodiumverbindungen. Dennoch liegen die Energien der untersuchten Iridiumverbindungen sehr nahe beieinander. Bei den nicht aminofunktionalisierten Liganden  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L1}]^+$  und  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L2}]^+$  wurde ein weiterer Fragmentierungskanal der Ligandenabspaltung beobachtet. Die Intensität dieses Fragmentierungskanals ist jedoch sehr gering und wurde deshalb bei der Bestimmung der Aktivierungsenergien vernachlässigt.

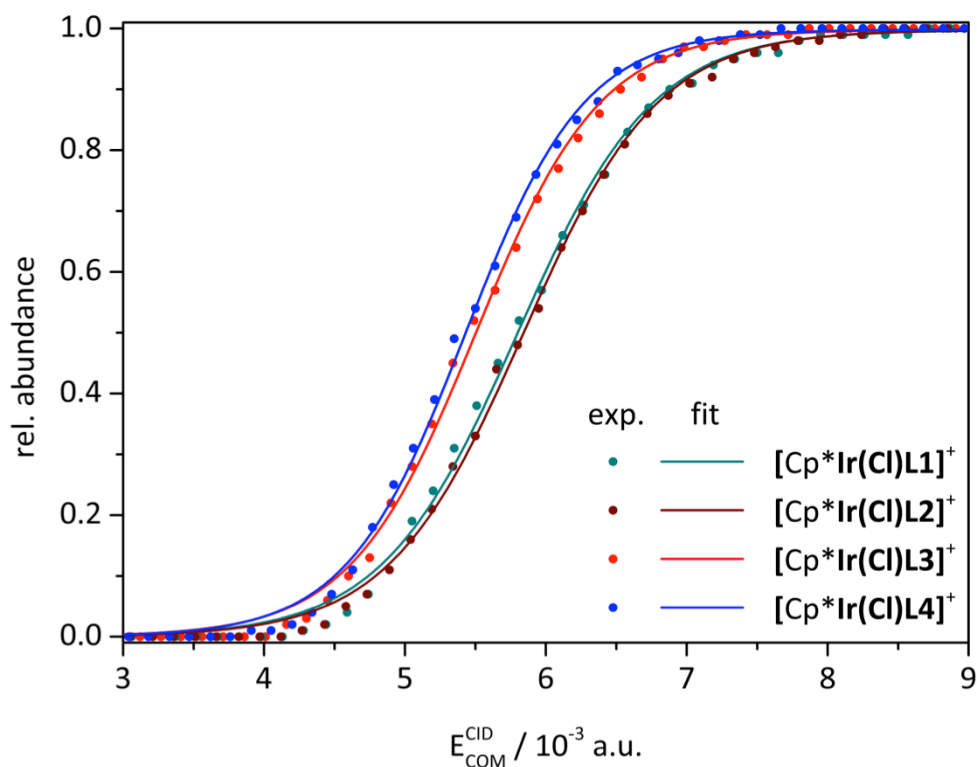


Abb. 3.59: ESI-MS CID Daten der Iridiumkomplexe  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L1-4}]^+$ .

Um einen direkten Vergleich der isoelektronischen Metalle der Gruppe 8 und 9 zu ermöglichen, wurde die CID Breakdown Kurven der  $[\text{ArylM}(\text{Cl})\text{L3}]^+$  Komplexe gegenüber gestellt (Abb. 3.60). Hier zeichnet sich ein deutlicher Trend bei den Barrieren ab: Die benötigte Energie zur Cyclometallierung der Cobaltkomplexe ist ca. doppelt so hoch wie bei den anderen Metallen. Der direkte Vergleich der Metalle Rhodium und Ruthenium (gleiche Periode) zeigt, dass  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L3}]^+$  eine geringere Barriere besitzt als  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L3}]^+$ . Bei den Komplexen der  $[\text{ArylM}(\text{Cl})\text{L3}]^+$ -Reihe liegt die Aktivierungsenergie für  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L3}]^+$  am niedrigsten.

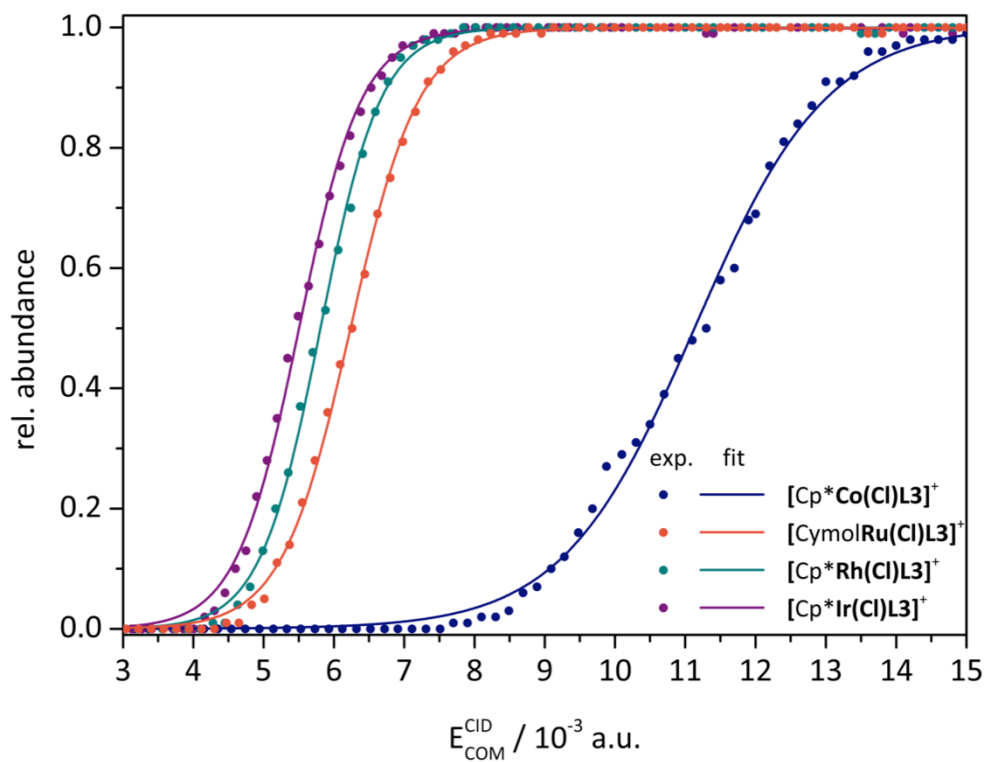


Abb. 3.60: ESI-MS CID Daten: Vergleich der [AryIM(Cl)L<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Komplexe.

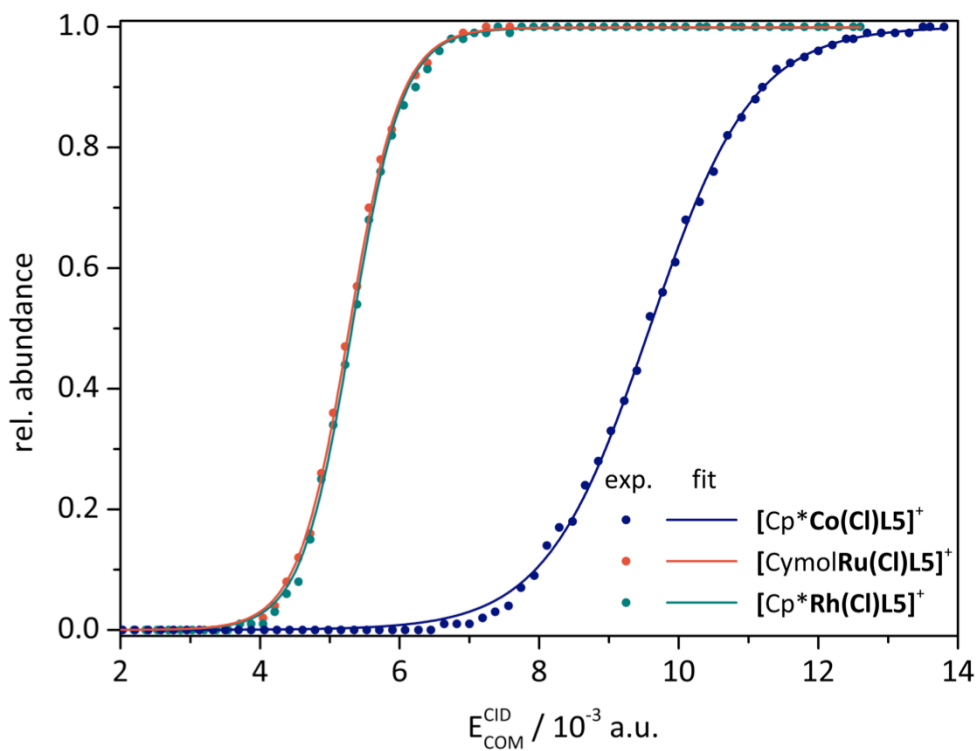


Abb. 3.61: ESI-MS CID Daten: Vergleich der [AryIM(Cl)L<sub>5</sub>]<sup>+</sup> Komplexe.

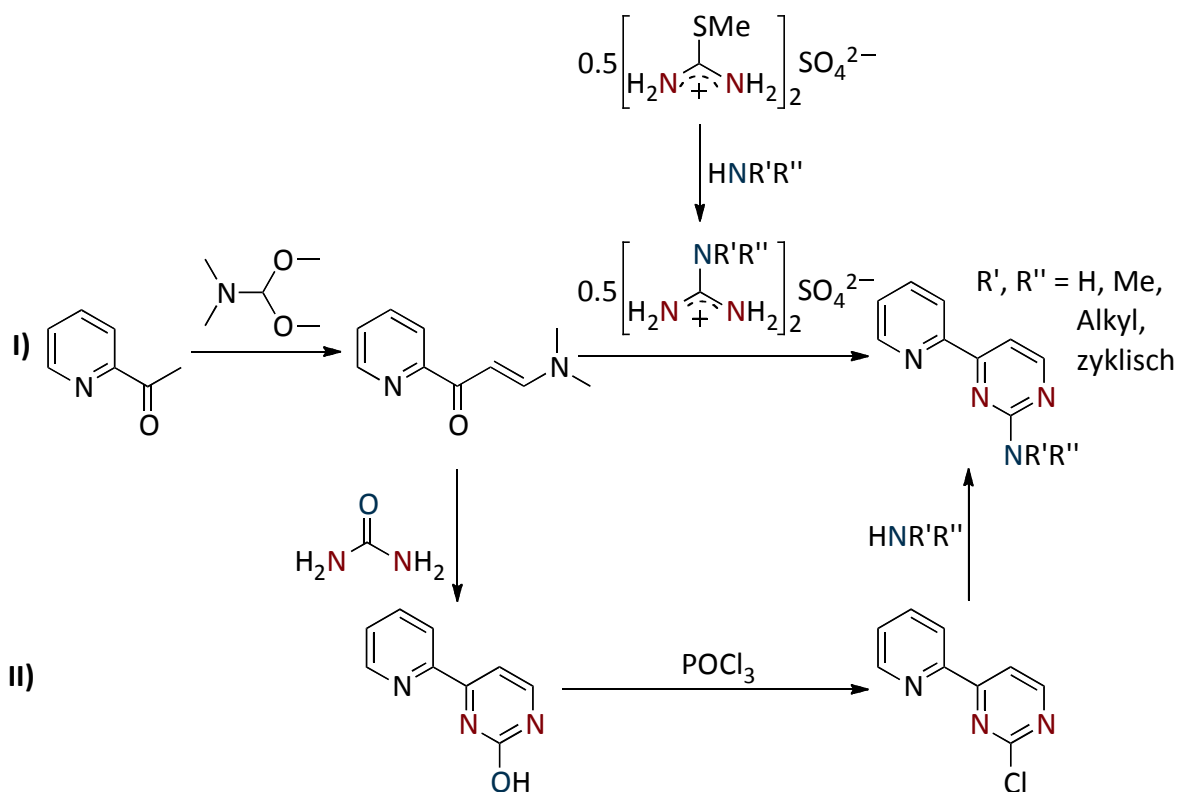
Eine Auftragung der Reihe der Verbindungen  $[\text{ArylM}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  ergibt ebenfalls, dass die Barriere für  $[\text{Cp}^*\text{Co}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  sehr hoch liegt (Abb. 3.61). Die Energien der Kationen  $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  und  $[\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{L5}]^+$  sind nahezu identisch. Der Einfluss des  $\eta^6$ -Arylliganden, der einen geringeren Bindungsabstand im Rutheniumsystem aufweist als sein Pendant, könnte diesen Effekt verursachen. Der sterische Einfluss kompensiert scheinbar den positiven Effekt der Gruppe 9 auf die Cyclometallierung.

Katalyseuntersuchungen zeigten, dass eine basenfreie Transferhydrierung mit den Cobaltkomplexen nicht möglich ist, hier liegt die Aktivierungsenergie deutlich zu hoch. Der bei Raumtemperatur CH-aktivierte Komplex  $[\text{Cp}^*\text{Ir}(\text{Cl})\text{L5}^*]$  zeigte ebenfalls keine katalytische Aktivität. Dies ist möglicherweise auf die hohe Stabilität dieser 18 VE-Komplexes zurückzuführen. Der neutral geladene Komplex müsste einen Austausch des Chloridoliganden durch ein Molekül Isopropanol unter Generierung einer kationischen Spezies eingehen. Durch Zugabe von Silber(I)- oder Thallium(I)salzen könnte der Chloridoligand möglicherweise abstrahiert werden und so eine freie Koordinationsstelle generiert werden. Diese Untersuchung wurde im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht durchgeführt, da in einer nachhaltigen Reaktionsführung nach Möglichkeit auf Additive verzichtet werden sollte. Sehr interessante potentielle neue Katalysatoren stellen gegebenenfalls die Rhodiumkomplexe dar. Ihre Barrieren sind denen der Rutheniumkatalysatoren sehr ähnlich. Diese Erkenntnis bietet eine Grundlage für nachfolgende Arbeiten.

## 4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden luft- und feuchtigkeitsstabile Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierung und die reduktive Aminierung dargestellt und auf ihre Aktivität in der Katalyse hin untersucht. Alle für die Katalysatormetalle verwendeten Liganden basieren auf in 2-Position substituierten 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidinen (pypm).

Eine literaturbekannte Syntheseroute zur Darstellung der Zielliganden ist in Schema 4.1 dargestellt. In dieser Route I wird über eine Claisenkondensation von 2-Acetylpyridin mit DMF-DMA eine Michael-Verbindung dargestellt, die nachfolgend mit kommerziell verfügbaren Guanidiniumsalzen in Anwesenheit einer Base zu den gewünschten Liganden umgesetzt wird. Die eingeführte Amino-Funktionalität im Liganden wird durch das Substitutionsmuster des Guanidiniumsalzes vorgegeben. Variationen dieser Funktionalität können durch eine Substitutionsreaktion des Hemithioguanidiniumsalzes mit ausgewählten Aminen erzielt werden. Durch diese Route lassen sich kurzkettige aminofunktionalisierte Substituenten sowie einige zyklische und offenkettige, stickstoffhaltige Funktionalitäten einführen. Nachteilig bei dieser Syntheseroute ist das toxische und stark geruchsbelästigende Methylthiol, das während der Substitution der Guanidiniumsalze entsteht. Des Weiteren ist die Reinigung dieser Salze ausschließlich durch Kristallisation möglich. Die Kristallisationen aus Wasser-Ethanol-Gemischen sind sehr zeitaufwendig und eine selektive Kristallisation ist oftmals nur bedingt möglich. Weitere Limitierungen der Reaktion treten bei der Darstellung einiger Guanidiniumsalze mit stark ambiphilem Charakter auf. Für diese Verbindungen kommt es verstärkt zu Zersetzung der Guanidiniumsalze sowie zur Retro-Claisenreaktion der Ligandvorstufen. Somit sinken die Ausbeuten signifikant. Die Reaktionsbedingungen bedürfen stets einer individuellen Anpassung von Reaktionszeit, Reaktionstemperatur sowie der Mengen an Lösungsmittel und Base. Auch die Art der Base hat einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktion. Nachteilig ist ebenfalls der Preis der Guanidiniumsalze und des Hemithioguanidiniumsulfats.



**Schema 4.1: Syntheserouten zur Darstellung der pypm-Liganden.**

Aufgrund dieser Limitierungen wurde im Rahmen dieser Arbeit eine alternative Darstellungsmethode erschlossen. Diese Route II verläuft über die Kondensation der gleichen Ligandvorstufen mit preisgünstigem Harnstoff. In sehr guten Ausbeuten von bis 85% kann ein Hydroxypyrimidinylring aufgebaut werden, der in nahezu quantitativen Ausbeuten zum 2-halogensubstituierten Pyrimidinylpyridinyl ligand umgesetzt werden kann. Ausgehend von diesen elektronenarmen Liganden können über  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$ -Reaktionen verschiedene primäre und sekundäre Amine eingeführt werden. Unter Zugabe von Hilfsbasen können die Ausbeuten auf bis zu 100% gesteigert werden. Die Vorteile dieser Route liegen in den günstigen Startmaterialien sowie den hohen Ausbeuten und Selektivitäten. Die einzuführenden Amine sind in einer Vielzahl und großer Variation kommerziell verfügbar und mit Hilfe dieser Syntheseroute können komplexe Substitutionsmuster und eine Vielzahl unterschiedlicher primärer und sekundärer Amine eingeführt werden. Auch vierzählige symmetrische Liganden zur Komplexierung mehrere Metalle sind durch diese Route leicht zugänglich. Die Gesamtausbeuten sind zudem deutlich höher im Vergleich zu denen aus Route I.

Diese stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden sind gute Alternativen zu den zuvor eingesetzten luftempfindlichen Phosphanliganden bei Hydrierungen. Eine Darstellungsmethode für  $[(p\text{-Cym})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{apypm})]\text{Y}$  wurde bereits 2013 von uns veröffentlicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde nun eine Eintopfsynthese zur Darstellung der Zielkatalysatoren entwickelt, mit der vergleichbare und höhere Ausbeuten erzielt werden. Die so dargestellten, sterisch und elektronisch unterschiedlich substituierten Liganden aus den Routen I und II konnten erfolgreich an Ruthenium komplexiert werden. Ein Satz neuer Rutheniumkomplexe, die sich hinsichtlich ihrer elektronischen und sterischen Effekten unterscheiden, wurde für die nachfolgenden Katalyseexperimente und mechanistischen Studien synthetisiert. Durch Variation der Metallvorstufen konnte erfolgreich der sterische und elektronische Einfluss des  $\eta^6$ -koordinierenden Arylliganden variiert und unter Verwendung unterschiedlicher Alkalimetallsalze während der Synthese konnten verschiedene schwach koordinierende Gegenionen eingeführt werden. Diese Gegenionen beeinflussen die Kristallisationseigenschaften der Komplexe sowie die Löslichkeit in den für die Katalyseexperimenten benötigten Lösungsmitteln. Des Weiteren wurden die Anionen in der inneren Koordinationssphäre am Metall variiert und die daraus resultierenden Eigenschaften untersucht.

Bei der Transferhydrierung ist die Bildung von Metallhydriden essentiell. Für die *in-situ* Generierung der Metallhydride wurden bisher bevorzugt externe Basen verwendet, um die als Wasserstoffdonoren fungierenden Alkohole zu deprotonieren. Dabei entstehen Metallalkoholate, die nach anschließender  $\beta$ -Hydridübertragung vom Alkoholat auf das Metallzentrum die Bildung der katalytisch aktiven Metallhydrid-Spezies ermöglichen. Die starken Basen wirken korrosiv und verhindern zudem die Umsetzung basenlabiler Substrate. Eine erfolgsversprechende Möglichkeit diese Limitierungen zu überwinden ist, die Entwicklung breit anwendbarer, basenfreier Transferhydrierungsmethoden. Hierfür gibt es bisher zwei unterschiedliche Strategien: Eine beschreibt die präparative Darstellung präformierter Metallhydride, was in der Regel sehr gute Ergebnisse in der Transferhydrierung liefert. Nachteilig ist jedoch der hohe Syntheseaufwand sowie die sehr hohe Empfindlichkeit gegenüber Luft- und Feuchtigkeitsspuren. Der alternative Weg führt über die Implementierung eines basischen Zentrums im Ligandgerüst. Durch diese Methode können ebenfalls sehr gute Ergebnisse in der Transferhydrierung erzielt werden. Die Darstellung der Liganden verläuft jedoch meist über vielstufige Syntheserouten. Oft wird das basische

Zentrum erst nach Behandlung einer Katalysatorvorstufe mit stöchiometrischen Mengen Base generiert. Im Anschluss daran bedarf es einer Abtrennung der entstandenen Salze sowie einer Reinigung des Katalysators bevor die Transferhydrierung durchgeführt werden kann. Alle bisher bekannten Katalysatoren sind ebenfalls empfindlich gegenüber Feuchtigkeitsspuren.

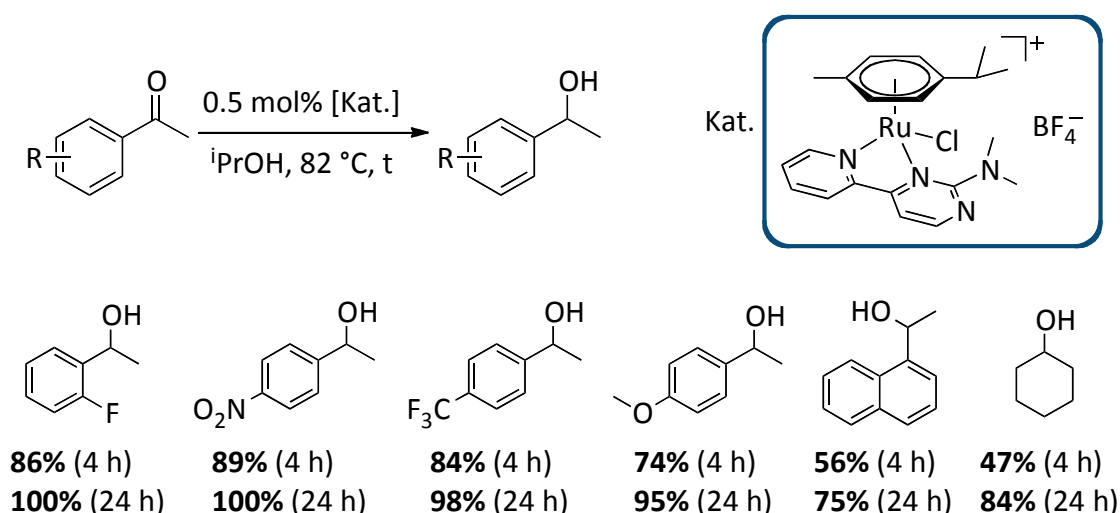
Ein neues Konzept zur Realisierung einer basenfreien Transferhydrierung wurde im Rahmen dieser Arbeit aufbauend auf Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel erschlossen. Das Konzept basiert auf einer reversiblen rollover-Cyclometallierung. Um eine rollover-Cyclometallierung durchführen zu können, wird ein zwei- oder mehrzähliger Ligand - oftmals ein *N,N'*-Donorligand - benötigt. Während des Prozesses muss eine koordinative Bindung gebrochen werden, anschließend kommt es zur Rotation um die zentrale C-C-Bindung, die die beiden aromatischen Untereinheiten des Liganden verknüpft. Sobald eine passende räumliche Anordnung vorliegt, kann eine CH-Aktivierung am Metallzentrum stattfinden. Das basische Anion am Metallzentrum erleichtert die Abspaltung eines Protons. Das dabei gebildete Carbanion kann nun die Rolle der externen Base übernehmen und somit helfen, eine basenfreie Transferhydrierung zu katalysieren. Es wird hier also mit geeigneten Metallkomplexen und mittels einer rein thermischen Aktivierung ein alternatives, basisches Zentrum generiert und eine additivfreie Transferhydrierung ermöglicht.

Das Hauptziel dieser Arbeit bestand darin, ein tieferes Verständnis über die bei der basenfreien Transferhydrierung ablaufenden Prozesse zu gewinnen. Da rollover-Cyclometallierungen typischerweise nur unter harschen Bedingungen induziert werden konnten, musste ein neuer Weg gefunden werden, um die Aktivierungsbarriere durch rationales Ligand- und Katalysatordesign signifikant absenken zu können. Literaturbekannte Einflussfaktoren für Cyclometallierungsprozesse sind das verwendete Metallzentrum sowie dessen Anionen und die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden. Die bisher in der Literatur beschriebenen Experimente zur Optimierung einer Cyclometallierung zeigen teilweise widersprüchliche Trends. Im Rahmen dieser Arbeit konnten mit Hilfe von ESI-MS CID Experimenten, DFT-Rechnungen und der Auswertung von Röntgenstrukturen erstmals eindeutige Trends basierend auf einer Serie von *pypm*-Liganden in Kombination mit einer Rutheniumvorstufe abgeleitet und alle Einflüsse der Liganden und Anionen auf die rollover-Cyclometallierung identifiziert und quantifiziert werden. Dabei zeigte sich, dass die



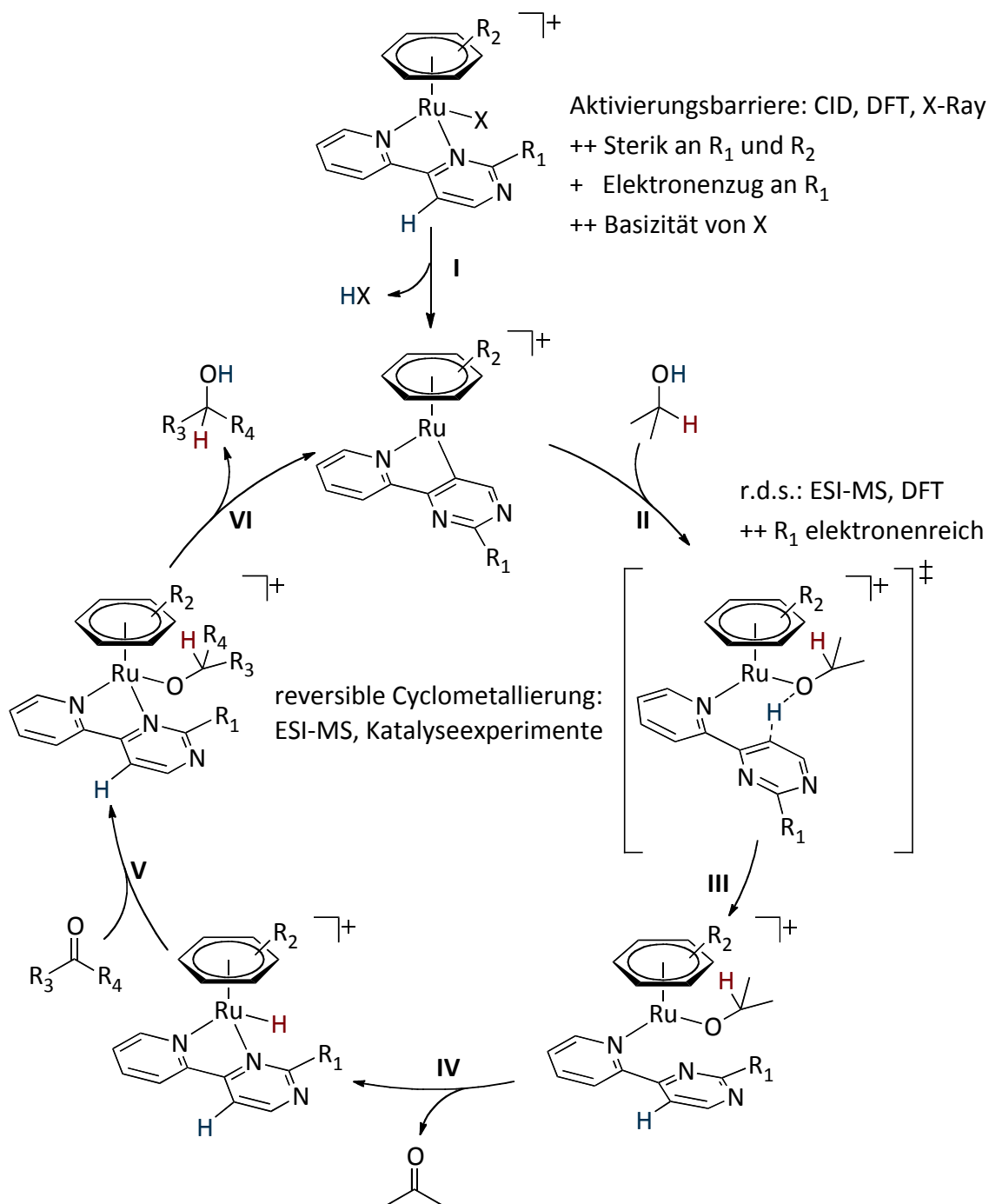
Bindungsstärke, der zu brechenden Ru-N2-Bindung, sehr stark von der Elektronendichte der aromatischen Untereinheiten abhängt. Darüber hinaus bewirken sterisch aufwendige Substituenten in 2-Position der Pyrimidinyleinheit - wie zum Beispiel eine *N,N*-Dimethylaminogruppe - eine Torsion der beiden aromatischen Untereinheiten im Liganden. Diese Torsion führt zu einer Schwächung der Ru-N2-Bindung und einer energetisch vorteilhaften Verdrillung der aromatischen Untereinheiten, da so bereits ein Teil des für die rollover-Cyclometallierung benötigten Rotationswinkels vorgegeben wird. Dieser Abstoßungseffekt kann durch den Einsatz von *p*-Cymol als  $\eta^6$ -koordinierenden Liganden zusätzlich verstärkt werden. Auch die Anionen der Komplexe weisen einen signifikanten Einfluss auf die CH-Aktivierung auf, da diese über eine Säure-Base-Reaktion abläuft. Die im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführten mechanistischen Untersuchungen sind im Einklang mit den experimentellen Befunden aus analogen Katalyseexperimenten sowie mit theoretisch berechneten Aktivierungsenergien.

Basierend auf diesen Erkenntnissen konnte die Methode zur basenfreien Transferhydrierung weiter entwickelt werden (Schema 4.2). Bei einer geringen Katalysatorbeladung von nur 0.5 mol% konnten verschiedene aromatische und aliphatische Ketone mit unterschiedlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften in sehr hohen bis quantitativen Ausbeuten in die entsprechenden Alkohole überführt werden.



**Schema 4.2: Anwendungsbeispiele der basenfreien Transferhydrierung.**

In Schema 4.3 ist ein Mechanismus für die basenfreie Transferhydrierung dargestellt, der mit allen neuen experimentellen und theoretischen Erkenntnissen im Einklang ist.

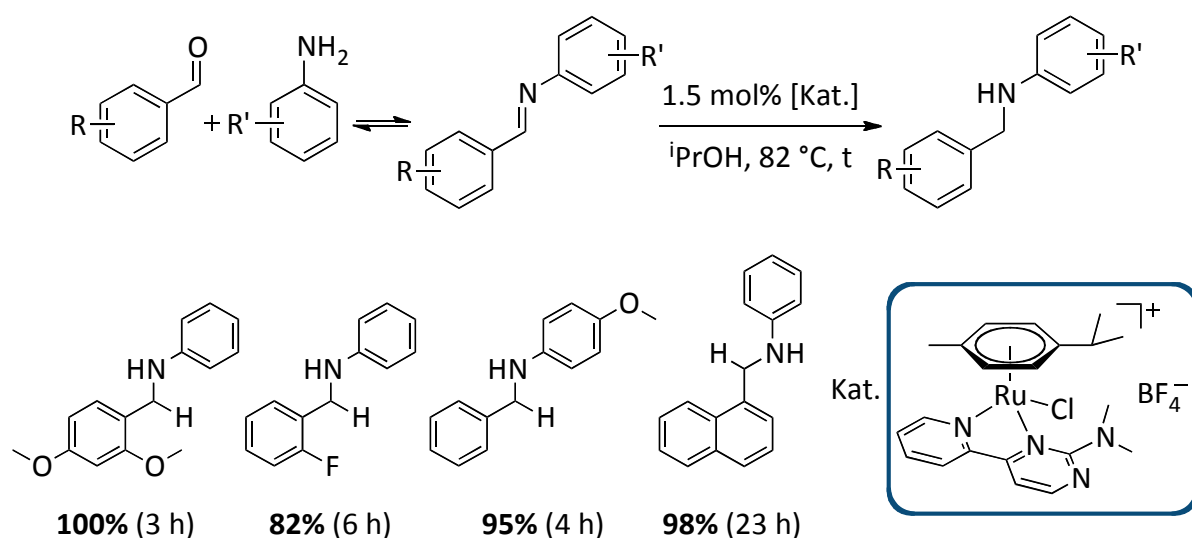


Schema 4.3: Katalysezyklus der basenfreien Transferhydrierung basierend auf einer reversiblen rollover-Cyclometallierung.

Die Katalysator-Präformierung verläuft dabei über eine thermisch induzierte rollover-Cyclometallierung unter HX-Abspaltung und Ausbildung eines Carbanions (Schema 4.3, Schritt I). Im darauffolgenden Schritt II wird ein Molekül Isopropanol durch das Carbanion deprotoniert und ein Metall-Alkoholat-Komplex gebildet. Gemäß der durchgeführten ESI-MS-Studien und DFT-Rechnungen handelt es sich dabei um den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des Katalysezyklus. Es folgt eine  $\beta$ -Hydridübertragung des metallgebundenen Alkoholats auf das Metallzentrum unter erneuter Ausbildung der  $N,N'$ -Koordination des Liganden an das Metallzentrum (III und IV). Voraussetzung für die Hydridübertragung ist ein 16 VE-Komplex. Der Katalysezyklus wird nach der Insertion des Substrats in die Rutheniumhydrid-Spezies (V) und durch die Produktabspaltung unter Regeneration der katalytischen aktiven Spezies (VI) geschlossen.

Eine herausfordernde Erweiterung der Anwendungsbreite der basenfreien Transferhydrierung ist die Reduktion von Iminen. Besonders erstrebenswert wäre dabei eine Reduktionsmethode, die die *in-situ* Generierung von Iminen durch Kondensation von Ketonen und Aminen anstelle des Einsatzes präformierter und geschützter Imine ermöglicht. Für solche, sogenannten reduktiven Aminierungen waren jedoch bisher nur sehr wenige Katalysatoren mit beschränkter Anwendungsbreite in der Literatur beschrieben, da durch die Kondensation der Startmaterialien Wasser entsteht, das die Edelmetallkatalysatoren inhibieren oder zerstören bzw. ungewünschte Nebenreaktionen initiieren kann. Des Weiteren konkurrieren Zwischenprodukte und Produkte als typische  $N$ -Donoren mit den eingesetzten Liganden um Koordinationsstellen am Katalysatormetall und können somit den Katalysator desaktivieren. Bis dato waren ausschließlich Protokolle bekannt, bei denen eine Aktivierung der Substrate oder der Katalysatoren durch Additive erfolgen muss. Die Startmaterialien für diesen Reaktionstyp sind breit verfügbar und es entsteht lediglich Wasser als Kupplungsprodukt, wodurch eine hohe Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit erzielt werden kann. Der im Rahmen dieser Arbeit für die basenfreie Transferhydrierung entwickelte Katalysator besitzt eine hohe Stabilität gegenüber Luft und Feuchtigkeit und sollte somit problemlos das bei der reduktiven Aminierung entstehende Reaktionswasser tolerieren. Daher war ein weiteres Teilziel dieser Arbeit die Entwicklung einer Methode für die additivfreie reduktive Aminierung. In Schema 4.4 ist das Protokoll der reduktiven Aminierung mit einigen ausgewählten Beispiele zusammengefasst. Durch das vorgelagerte Gleichgewicht der Iminkondensation werden die Imine *in-situ* generiert. Der eingesetzte

Katalysator ist in der Lage, sofern die Kondensation der Startmaterialien möglich ist, eine Vielzahl unterschiedlich funktionalisierter Startmaterialien zu reduzieren. Bei einer Katalysatorbeladung von nur 1.5 mol% und einer Reaktionstemperatur von 82 °C werden elektronenreiche Imine sehr schnell (innerhalb weniger Stunden) transferhydriert. Die Reduktion elektronenarmer Substrate läuft im Vergleich dazu langsamer aber ebenfalls hoch selektiv. Limitierungen der reduktiven Aminierung konnten ausschließlich bei Substraten, die keine Iminkondensation eingehen, beobachtet werden.



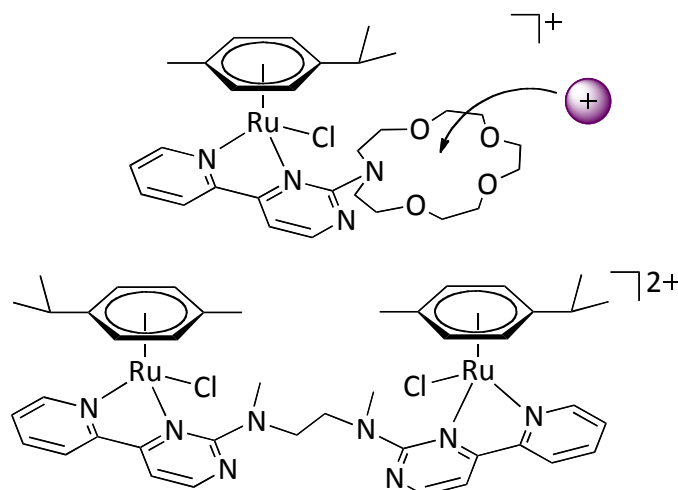
**Schema 4.4: Additivfreie reduktive Aminierung mit Anwendungsbeispielen.**

Mit Hilfe von *in-situ* IR-Studien konnten die vorgelagerte Kondensation der Edukte, die ohne Beteiligung des Katalysators abläuft, und Aminale als Zwischenstufen nachgewiesen werden. Kinetische Studien zeigten, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der reduktiven Aminierung nicht die Deprotonierung des Isopropanols durch das Carbanion ist, sondern vielmehr die anschließende Produktfreisetzung durch Protonierung.

Das Konzept zur Identifizierung katalytisch aktiver Komplexe durch CID ESI-MS-Techniken und anhand von Kristallstrukturdaten konnte zusätzlich erfolgreich auf die zu den oben erwähnten Rutheniumkomplexen isoelektronischen Metall(III)komplexe der Gruppe 9 mit Cp\*-Liganden übertragen werden. Der beschriebenen Syntheserouten folgend, konnten die Metalle der Cobalttriade (Co, Rh und Ir) zu den entsprechenden pypm-Komplexen umgesetzt werden. Alle Metall(III)komplexe der Gruppe 9 bilden durch thermisch induzierte rollover-Cyclometallierung unter Abspaltung von HCl ein Carbanion aus. Innerhalb der

homologen Reihe der Elemente der Gruppe 9 verringert sich die Aktivierungsenergie mit zunehmender Kernladung. Rhodium- und Iridiumkomplexe sind neue, potentielle Katalysatoren für die basenfreie Transferhydrierungen und die additivfreie reduktive Aminierung.

Abschließend sollte die im Rahmen dieser Arbeit etablierte Syntheseroute II zum Einbau komplexer, organischer Bausteine - wie z.B. makrozyklische Moleküle - in die Pyrimidinyleinheit der Liganden genutzt werden (Abb. 4.1). Diese zusätzlichen Bindungstaschen ermöglichen die Komplexierung weitere Kationen, z.B. der Alkali- und Erdalkalimetalle. Durch diese Kationen könnte eine Repulsion der Ladungszentren entstehen und somit eine Rotation der Pyrimidinyleinheit erzwungen werden. Eine metallinduzierte rollover-Cyclometallierung stellt ein neues, bisher unerforschtes Forschungsgebiet dar.



**Abb. 4.1:** Komplexe des Typs  $[(p\text{-Cym})\text{Ru}(\text{Cl})(\text{apypm})]^{n+}$  mit zusätzlichen Koordinationstellen für weitere Metalle und bimetallische Rutheniumkomplexe.

In einer entsprechenden Synthese können auch symmetrische vierzählige Liganden erhalten werden. Die Darstellung erster bimetallischer Rutheniumkomplexe gab Hinweise auf kooperative Einflüsse des zweiten Metalls auf die CH-Aktivierung. Die deutlich geringeren Aktivierungsbarrieren der rollover-Cyclometallierung im Vergleich zu mononuklearen Katalysatoren deuten auf eine hohe Aktivität in der Katalyse hin. In

zukünftigen Arbeiten kann durch die Darstellung stabilerer, einfach positiv geladener bi- und trimetallischer Komplexe der Einfluss weiterer Metalle näher untersucht werden.

Durch die neue Ligandsynthese ist theoretisch auch eine Immobilisierung der homogenen Katalysatoren an Trägermaterialien über Linker möglich. Anbindungen an supramolekulare Cavitanenstrukturen, wie Cyclodextrine sind ebenfalls vorstellbar. Diese Cavitanen sind gegebenenfalls in der Lage, Substrate selektiv zu binden, die in der Folge durch den eingebundenen Katalysator reduziert werden könnten. Eine weitere bisher nicht berücksichtigte Anwendung für die Ru-pypm-Komplexe ist die reduktive Aminierung von *in-situ* generierten Iminen nach einem „Borrowing Hydrogen“ Mechanismus. Diese Erweiterung würde eine reduktive Aminierung von Alkoholen mit Aminen unter additivfreien Bedingungen ermöglichen. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein erster „Proof-of-Concept“ mit der Umsetzung von 1-Phenylethanol mit Anilin erzielt werden. Da die Dehydrierung von Alkoholen analog zur reduktiven Aminierung stark von der Menge des Lösungsmittels abhängt, bedarf es einer Optimierung der Reaktionsbedingungen, die im Rahmen dieser Arbeit aus Zeitgründen nicht mehr durchgeführt werden konnte. Ein weiteres sehr wichtiges, potentiell Anwendungsgebiet stellt die enantioselektive Reduktion von Carbonyl- und Iminverbindungen dar. Diese Themen bieten Ansätze für nachfolgenden Forschungsarbeiten.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

Die kommerziell erhältlichen organischen Verbindungen der Hersteller Sigma-Aldrich, VWR, Acros, Alfa Aesar, Fisher Scientific und TCI Chemicals wurden zur Synthese, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die für die Katalysen eingesetzten Startmaterialien wurden nach bekannten Vorschriften gereinigt. Die Metallvorstufen wurden von Sigma-Aldrich, Strem Chemicals und von Carbolutions Chemicals GmbH bezogen. Isopropanol von Bernd Kraft GmbH wurde als Lösungsmittel für die Transferhydrierungen genutzt. Die eingesetzten Salze wurden im Ölpumpenvakuum bei 100 °C für mindestens 10 h getrocknet.

Die Lösungsmittel ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Pentan,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Toluol) für Reaktionen unter Inertgasatmosphäre wurden in einer MB SPS Anlage von Braun über Molsieb getrocknet, die anderen verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet. Zur Befreiung von Sauerstoff wurde für mehrere Minuten ein Argonstrom durch die Lösungsmittel geleitet. Alle Reaktionen wurden sofern erforderlich unter einer inerten Atmosphäre von Stickstoff durchgeführt. Zum Entfernen von Feuchtigkeitsspuren wurden die Glasgeräte im Trockenschrank bei 60 °C vorgeheizt und anschließend im Ölpumpenvakuum ( $10^{-3}$  mbar) mit einem Heißluftföhn ausgeheizt. Es wurden Standard Schlenktechniken sowie Septen und Kanülentechnik angewendet. Zur Filtration der Komplexe wurden Whatmanfilter und CHROMAFIL Xtra Einmalfilter zur Klarfiltration aus Polytetrafluorethylen (PTFE) mit einem Porendurchmesser von 0.20  $\mu\text{m}$  und einem Membrandurchmesser von 13 mm (Macherey-Nagel) verwendet.

#### 5.1.1 Durchführung der Katalyseexperimente

Die Katalyseexperimente wurden in Rollrandgläschen der Firma VWR. Diese wurden mit entsprechenden Bördelkappen mit teflonbeschichteten Septen verschlossen. Die Reaktionsgefäße wurden mit einem teflonüberzogenen Magnetrührstab versehen und mit Gummisepten verschlossen. Anschließend wurden sie in einen vorgeheizten Aluminiumblock platziert, der die entsprechenden Bohrungen aufweist und 30 min im Ölpumpenvakuum

( $10^{-3}$  mbar) ausgeheizt. Der Thermofühler der Magnetheizplatte wurde in eine vorgesehene Bohrung des Metallblocks gesteckt und mit etwas Heizöl umhüllt, um die Wärmeübertragung zu verbessern. Nachdem die Reaktionsgefäße auf Raumtemperatur abgekühlt waren, wurden die festen Verbindungen vorgelegt und die Gefäße für 30 min bei Raumtemperatur evakuiert und dreimal mit Stickstoff rückbefüllt. Anschließend wurden die Reaktionsgefäße mit Hilfe einer Bördelzange mit den von VWR bezogenen, teflonbeschichteten Septenkappen verschlossen. Danach wurden die flüssigen Komponenten mit Spritzen hinzugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden anschließend in einen auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Aluminiumblock platziert. Bei den Screeningexperimenten wurden jeweils nach 1, 2, 3, 4 und 24 h Proben entnommen. Die entnommenen 0.1 mL Reaktionslösungen wurden über eine Pasteurpipette, die mit wenig Watte als Filtermaterial und ca. 1.5 cm  $\text{MgSO}_4$  gefüllt war, filtriert. Für die Transferhydrierung der Ketone wurden zur Abtrennung des Katalysators die Pipetten zusätzlich mit einer ca. 2 cm dicken Schicht aus Kieselgel bestückt. Die Reaktionsmischungen der reduktiven Aminierung wurden über neutrales Aluminiumoxid anstelle von Kieselgel filtriert und mit Ethylacetat nachgewaschen. Als interner Standard wurden jeweils 50  $\mu\text{L}$  Tetradecan oder Hexadecan zugegeben. Die Ausbeutebestimmung wurde mit dem unten beschriebenen Gaschromatographen durchgeführt.

## 5.2 Analytische Methoden

### 5.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Bruker Avance 200, 400 und 600 aufgenommen. Sofern nicht anders angegeben, wurden die Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die chemischen Verschiebungen  $\delta$  werden auf einer Skala in ppm Einheiten angegeben. Als Referenz dienten die Restprotonen der entsprechenden deuterierten Lösungsmittel. Die Spektren wurden mit MestReNova 6.0.2 © auf die dort hinterlegten chemischen Verschiebungen der Lösungsmittel referenziert. Sofern nicht weiter angegeben, sind die Kohlenstoffsignale Singulets.



### 5.2.2 Elementaranalyse

Die Messungen zur Bestimmung der prozentualen Gewichtsanteile der Verbindungen wurden am Fachbereich Chemie im analytischen Labor von Frau Birgitt Dusch und Frau Jana Ellmer durchgeführt. Die Messungen wurden mit einem „Element Analyzer vario Micro cube“ der Firma Hanau durchgeführt.

### 5.2.3 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin Elmer FT-IR Spectrum 100 mit einem diamantbeschichteten ZnS Fenster aufgenommen. Die Proben wurden auf die ATR Messzelle aufgebracht und mit der Perkin Elmer Software Spectrum 6.3.5 verfeinert.

### 5.2.4 Gaschromatographie

Zur gaschromatographischen Trennung wurde ein Clarus 580 Gaschromatograph der Firma Perkin Elmer eingesetzt. Als Trägergas diente Helium. Die Trennungen wurden bei einem konstanten Druck von 60 psi durchgeführt. Die Injektortemperatur betrug 250 °C, das Split-Verhältnis 7.1:1. Zur Trennung wurde eine Säule mit der Bezeichnung FS-OV-1701-CB-0.25 der Firma CS Chromatographie Service GmbH eingesetzt. Die Länge der Säule betrug 30 m und der Innendurchmesser 0.25 mm. Die Säule bestand aus 86% Methylsilikon mit einer Funktionalisierung von 7% Phenyl- und 7% Cyanopropylgruppen.

Für die unterschiedlichen katalytischen Transformationen wurden optimierte Trennmethode angewendet: Zur Separation der Ketone und Alkohole in der Transferhydrierung wurde ein Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 80 °C auf 250 °C innerhalb 30 min gewählt. Für die reduktive Aminierung wurde eine Methode mit einer Temperaturerhöhung von 6 °C/min angewendet. Die Starttemperatur betrug 80 °C und die Endtemperatur 260 °C. Sie wurde noch für weitere 20 min gehalten.

### 5.2.5 GC-MS

Die Durchführungen der GC-MS Messungen wurden mit einem „Varian 3900“-Gerät, kombiniert mit einem Massenspektrometer „Varian GC/MS Saturn 2100T“ der Firma Varian

vorgenommen. Zur Trennung wurde eine Säule mit der Bezeichnung FS-OV-1-CB-0.25 der Firma CS Chromatographie Service GmbH eingesetzt. Die Länge der Säule betrug 30 m und der Innendurchmesser 0.25 mm. Zwei unterschiedliche Temperaturprogramme wurden genutzt. Die Carbonylverbindungen der Transferhydrierung wurden bei einer konstanten Temperatur von 50 °C innerhalb 40 min getrennt. Alle weiteren Verbindungen wurden mit einem Temperaturprogramm von 60 °C auf 280 °C, Heizrate von 10 °C/min getrennt. Die Endtemperatur wurde für 42 min gehalten.

### 5.2.6 Röntgendiffraktometrie

Die röntgentauglichen Einkristalle wurden von Herrn Dr. Y. Sun und Herrn Dr. B. Ölkers mit einem Röntgen-Diffraktometer *Gemini S Ultra* der Firma *Oxford Diffraction* vermessen. Die Auswertungen und Verfeinerungen erfolgten mit den Software-Paketen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97.

### 5.2.7 High Resolution Mass Spectrometry

Die Messungen zur hochauflösenden Massenspektrometrie wurden im Fachbereich Chemie in dem analytischen Labor von Frau Ruth M. Bergsträßer an einem „Waters GTC Premier“ Gerät durchgeführt.

### 5.2.8 Electro Spray Ionization Mass Spectrometry

Die ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker Esquire 600plus mit einer Ionenfalle sowie mit einem amaZon SL durchgeführt. Als Trockengas wurde Stickstoff mit einer Gasflussrate von 3.0 L/min bei einer Temperatur von 220 °C eingesetzt. Die Daten wurden sowohl im positiven als auch im negativen Ionisationsmodus aufgenommen. Die Proben wurden in Acetonitril, Isopropanol, bzw. den deuterierten Pendants und in Dichlormethan gelöst und verdünnt, sodass sich Konzentrationen von ca.  $10^{-4}$  M ergaben. Die Lösungen wurden mit einer Spritzenpumpe und einer Hamilton Spritze mit einer Flussrate von 2  $\mu$ L/min direkt in die ESI Kammer eingespritzt. Die Lösungen wurden durch einen Vernebler mit einem Druck von 4 psi gesprüht. An der Elektronenspray-Nadel wurde eine Spannung von 4.5 kV angelegt. Die Scangeschwindigkeit wurde auf 13000 m/z  $s^{-1}$  im Standard

Auflösungsmodus (0.3 FWHM / m/z) eingestellt. Ein Bereich zwischen 15 bis 2800 m/z wurde gescannt. Als Hintergrundgas wurde Helium mit einem Partialdruck von ca.  $3 \cdot 10^{-3}$  mbar eingesetzt. Die Spektren wurden mindestens 2 min lang akkumuliert. Die Messungen wurden über das Bruker Esquire Control 6.2 (amaZon SL: Bruker Trap Control 7.0) kontrolliert und die Datenanalyse mit der Bruker Data Analysis 4.0 Software durchgeführt. Zur graphischen Auswertung wurden die x,y-Koordinaten exportiert und in Origin 9.0 dargestellt.<sup>[158,191]</sup> Die ESI-MS-Messungen wurden von Dr. Fabian Menges, Dr. Maximilian Gaffga, Dipl.-Chem. Johannes Lang und Dipl.-Chem. Dimitri Imanbaew durchgeführt.

### 5.2.9 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie wurde mit Polyester-Fertigfolien POLYGRAM® SIL G/UV<sub>254</sub> und Alugram® Alox N/UV<sub>254</sub> Fluoreszenzindikator der Firma Machery-Nagel durchgeführt. Die Schichtdicke betrug 0.2 mm.

### 5.2.10 Säulenchromatographie

Alle Reinigungen über Kieselgel wurden mit einem Combi Flash Rf200 Gerät der Firma Teledyne Isco durchgeführt. Zum Einsatz kamen die vorgepackten Säulen RediSep® des selben Herstellers. Die Substanzen wurden gelöst und auf wenig Kieselgel durch Entfernen des Lösemittels adsorbiert. Diese dünne Schicht wurde in einer Vorsäule zwischen zwei Filterplatten aufgebracht. Der Lösungsmittelgradient wurde während der Trennung durch die implementierte Software angepasst. Die säulenchromatographischen Reinigungen über Aluminiumoxid wurden manuell mit Hilfe einer Glassäule durchgeführt.

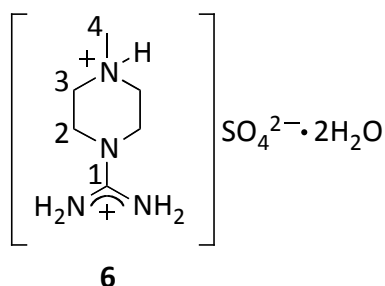
### 5.3 Darstellung der Guanidiniumsalze

#### Methode A:

Die Methode wurde in Anlehnung an eine in der Literatur beschriebenen Synthese durchgeführt.<sup>[165]</sup>

Zur Darstellung der substituierten Guanidiniumsalze wurden das entsprechende Amin zusammen mit 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (**4**) für 14 h bei 45 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Produkt aus einem Gemisch von H<sub>2</sub>O/EtOH in mehreren Fraktionen umkristallisiert. Die Produkte wurden als farblose, kristalline Nadeln erhalten.

#### 5.3.1 Darstellung von (*N*-Methylpiperazinguanidinium)sulfatdihydrat (**6**)



Die Synthese wurde nach Methode A durchgeführt. Zu einer Mischung aus 1-Methylpiperazin (**5**, 10.0 g, 0.10 mol) in H<sub>2</sub>O (100 mL) wurde 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (**4**, 13.9 g, 0.10 mol) gegeben und 14 h bei 45 °C gerührt.

**Ausbeute:** 9.10 g (0.03 mol, 33%)

**Aussehen:** farblose Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.71 (br. s, 4H; H2), 3.20 (br. s, 4H; H3), 2.78 (s, 3H; H4) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 Hz, D<sub>2</sub>O): δ = 156.7 (C1), 52.1 (C4), 43.0 (C2), 42.7 (C3) ppm.

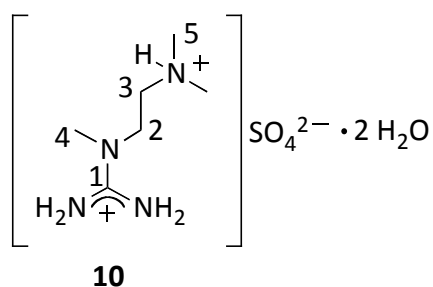
**Elementaranalyse:** C<sub>6</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S

berechnet: N: 20.28% C: 26.08% H: 7.30% S: 11.60%

gefunden: N: 20.40% C: 26.10% H: 7.20% S: 11.57%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3467 (m), 3123 (m), 1613 (s), 1096 (s), 1044 (s), 978 (m).

### 5.3.2 Darstellung von *N,N,N'*-Trimethylethylendiaminguanidiniumsulfatdihydrat (**10**)



Die Synthese wurde nach Methode A durchgeführt. Zu einer Mischung aus *N,N,N'*-Trimethylethylendiamin (**9**, 2.12 g, 20.1 mmol) in H<sub>2</sub>O (40 mL) wurde 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (**4**, 2.81 g, 20.1 mmol) gegeben und 14 h bei 45 °C gerührt.

**Ausbeute:** 4.59 g (16.5 mmol, 82%)

**Aussehen:** farblose Kristalle

**<sup>1</sup>H-NMR** (200.1 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.42 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.95 Hz, 2H; H2), 2.96 (s, 3H; H4), 2.60 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.91 Hz, 2H; H3), 2.23 (s, 6H; H5) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (50.3 Hz, D<sub>2</sub>O): δ = 156.8 (C1), 54.6 (C4), 47.6 (C2), 44.1 (C5), 39.5 (C3) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S

berechnet: N: 20.13% C: 25.89% H: 7.97% S: 11.52%

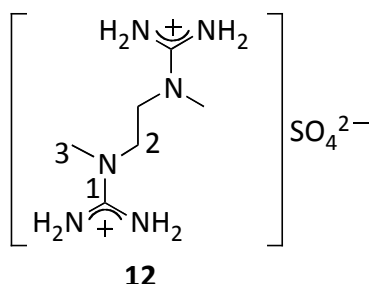
gefunden: N: 20.57% C: 26.41% H: 7.78% S: 11.55%

mögliche Korrektur: C<sub>6</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>S · 0.05 **4** (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S) · 0.05 Ethanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)

berechnet: N: 20.14% C: 26.12% H: 7.99% S: 11.52%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3338 (m), 3121 (m), 1656 (s), 1631 (s), 1038 (s), 978 (m).

### 5.3.3 Darstellung von *N,N'*-Dimethylethylendiaminbisguanidiniumsulfat (12)



Die Synthese wurde nach Methode A durchgeführt. Zu einer Mischung aus *N,N'*-Dimethylethylendiamin (**11**, 2.51 g, 28.5 mmol) in H<sub>2</sub>O (30 mL) wurde 2-Methyl-2-thiopseudoharnstoffhemisulfat (**4**, 4.18 g, 30.0 mmol) gegeben und 72 h bei 45 °C gerührt.

**Ausbeute:** 1.34 g (4.96 mmol, 17%)

**Aussehen:** farblose Kristalle

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, D<sub>2</sub>O): δ = 3.56 (s, 4H; H2), 2.87 (s, 6H; H3) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 Hz, D<sub>2</sub>O): δ = 158.2 (C1), 47.8 (C3), 31.6 (C2) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>6</sub>H<sub>18</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>S

berechnet: N: 31.09% C: 26.66% H: 6.71% S: 11.86%

gefunden: N: 30.87% C: 26.50% H: 6.60% S: 11.94%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3207 (m), 3082 (m), 1676 (m), 1584 (m), 1075 (s), 1050 (s).

## 5.4 Darstellung der Liganden

### Methode B:

Die allgemeine Methode wurde in Anlehnung an in der Literatur beschriebene Umsetzungen durchgeführt.<sup>[158,160b,164]</sup>

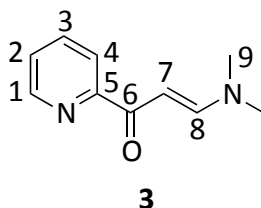
Die Darstellung von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidinen erfolgte unter einer inerten Stickstoffatmosphäre. Das entsprechende substituierte Guanidiniumsalz wurde in trockenem EtOH suspendiert und Natrium portionsweise hinzugegeben. Nachdem das Natrium vollständig gelöst war, wurde (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**) zugegeben und die Reaktionsmischung für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach beendeter

Reaktion wurde die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Zuletzt wurde der Rückstand mit wenig kaltem Wasser gewaschen und der so erhaltene Feststoff aus Dichlormethan umkristallisiert. Die Produkte wurden als hellgelbe Feststoffe erhalten.

#### Methode C:

2-Chlor-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L11**) und das entsprechende Amin wurden in trockenem Toluol gelöst und für 24 h auf 110 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan gelöst und mit Wasser gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt.<sup>[160d]</sup>

#### 5.4.1 Darstellung von (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**):



Die Synthese wurde bereits in der Literatur beschrieben.<sup>[158,164]</sup> Die Durchführung wurde in Anlehnung durchgeführt.

2-Acetylpyridin (**1**, 9.79 g, 80.0 mmol) und *N,N*-Dimethylformamidmethylacetal (**2**, 9.53 g, 80 mmol) wurden für 6 h zum Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktionsmischung auf R.T. abgekühlt und die braunschwarze Suspension abfiltriert. Anschließend wurde der Feststoff mit Pentan (50 mL) und danach mit einer Mischung aus Pentan und Diethylether (50 mL : 25mL) gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 9.41 g (53.4 mmol, 67%)

**Aussehen:** hellgelber Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.48 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.66, 4.72 Hz, 1H; H1), 8.00 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.87 Hz, 1H; H4), 7.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 12.68 Hz, 1H; H8), 7.65 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.73, 7.70 Hz, 1H;

H3), 7.21 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.17, 4.77, 7.46$  Hz, 1H; H2), 6.31 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 12.68$  Hz, 1H; H7), 2.99 (s, 3H; H9), 2.82 (s, 3H; H9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 186.6$  (C6), 156.0 (C8), 154.5 (C5), 148.1 (C1), 136.5 (C3), 125.2 (C2), 121.7 (C4), 91.0 (C7), 44.9 (C9), 37.2 (C9) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$

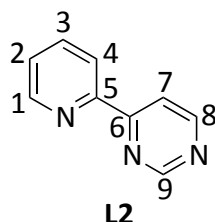
berechnet: N 15.89% C 68.16% H 6.86% S 0.00%

gefunden: N 15.89% C 68.10% H 6.94% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 128.4 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3106 (w), 2919 (w), 1635 (s), 1532 (s), 1064 (s), 771 (vs), 750 (vs).

#### 5.4.2 Darstellung von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (L2):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode B durchgeführt.

Formamidinacetat (5.32 g, 51.1 mmol) und Natrium (1.17 g, 50.9 mmol) wurden in EtOH (60 mL) gelöst. Anschließend wurde (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 3.00 g, 17.0 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung zum Sieden erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch über neutrales Aluminiumoxid ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) gereinigt.

**Ausbeute:** 0.64 g (4.07 mmol, 24%)

**Aussehen:** hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.29$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 1.15$  Hz, 1H; H9), 8.86 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.25$  Hz, 1H; H8), 8.72 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 4.70, 0.63$  Hz, 1H; H1), 8.49 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.94$  Hz, 1H; H4), 8.37 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.36, 5.25$  Hz, 1H; H7), 7.87 (td,  $^3J(\text{H,H}) = 1.76, 7.76$  Hz, 1H; H3), 7.41 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.12, 4.77, 7.54$  Hz, 1H; H2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 162.8$  (C6), 158.4 (C9), 158.2 (C8), 153.9 (C5), 149.7 (C1), 137.4 (C3), 125.6 (C2), 121.9 (C4), 117.6 (C7) ppm.



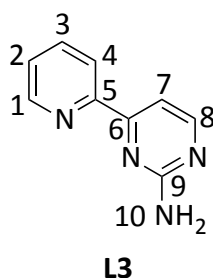
**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>:

berechnet:	N 26.73%	C 68.78%	H 4.49%	S 0.00%
gefunden:	N 26.59%	C 68.71%	H 4.45%	S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 79.9 °C

**IR (ATR, cm<sup>-1</sup>):** 3051 (w), 1570 (s), 1541 (s), 1455 (s), 1391 (s), 986 (m), 746 (vs).

### 5.4.3 Darstellung von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (L3):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode B durchgeführt.

Guanidiniumcarbonat (3.59 g, 19.9 mmol) und Natrium (4.00 g, 174 mmol) wurden in EtOH (80 mL) vorgelegt. Anschließend wurde (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 3.52 g, 20.0 mmol) zugegeben und erhitzt. Das Produkt wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.53 g (8.89 mmol, 44%).

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.68 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.82, 1.64, 4.75 Hz, 1H; H1), 8.42 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.16 Hz, 1H; H8), 8.31 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.91, 7.94 Hz, 1H; H4), 7.79 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.79, 7.76 Hz, 1H; H3), 7.62 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.16 Hz, 1H; H7), 7.34 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.18, 4.78, 7.53 Hz, 1H; H2), 5.40 (br. s, 2H; H10) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 164.2 (C6), 163.3 (C9), 156.0 (C8), 149.5 (C5), 154.5 (C1), 137.0 (C3), 125.2 (C2), 121.6 (C4), 108.2 (C7) ppm.

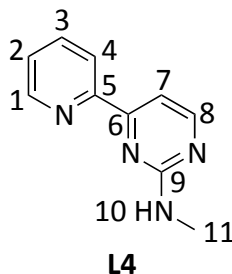
**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>

berechnet:	N 32.54%	C 62.78%	H 4.68%	S 0.00%
gefunden:	N 32.50%	C 62.57%	H 4.76%	S:0.00%

**Schmelzpunkt:** 80.0 °C

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3327 (m), 3182 (m), 2799 (w), 1652 (s), 1545 (vs), 790 (s), 778 (vs).

#### 5.4.4 Darstellung von *N*-Methyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (L4):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode B durchgeführt.

1-Methylguanidiniumhydrochlorid (1.97 g, 18.0 mmol), (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 3.17 g, 18.0 mmol) und Natrium (3.00 g, 130 mmol) wurden in EtOH (36 mL) umgesetzt. Das entstandene braune Öl wurde säulenchromatographisch über Kieselgel mit einem Laufmittelgemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und MeOH gereinigt.

**Ausbeute:** 0.44 g (2.36 mmol, 13%)

**Aussehen:** hellgelber Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.65 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 0.68, 4.71 Hz, 1H; H1), 8.41 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.11 Hz, 1H; H8), 8.35 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.96 Hz, 1H; H4), 7.76 (td,  $^3J(\text{H,H})$  = 1.75, 7.76 Hz, 1H; H3), 7.53 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.10 Hz, 1H; H7), 7.31 (ddd,  $^3J(\text{H,H})$  = 1.09, 4.79, 7.49 Hz, 1H; H2), 5.61 (br. s, 1H; H10), 3.02 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.04 Hz, 3H; H11) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 163.7 (C6), 163.3 (C9), 159.3 (C8), 154.9 (C5), 149.5 (C1), 137.0 (C3), 125.1 (C2), 121.5 (C4), 106.9 (C7), 28.6 (C11) ppm.

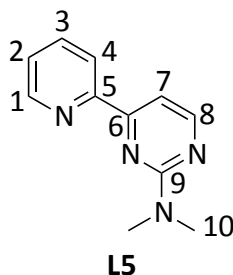
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4$

berechnet: N 30.09% C 64.50% H 5.41% S 0.00%

gefunden: N 29.99% C 64.54% H 5.44% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 108.0 °C

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3359 (w), 3062 (w), 2900 (w), 1579 (s), 1545 (s), 1393 (s), 778 (vs)  $\text{cm}^{-1}$ .

5.4.5 Darstellung von *N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (L5):

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode B durchgeführt.

*N,N*-Dimethylguanidiniumsulfat (5.14 g, 17.0 mmol), (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 3.00 g, 17.0 mmol) und Natrium (1.00 g, 43.5 mmol) wurden in EtOH (20 mL) umgesetzt.

**Ausbeute:** 2.24 g (11.2 mmol, 66%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.56 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.79, 1.61, 4.73 Hz, 1H; H1), 8.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.03 Hz, 1H; H8), 8.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.93 Hz, 1H; H4), 7.66 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.78, 7.74 Hz, 1H; H3), 7.44 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.03 Hz, 1H; H7), 7.20 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.18, 4.76, 7.49 Hz, 1H; H2), 3.15 (s, 6H; H10) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 162.9 (C6), 162.2 (C9), 158.6 (C8), 155.1 (C5), 149.0 (C1), 136.6 (C3), 124.6 (C2), 121.2 (C4), 105.0 (C7), 36.9 (C10) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>

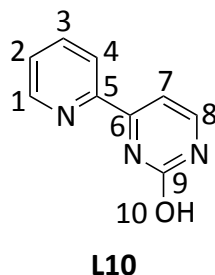
berechnet: N 27.98% C 65.98% H 6.04% S 0.00%

gefunden: N 27.91% C 65.85% H 6.13% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 80.0 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2937 (w), 2866 (w), 2799 (w), 1404 (s), 1349 (s), 990 (s), 782 (vs).

### 5.4.6 Darstellung von 4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-ol (L10):



Die Synthese wurde nach einer Patentvorschrift durchgeführt.<sup>[170]</sup>

Harnstoff (**16**, 5.11g, 85.1 mmol) und (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 6.00 g, 34.0 mmol) wurden in einem Wasser-Ethanol-Gemisch (18 mL : 3 mL) gelöst und auf 95 °C erhitzt. Anschließend wurde konz. HCl (18.2 mL) langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 48 h zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung wurde auf R.T. abgekühlt, mit 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert und 30 min bei R.T. gerührt. Zuletzt wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und mit Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der Feststoff wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 5.03 g (29.0 mmol, 85%)

**Aussehen:** grauer Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, *d*6-DMSO): δ = 12.03 (br. s, 1H; H10), 8.74 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.83, 1.62, 4.70 Hz, 1H; H1), 8.32 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.42 Hz, 1H; H8), 8.10 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.42 Hz, 1H; H4), 8.01 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.76, 7.75 Hz, 1H; H3), 7.59 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.16, 4.75, 7.54 Hz, 1H; H7), 7.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.43 Hz, 1H; H2) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, *d*6-DMSO, 20 °C): δ = 159.7 (C6), 156.8 (C9), 152.8 (C8), 149.6 (C5), 148.4 (C1), 137.6 (C3), 126.4 (C2), 121.8 (C4), 100.0 (C7) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O

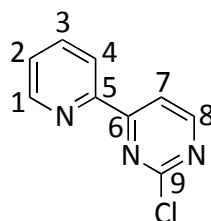
berechnet: N 24.26% C 62.42% H 4.07% S 0.00%

gefunden: N 23.81% C 62.43% H 4.11% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 250.7 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3017 (w), 2696 (m), 1638 (vs), 1611 (vs), 1432 (s), 1423 (s), 781 (s).

### 5.4.7 Darstellung von 2-Chloro-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (L11):



**L11**

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-ol (**L10**, 4.00 g, 23.1 mmol) wurde in POCl<sub>3</sub> (40 mL) gelöst und für 1.5 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde POCl<sub>3</sub> mit der trap-to-trap Methode entfernt. Der Rückstand wurde auf Eis (10.0 g) gegeben und das Gemisch mit gesättigter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 3.98 g (20.8 mmol, 90%)

**Aussehen:** hellgrauer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 8.92 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.13 Hz, 1H; H1), 8.79 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 0.75, 4.70 Hz, 1H; H8), 8.38 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.90 Hz, 2H; H3 & H4), 8.05 (td, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 1.75, 7.77 Hz, 1H; H7), 7.64 (ddd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 1.10, 4.74, 7.56 Hz, 1H; H2) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 165.4 (C6), 161.9 (C9), 160.4 (C8), 151.6 (C5), 150.0 (C1), 138.0 (C3), 126.8 (C2), 121.8 (C5), 116.2 (C7) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>ClN<sub>3</sub>

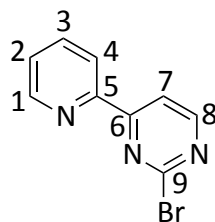
berechnet: N 21.93% C 56.41% H 3.16% S 0.00%

gefunden: N 21.58% C 56.49% H 3.22% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 107.7 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3067 (w), 1565 (m), 1535 (s), 1423 (m), 1345 (s), 1181 (s), 763 (vs).

## 5.4.8 Darstellung von 2-Bromo-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (L12):



L12

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-ol (**L10**, 1.00 g, 5.77 mmol) und  $\text{POBr}_3$  (3.31 g, 11.5 mmol) wurden zusammen auf 80 °C erhitzt. Nach 1.5 h Reaktionszeit wurde die Mischung vorsichtig auf Wasser gegossen und im Eisbad gekühlt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und mehrmals mit  $\text{CHCl}_3$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

**Ausbeute:** 1.00 g (4.24 mmol, 73%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.72 (ddd,  $^3J(\text{H,H})$  = 0.87, 1.70, 4.74 Hz, 1H; H1), 8.68 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.12 Hz, 1H; H8), 8.50 (dt,  $^3J(\text{H,H})$  = 0.99, 7.96 Hz, 1H; H4), 8.37 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.11 Hz, 1H; H3), 7.89 (td,  $^3J(\text{H,H})$  = 1.77, 7.77 Hz, 1H; H7), 7.45 (ddd,  $^3J(\text{H,H})$  = 1.18, 4.75, 7.57 Hz, 1H; H2) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 166.0 (C6), 160.4 (C9), 153.2 (C8), 152.4 (C5), 149.8 (C1), 137.5 (C3), 126.3 (C2), 122.5 (C4), 116.3 (C7) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_9\text{H}_6\text{BrN}_3$

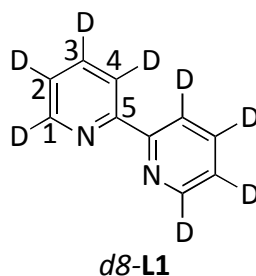
berechnet: N 17.80% C 45.79% H 2.56% S 0.00%

gefunden: N 17.52% C 45.57% H 2.71% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 119.4 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3064 (w), 1527 (s), 1338 (s), 1169 (s), 802 (s), 759 (vs), 710 (s).

### 5.4.9 Darstellung von *d8*-2,2'-Bipyridin (*d8*-L1):



Die Synthese wurde nach literaturbekannten Vorschriften durchgeführt.<sup>[166,167]</sup>

2,2'-Bipyridin (**L1**, 6.00 g, 38.4 mmol) wurde in Eisessig (2.88 g, 48.0 mmol, 2.75 mL) gelöst. Anschließend wurde Peressigsäure (11.8 g, 61.9 mmol, 10.4 mL) portionsweise hinzugegeben, sodass die Temperatur zwischen 70 °C und 80 °C gehalten wurde. Danach wurde die Reaktion für 72 h bei R.T. gerührt. Anschließend wurde Dimethylsulfid hinzugegeben um die überschüssige Peressigsäure zu zerstören. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand in Aceton gelöst und für 30 min zum Sieden erhitzt. Der weiße Niederschlag wurde filtriert und getrocknet.

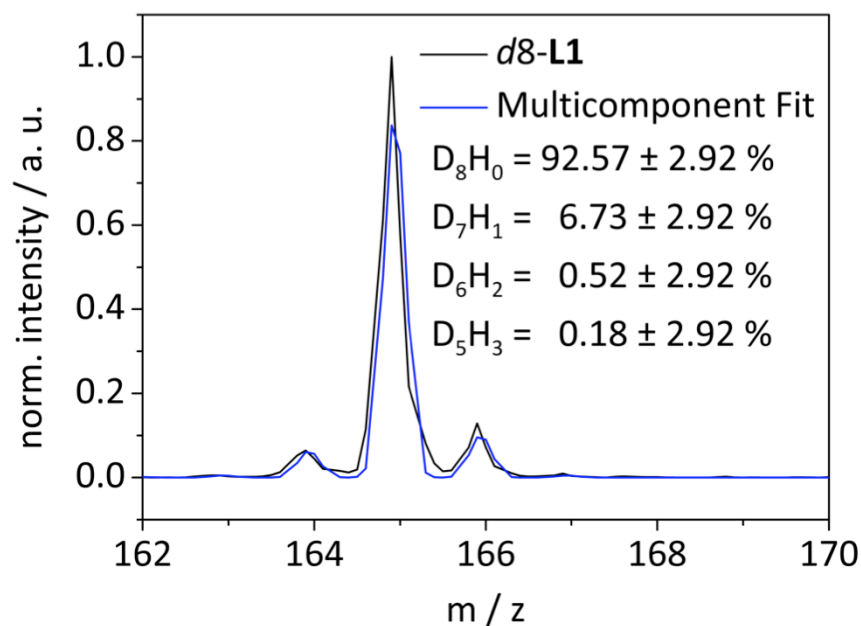
Das so entstandene 2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid (**13**, 1.88 g, 9.99 mmol) wurde in D<sub>2</sub>O (14.5 mL) gelöst. In einem Gegenstrom von N<sub>2</sub> wurde portionsweise Natrium (0.37 g, 16.0 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde im Edeldstahlautoklaven bei 150 °C für 51 h erhitzt. Im Anschluss daran wurde die Reaktionsmischung auf R.T. abgekühlt und das Lösungsmittel entfernt. Die Deuterierungsreaktion wurde erneut durchgeführt um den Grad der Deuterierung zu erhöhen. (Bestimmung des Deuterierungsgrads mittel ESI-MS: 1. Deuterierung: *d8*: 70.13%, *d7*: 25.31%, *d6*:4.09%, *d5*: 0.47, Fehler 1.11%; 2. Deuterierung: *d8*: 90.67%, *d7*: 5.64%, *d6*:2.55%, *d5*: 1.13, Fehler: 1.55%)

*d8*-2,2'-Bipyridin-*N,N'*-dioxid (**14**, 1.10 g, 5.66 mmol) wurde in PCl<sub>3</sub> (10.0 mL, 114 mmol) gelöst und 1.5 h auf 75 °C erhitzt. Anschließend wurde die auf R.T. erkaltete Lösung mit 20%iger KOH-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

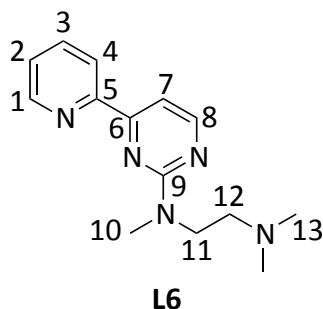
**Ausbeute:** 116 mg (0.71 mmol, 13%, über alle Stufen)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**ESI-MS:** Perdeuterierungsgrad:  $d8\text{-L1} = 92.57\%$ ,  $d7\text{-L1} = 6.73\%$ ,  $d6\text{-L1} = 0.53\%$ ,  $d5\text{-L1} = 0.18\%$ , Fehler:  $\pm 2.92\%$ .



#### 5.4.10 Darstellung von $N^1, N^1, N^2$ -Trimethyl- $N^2$ -(4-pyridin-2-yl)pyrimidin-2-yl)-ethan-1,2-diamin (L6)



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode B durchgeführt.

Hierbei wurden (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 1.20 g, 6.78 mmol), *N,N,N'*-Trimethylethylendiaminguanidiniumsulfatdihydrat (**10**, 1.89 g, 6.79 mmol) und KOH (0.78 g, 13.8 mmol) in 30 mL trockenem EtOH suspendiert und erhitzt. Das entstandene braune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt (Hex/EtOAc und anschließend  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ).



**Ausbeute:** 197 mg (0.77 mmol, 11%)

**Aussehen:** gelber Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.59 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.87, 1.74, 4.76 Hz, 1H; H1), 8.38 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.04 Hz, 1H; H8), 8.33 (dt, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.95, 7.94 Hz, 1H; H4), 7.72 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.80, 7.73 Hz, 1H; H3), 7.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.03 Hz, 1H; H7), 7.26 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.21, 4.77, 7.46 Hz, 1H; H2), 3.79 (m, 2H; H11), 3.19 (s, 3H; H10), 2.51 (m, 2H; H12), 2.26 (s, 6H; H13) ppm.

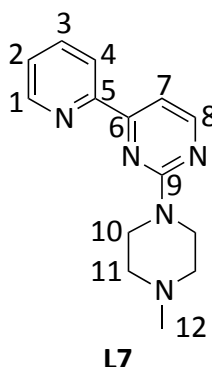
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.0 (C6), 161.9 (C9), 158.8 (C8), 155.2 (C5), 149.1 (C1), 136.7 (C3), 124.8 (C2), 121.2 (C4), 105.3 (C7), 56.5 (C11), 47.8 (C12), 45.8 (C13), 35.6 (C10) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>5</sub>

berechnet: N: 27.21% C: 65.34% H: 7.44% S: 0.00%

gefunden: N: 23.65% C: 60.77% H: 5.52% S: 0.00%

#### 5.4.11 Darstellung von 2-(4-Methylpiperazin-1-yl)-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (L7)



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode C durchgeführt.

2-Chlor-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L10**, 0.30 g, 1.57 mmol) und *N*-Methylpiperazin (**5**, 1.57 g, 15.7 mmol, 1.74 mL) wurden in 20 mL Toluol erhitzt.

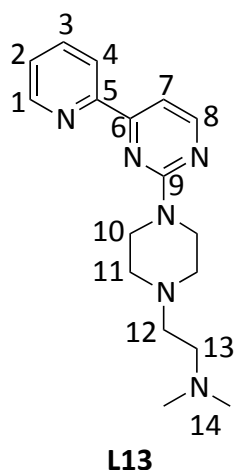
**Ausbeute:** 0.40 g (1.57 mmol, 100%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.67 (m, 1H; H1), 8.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.04 Hz, 1H; H8), 8.39 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.89, 7.93 Hz, 1H; H4), 7.81 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.78, 7.74 Hz, 1H; H3), 7.55 (d, <sup>3</sup>J(H,H)

= 5.04 Hz, 1H; H7), 7.36 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.16$ , 4.78, 7.51 Hz, 1H; H2), 3.96 (m, 4H; H10), 2.53 (t,  $^3J(\text{H,H}) = 5.04$ , 4H; H11), 2.37 (s, 3H; H12) ppm.

#### 5.4.12 Darstellung von *N,N*-Dimethyl-2-(4-(4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-yl)piperazin-1-yl)ethanamin (L13)



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode C durchgeführt.

2-Chlor-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L10**, 1.00 g, 5.22 mmol) und *N,N*-Dimethyl-2-(piperazin-1-yl)ethanamin (**7**, 1.64 g, 10.4 mmol) wurden in 20 mL Toluol erhitzt.

**Ausbeute:** 0.80 g (2.56 mmol, 49%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.68$  (d,  $^3J(\text{H,H}) = 3.90$  Hz, 1H; H1), 8.47 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.04$  Hz, 1H; H8), 8.40 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 7.93$  Hz, 1H; H4), 7.82 (td,  $^3J(\text{H,H}) = 1.78$ , 7.75 Hz, 1H; H3), 7.55 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.04$  Hz, 1H; H7), 7.36 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.17$ , 4.78, 7.52 Hz, 1H; H2), 3.96 (m, 4H; H10), 2.60 (m, 8H; H11, H12 & H13), 2.36 (s, 6H; H14) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 Hz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 163.3$  (C6), 161.8 (C9), 159.0 (C8), 155.1 (C5), 149.3 (C1), 136.9 (C3), 125.0 (C2), 121.5 (C4), 106.2 (C7), 56.8 (C13), 56.7 (C10), 53.7 (C12), 45.9 (C11), 43.8 (C14) ppm.

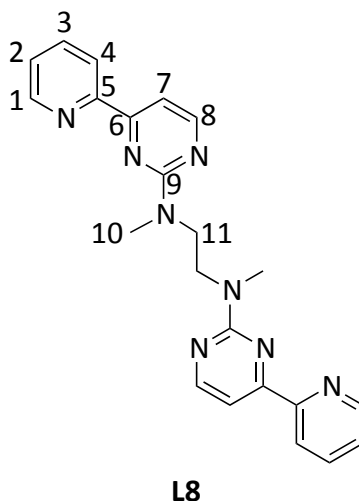
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_6$

berechnet: N: 26.90% C: 65.36% H: 7.74% S: 0.00%

gefunden: N: 26.70% C: 64.50% H: 7.63% S: 0.00%

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2969 (w), 2813 (m), 1562 (s), 1493 (s), 1428 (s), 985 (s).

#### 5.4.13 Darstellung von $N^1,N^2$ -Dimethyl- $N^1,N^2$ -bis(4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-yl)ethan-1,2-diamin (L8)



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode C durchgeführt.

2-Chlor-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L10**, 1.92 g, 10.0 mmol) und *N,N*-Dimethylethylendiamin (**11**, 0.44 g, 0.54 mL, 5.01 mmol) wurden in 20 mL Toluol erhitzt.

**Ausbeute:** 0.33 g (0.82 mmol, 16%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 8.63 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 4.22 Hz, 2H; H1), 8.44 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.02 Hz, 2H; H8), 8.25 (br. s, 2H; H4), 7.68 (br. s, 2H; H3), 7.51 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.05 Hz, 2H; H7), 7.29 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.11, 6.74 Hz, 2H; H2), 4.06 (br. s, 4H; H11), 3.25 (s, 6H; H10) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 Hz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 163.1 (C6), 162.0 (C9), 158.9 (C8), 155.1 (C5), 149.2 (C1), 136.9 (C3), 124.9 (C2), 121.4 (C4), 105.5 (C7), 47.3 (C11), 36.4 (C10) ppm.

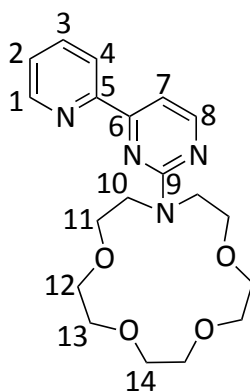
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_8$

berechnet: N: 28.12% C: 66.31% H: 5.56% S: 0.00%

gefunden: N: 28.03% C: 66.03% H: 5.66% S: 0.00%

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2928 (m), 1546 (s), 1509 (s), 1436 (s), 1401 (s), 778 (s).

#### 5.4.14 Darstellung von 13-(4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-yl)-1,4,7,10-tetraoxa-13-azacyclo-pentadekan (L15)



L15

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode C durchgeführt.

2-Chlor-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L10**, 400 mg, 2.09 mmol), Triethylamin (291 mg, 0.40 mL, 2.88 mmol) und Aza-15-Krone-5 (470 g, 2.14 mmol) wurden in THF (28 mL) für 8 d bei R.T. gerührt. Das Produkt wurde säulenchromatographisch gereinigt (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH).

**Ausbeute:** 409 mg (1.09 mmol, 52%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.65 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.00 Hz, 1H; H1), 8.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.05 Hz, 1H; H8), 8.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.92 Hz, 1H; H4), 7.79 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.71, 7.75 Hz, 1H; H3), 7.52 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.05 Hz, 1H; H7), 7.33 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.95, 4.80, 7.41 Hz, 1H; H2), 3.87 (m, 8H; H10 & H11), 3.67 (m, 12H; H12, H13 & H14) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 163.0 (C6), 161.4 (C9), 158.9 (C8), 155.2 (C5), 149.2 (C1), 136.9 (C3), 124.9 (C2), 121.4 (C4), 105.7 (C7), 71.3 (C<sub>Azakrone</sub>), 70.3 (C<sub>Azakrone</sub>), 70.2 (C<sub>Azakrone</sub>), 69.3 (br., C<sub>Azakrone</sub>), 50.7 (C10) ppm.

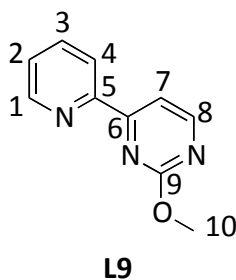
**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

berechnet: N: 14.96% C: 60.95% H: 7.00% S: 0.00%

gefunden: N: 15.07% C: 60.92% H: 7.03% S: 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2871 (m), 1566 (s), 1548 (s), 1503 (s), 1117 (s), 785 (s).

### 5.4.15 Darstellung von 2-Methoxy-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (L9)



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode C durchgeführt.

*O*-Methylisoharnstoffhemisulfat (**15**, 2.46 g, 10.0 mmol) wurden mit Natrium (1.00 g, 43.5 mmol) in 60 mL EtOH gelöst. Anschließend wurde (*E*)-3-(Dimethylamino)-1-(pyridin-2-yl)prop-2-en-1-on (**3**, 3.35 g, 19.0 mmol) zugegeben und für 18 h zum Sieden erhitzt.

**Ausbeute:** 0.54 g (2.88 mmol, 15%)

**Aussehen:** beigefarbener Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.68 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.77, 1.58, 4.22 Hz, 1H; H1), 8.63 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.08 Hz, 1H; H8), 8.47 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 1H; H4), 7.99 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.07 Hz, 1H; H7), 7.83 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.77, 7.77 Hz, 1H; H3), 7.38 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.15, 4.77, 7.54 Hz, 1H; H2), 4.08 (s, 3H; H10) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 Hz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 165.8 (C6), 165.3 (C9), 160.4 (C8), 153.8 (C5), 149.5 (C1), 137.3 (C3), 125.6 (C2), 121.9 (C4), 111.2 (C7), 55.0 (C10) ppm.

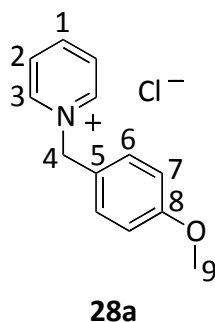
## 5.5 Darstellung der Thermometerionen

### Methode D:

Die Synthesen wurden nach einer literaturbekannten Vorschrift durchgeführt.<sup>[192]</sup>

Pyridin (**26**) und ein in 4-Position substituiertes Benzylhalogenid (**27a–f**) wurden in trockenem und von Sauerstoff befreiten Acetonitril gelöst und für 12 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der weiße, hygroskopische Feststoff getrocknet.

### 5.5.1 Darstellung von 1-(4-Methoxybenzyl)pyridin-1-iumchlorid (28a):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

4-Methoxybenzylchlorid (**27a**, 2.54 g, 15.9 mmol) und Pyridin (**26**, 1.27 g, 15.9 mmol, 1.30 mL) wurden in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 3.75 g (15.9 mmol, 100%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 9.42 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.47 Hz, 2H; H3), 8.61 (m, 1H; H1), 8.18 (dd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.78, 7.55 Hz, 2H; H2), 7.62 (m, 2H; H6), 6.98 (m, 2H; H7), 5.92 (s, 2H; H4), 3.72 (s, 3H; H9) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 160.0 (C8), 145.8 (C1), 144.7 (C3), 130.8 (C6), 128.4 (C2), 126.4 (C5), 114.5 (C7), 62.5 (C4), 55.3 (C9) ppm.

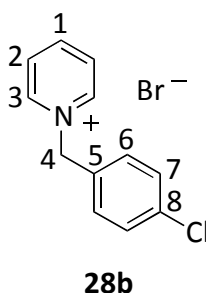
**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>ClNO

berechnet: N 5.94% C 66.24% H 5.99% S 0.00%

gefunden: N 5.91% C 66.09% H 5.98% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3374 (w), 3006 (w), 1248 (vs), 1157 (vs), 1022 (vs), 777 (vs), 681 (vs).

### 5.5.2 Darstellung von 1-(4-Chlorbenzyl)pyridin-1-iumbromid (28b):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

4-Chlorbenzylbromid (**27b**, 3.00 g, 14.6 mmol) und Pyridin (**26**, 1.17 g, 14.6 mmol, 1.29 mL) wurden in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 3.90 g (13.7 mmol, 94%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 9.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.59 Hz, 2H; H3), 8.66 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.79 Hz, 1H; H1), 8.21 (m, 2H; H2), 7.67 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.45 Hz, 2H; H7), 7.49 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.45 Hz, 2H; H6), 6.01 (s, 2H; H4) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 146.1 (C1), 144.8 (C3), 134.1 (C8), 133.2 (C5), 131.0 (C7), 129.1 (C6), 128.5 (C2), 61.9 (C4) ppm.

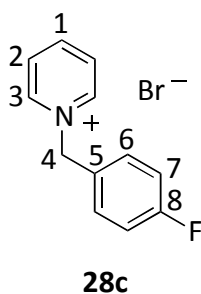
**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>BrClN

berechnet: N 4.92% C 50.65% H 3.90% S 0.00%

gefunden: N 4.88% C 50.89% H 4.02% S 0.00%

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3055 (w), 2919 (w), 2867 (w), 1486 (s), 795 (vs), 764 (vs), 677 (vs).

### 5.5.3 Darstellung von 1-(4-Fluorbenzyl)pyridin-1-iumbromid (**28c**):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

4-Fluorbenzylbromid (**27c**, 3.01 g, 15.9 mmol, 1.98 mL) und Pyridin (**26**, 1.27 g, 15.9 mmol, 1.30 mL) wurden in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 4.26 g (15.9 mmol, 100%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz, *d6*-DMSO):  $\delta$  = 9.27 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.46 Hz, 2H; H3), 8.64 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.80 Hz, 1H; H1), 8.19 (m, 2H; H2), 7.68 (dd,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.43, 8.76 Hz, 2H; H7), 7.30 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 8.88 Hz, 2H; H6), 5.90 (s, 2H; H4) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, *d6*-DMSO, 20 °C):  $\delta$  = 162.6 (d,  $^1J(\text{C,F})$  = 246.29 Hz, C8), 146.0 (C1), 144.8 (C3), 131.5 (d,  $^3J(\text{C,F})$  = 8.66 Hz, C6), 130.57 (d,  $^4J(\text{C,F})$  = 3.13 Hz, C5), 128.5 (C2), 116.15 (d,  $^2J(\text{C,F})$  = 21.73 Hz, C6), 62.2 (C4) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz, *d6*-DMSO, 20 °C):  $\delta$  = -112.5 ppm.

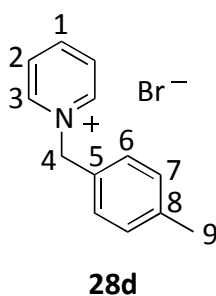
**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{BrN}$

berechnet: N 5.22% C 53.75% H 4.14% S 0.00%

gefunden: N 5.22% C 53.80% H 4.25% S 0.00%

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3023 (w), 2973 (w), 1512 (s), 1493 (s), 1211 (vs), 1163 (s), 680 (vs).

#### 5.5.4 Darstellung von 1-(4-Methylbenzyl)pyridin-1-iumbromid (**28d**):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

4-Methylbenzylbromid (**27d**, 2.81 g, 15.2 mmol) und Pyridin (**26**, 1.21 g, 15.2 mmol, 1.24 mL) wurden in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 3.85 g (14.6 mmol, 96%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz, *d6*-DMSO):  $\delta$  = 9.29 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.65 Hz, 2H; H3), 8.63 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.68 Hz, 1H; H1), 8.19 (t,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.85 Hz, 2H; H2), 7.48 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.77 Hz, 2H; H6), 7.24 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 7.70 Hz, 2H; H7), 5.89 (s, 2H; H4), 2.29 (s, 3H; H9) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz, *d6*-DMSO):  $\delta$  = 145.9 (C1), 144.7 (C3), 139.0 (C5), 131.4 (C8), 129.7 (C7), 128.9 (C6), 128.4 (C2), 62.8 (C4), 20.8 (C9) ppm.



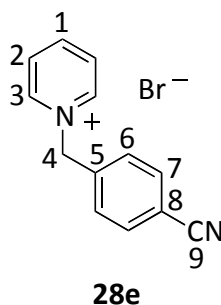
**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>BrN

berechnet: N 5.30% C 59.11% H 5.34% S 0.00%

gefunden: N 5.17% C 58.92% H 5.44% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3002 (w), 2958 (w), 1488 (vs), 1159 (s), 792 (vs), 743 (vs), 678 (vs).

### 5.5.5 Darstellung von 1-(4-Cyanbenzyl)pyridin-1-iumbromid (**28e**):



Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

4-Brommethylbenzonnitril (**27e**, 1.00 g, 5.10 mmol) und Pyridin (**26**, 0.41 g, 5.10 mmol, 0.42 mL) wurden in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 1.35 g (4.91 mmol, 96%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 9.34 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.54 Hz, 2H; H3), 8.68 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.81 Hz, 1H; H1), 8.19 (m, 2H; H2), 7.94 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.30 Hz, 2H; H7), 7.76 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.29 Hz, 2H; H6), 6.08 (s, 2H; H4) ppm.

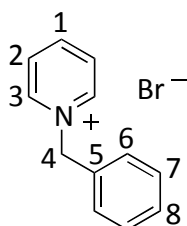
**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 146.3 (C1), 145.1 (C3), 139.4 (C5), 133.1 (C7), 129.7 (C6), 128.6 (C2), 118.3 (C9), 112.0 (C8), 62.1 (C4) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>BrN<sub>2</sub>

berechnet: N 10.18% C 56.75% H 4.03% S 0.00%

gefunden: N 10.30% C 56.72% H 4.13% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3056 (w), 2964 (w), 2232 (m), 1492 (m), 1162 (m), 740 (vs), 682 (vs).

5.5.6 Darstellung von 1-Benzylpyridin-1-iumbromid (**28f**):**28f**

Die Synthese wurde nach der allgemeinen Methode D durchgeführt.

Benzylbromid (**27f**, 2.86 g, 16.7 mmol, 2.00 mL) und Pyridin (**26**, 1.33 g, 16.7 mmol, 1.36 mL) wurden in CH<sub>3</sub>CN (15 mL) gelöst.

**Ausbeute:** 3.62 g (14.5 mmol, 87%)

**Aussehen:** weißer Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (600.1 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 9.38 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.73 Hz, 2H; H3), 8.65 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.88 Hz, 1H; H1), 8.21 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.88 Hz, 2H; H2), 7.60 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.88 Hz, 2H; H6), 7.41 (m, 3H; H7, H8), 6.00 (s, 2H; H4) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, *d*<sub>6</sub>-DMSO): δ = 146.0 (C1), 144.8 (C3), 134.4 (C5), 129.3 (C8), 129.3 (C7), 128.9 (C6), 128.4 (C2), 62.8 (C4) ppm.

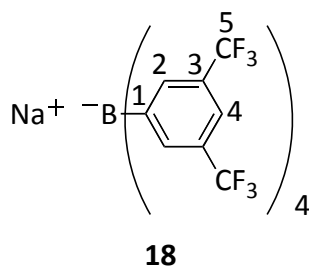
**Elementaranalyse:** C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>N

Berechnet: N 5.60% C 57.62% H 4.84% S 0.00%

gefunden: N 5.67% C 57.35% H 4.62% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3004 (w), 1490 (s), 1453 (s), 1158 (s), 744 (s), 682 (vs), 703 (vs).

## 5.6 Darstellung von Natriumtetrakis(3,5-bis(trifluormethyl)phenyl)-borat (**18**)



[CAS: 79060-88-1]

Die Synthese wurde in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften unter einer inerten Atmosphäre von Stickstoff durchgeführt.<sup>[175,176]</sup>

In einem Dreihalskolben wurde Magnesium (1.01 g, 41.5 mmol) vorgelegt und unter Rühren im Vakuum ausgeheizt. Anschließend wurde Natriumtetrafluoroborat (0.71 g, 6.38 mmol), 1,2-Dibromethan (1.07 g, 5.70 mmol, 0.50 mL) und Diethylether (20 mL) hinzugegeben und zum Rückfluss erhitzt. Nachdem sich eine graue Färbung der Suspension zeigte, wurde eine Lösung von 1-Brom-3,5-bis(trifluormethyl)benzol (**17**, 10.7 g, 36.0 mmol, 6.27 mL) in Diethylether (20 mL) innerhalb von 20 min zugetropft. Anschließend wurde zu dieser braunen Reaktionsmischung erneut Diethylether (20 mL) und Dibromethan (0.87 g, 4.63 mmol, 0.40 mL) hinzugegeben und für 30 min zum Sieden erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf R.T. abgekühlt war, wurde sie für 69 h bei R.T. gerührt. Im Anschluss daran wurde eine Lösung aus Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (16.0 g, 151 mmol) in Wasser (200 mL) hinzugegeben und für 30 min gerührt. Der Feststoff wurde filtriert und der Rückstand mit Diethylether (50 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Aus dem zurückgebliebenen braunen, öligen Rückstand fiel bei Zugabe von Dichlormethan in mehreren Fraktionen ein weißer Feststoff aus. Der Feststoff wurde mit wenig kaltem Dichlormethan gewaschen. Anschließend wurde das Produkt aus Dichlormethan in der Siedehitze umkristallisiert.

**Ausbeute:** 1.64 g (1.85 mmol, 29%)

**Aussehen:** weißer kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  = 7.79 (br. s, 8H; H2), 7.67 (br. s, 4H; H4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  = 160.3 (q,  $^2J(\text{C,F})$  = 49.6 Hz, C3), 133.2 (s, C1), 127.7 (m, C2), 123.0 (q,  $^1J(\text{C,F})$  = 271.8 Hz, C5), 115.9 (s, C4) ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  = -6.6 ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376 MHz,  $d_6$ -Aceton):  $\delta$  = -63.7 ppm.

IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3711 (w), 3650 (w), 1356 (s), 1280 (vs), 1101 (s), 1061 (s), 887 (s).

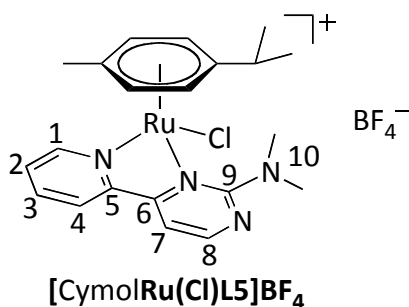
## 5.7 Darstellung der Rutheniumkomplexe

### Methode E:

Die Synthesen der Komplexe wurden in Anlehnung an eine bereits veröffentlichte Vorschrift durchgeführt.<sup>[158]</sup>

$[(\text{Aryl})\text{MCl}_2]_2$ , Ligand und ein entsprechendes Salz wurden in trockenem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  für 24 h bei R.T. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über eine Kanüle mit einem Whatmanfilter abfiltriert und die Lösungsmittelmenge reduziert. Die Produkte wurden durch Diffusion von  $\text{Et}_2\text{O}$  in die Lösung kristallisiert.

### 5.7.1 Darstellung von [Chloro( $\eta^6$ -*p*-cymol)(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)ruthenium(II)]tetrafluoroborat ([CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 179 mg, 0.80 mmol),  $\text{NaBF}_4$  (106 mg, 0.97 mmol) und  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 244 mg, 0.40 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 420 mg (0.75 mmol, 95%)

**Aussehen:** roter, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.14 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.62 Hz, 1H; H1), 8.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.66 Hz, 1H; H8), 8.15 (m, 2H; H3 & 4), 7.72 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 2.45, 5.74, 6.62 Hz, 1H; H2), 7.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.68 Hz, 1H; H7), 5.75 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.18 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.64 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.27 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.60 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.26 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.22 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 3.38 (br. s, 6H; H10), 2.44 (hept, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.91 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.12 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.05 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.90 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.95 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 169.9 (C9), 164.9 (C8), 159.3 (C6), 156.8 (C1), 155.4 (C5), 141.1 (C3), 129.3 (C2), 125.5 (C4), 110.9 (C7), 106.1 (C<sub>Cymol</sub>), 102.7 (C<sub>Cymol</sub>), 86.2 (C<sub>Cymol</sub>), 85.8 (C<sub>Cymol</sub>), 85.1 (C<sub>Cymol</sub>), 84.9 (C<sub>Cymol</sub>), 43.0 (C10), 40.6 (C10), 31.7 (C<sub>Cymol</sub>), 22.2 (C<sub>Cymol</sub>), 21.8 (C<sub>Cymol</sub>), 18.4 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.7 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.12 ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ru

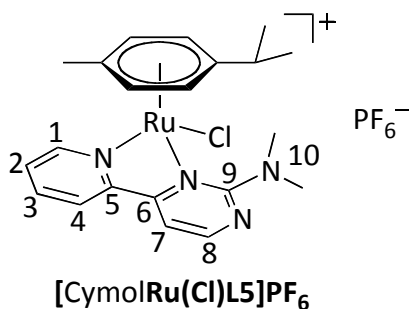
berechnet: N 10.04% C 45.22% H 4.70% S 0.00%

gefunden: N 10.07% C 44.94% H 4.60% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 226 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3098 (w), 1553 (m), 1231 (m), 1096 (m), 1048 (vs), 1000 (m), 773 (s).

### 5.7.2 Darstellung von [Chloro(η<sup>6</sup>-*p*-cymol)(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)ruthenium(II)]hexafluorophosphat ([CymolRu(Cl)L5]PF<sub>6</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 129 mg, 0.64 mmol), KPF<sub>6</sub> (166 mg, 0.90 mmol) und [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 184 mg, 0.30 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (35 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 339 mg (0.55 mmol, 92%)

**Aussehen:** orangeroter, kristalliner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, *d6*-DMSO): δ = 9.33 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.49 Hz, 1H; H1), 8.76 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.65 Hz, 1H; H8), 8.50 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 8.07 Hz, 1H; H4), 8.27 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.77 Hz, 1H; H3), 7.85 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.61 Hz, 1H; H2), 7.81 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.69 Hz, 1H; H7), 6.02 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.15 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.90 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.15 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.84 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.18 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>) 5.80 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.16 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 3.38 (br. s, 6H; H10), 2.34 (m, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.14 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.97 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.88 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.82 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.91 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, *d6*-DMSO): δ = 168.2 (C9), 163.7 (C8), 158.5 (C6), 156.0 (C1), 153.9 (C5), 140.1 (C3), 128.4 (C2), 124.6 (C4), 109.9 (C7), 103.6 (C<sub>Cymol</sub>), 102.0 (C<sub>Cymol</sub>), 85.4 (C<sub>Cymol</sub>), 85.1 (C<sub>Cymol</sub>), 84.2 (C<sub>Cymol</sub>), 83.3 (C<sub>Cymol</sub>), 36.6 (C10), 30.4 (C<sub>Cymol</sub>), 21.8 (C<sub>Cymol</sub>), 21.1 (C<sub>Cymol</sub>), 17.8 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, *d6*-DMSO): δ = -70.12 (d, <sup>1</sup>*J*(P,F) = 711.34 Hz) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, *d6*-DMSO): δ = -144.20 (hept, <sup>1</sup>*J*(P,F) = 710.64 Hz) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRu

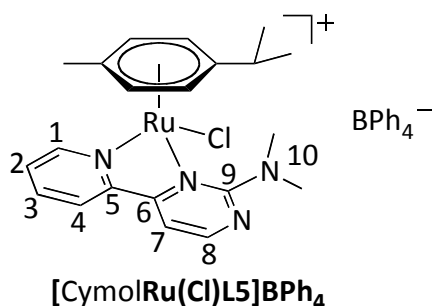
berechnet: N 9.10% C 40.95% H 4.25% S 0.00%

gefunden: N 9.01% C 40.95% H 4.45% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 194.3 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3080 (w), 2944 (w), 1590 (m), 1554 (m), 1412 (m), 1359 (m), 883 (vs).

**5.7.3 Darstellung von [Chloro( $\eta^6$ -*p*-cymol)(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)ruthenium(II)]tetraphenylborat ([CymolRu(Cl)L5]BPh<sub>4</sub>):**



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 260 mg, 1.30 mmol), NaBPh<sub>4</sub> (625 g, 1.83 mmol) und [( $\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 373 mg, 0.61 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (80 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 874 mg (1.11 mmol, 91%)

**Aussehen:** orangefarbener, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 9.09 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.57 Hz, 1H; H1), 8.53 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.66 Hz, 1H; H8), 8.06 (m, 2H; H3 & H4), 7.67 (ddd, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 2.51, 5.80, 6.36 Hz, 1H; H2), 7.35 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.68 Hz, 1H; H7), 7.29 (m, 8H; H<sub>ph</sub>), 7.00 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.43 Hz, 8H; H<sub>ph</sub>), 6.84 (t, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 7.21 Hz, 4H; H<sub>ph</sub>), 5.69 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.18 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.60 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.18 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.53 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.21 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.48 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.22 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 3.35 (br. s, 6H; H10), 2.43 (hept, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.92 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.08 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.90 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.90 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 6.94 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = 169.8 (C9), 164.8 (C8), 164.8 (dd, *J*<sub>BC</sub> = 49.40, 98.56 Hz, C<sub>ph</sub>), 159.2 (C6), 156.7 (C1), 155.4 (C5), 141.1 (C3), 136.7 (C<sub>ph</sub>), 129.3 (C2), 126.7 (dd, *J*<sub>BC</sub> = 2.67, 5.38 Hz, C<sub>ph</sub>), 125.4 (C4), 122.8 (C<sub>ph</sub>), 110.9 (C7), 106.1 (C<sub>Cymol</sub>), 102.6 (C<sub>Cymol</sub>), 86.2 (C<sub>Cymol</sub>), 85.7 (C<sub>Cymol</sub>), 85.2 (C<sub>Cymol</sub>), 84.9 (C<sub>Cymol</sub>), 43.1 (br, C10), 40.7 (br, C10), 31.7 (C<sub>Cymol</sub>), 22.2 (C<sub>Cymol</sub>), 21.9 (C<sub>Cymol</sub>), 18.4 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta$  = -6.67 ppm.

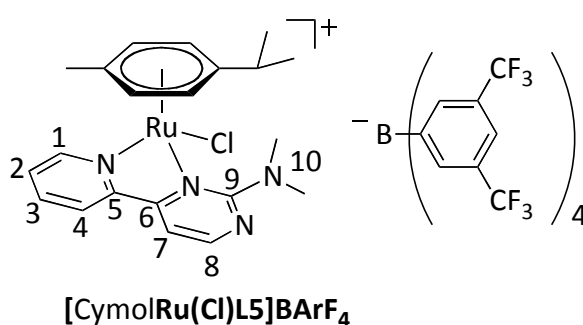
**Elementaranalyse:** C<sub>45</sub>H<sub>46</sub>ClN<sub>4</sub>BRu

berechnet:	N 7.09%	C 68.40%	H 5.87%	S 0.00%
gefunden:	N 7.05%	C 68.29%	H 5.99%	S 0.00%

Zersetzungstemperatur: 196.4 °C

IR (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3057 (w), 3036 (w), 1591 (m), 1511 (m), 1359 (m), 732 (s), 705 (vs).

#### 5.7.4 Darstellung von [Chloro(η<sup>6</sup>-*p*-cymol)(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)ruthenium(II)]tetrakis(3,5 bis-(trifluormethyl)-phenyl)borat ([CymolRu(Cl)L5]BArF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 64.1 mg, 0.32 mmol), NaBArF<sub>4</sub> (**18**, 399 mg, 0.45 mmol) und [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 91.9 mg, 0.15 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25 mL) gelöst. Das Produkt wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in der Kälte kristallisiert.

**Ausbeute:** 376 mg (0.28 mmol, 93%)

**Aussehen:** roter, kristalliner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 8.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.23 Hz, 1H; H1), 8.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.56 Hz, 1H; H8), 7.90 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.37, 7.88 Hz, 1H; H4), 7.82 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.59 Hz, 1H; H3), 7.70 (br., 8H; H<sub>BArF</sub>), 7.55 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.36, 5.68, 7.32 Hz, 1H; H2), 7.51 (br, 4H; H<sub>BArF</sub>), 7.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.60 Hz, 1H; H7), 5.47 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.14 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.35 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.16 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.31 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.40 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.28 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.27 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 3.41 (br. s, 6H; H10), 2.43 (hept, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.93 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.08 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.04 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.90 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.89 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.96 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, d<sub>6</sub>-DMSO): δ = 168.3 (C9), 163.7 (C8), 161.1 (m, C(BArF)<sub>meta</sub>), 158.5 (C6), 156.1 (C1), 154.0 (C5), 140.1 (C3), 134.1 (s, C(BArF)<sub>ipso</sub>), 128.5 (m, C(BArF)<sub>ortho</sub>), 128.4



(C2), 125.4 (C4), 124.0 (q,  $^1J(\text{C},\text{F}) = 272.4$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 117.4 (m,  $\text{C}(\text{BARF})_{\text{para}}$ ), 109.9 (C7), 103.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 102.1 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.2 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 84.2 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 83.3 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.7 (C10), 25.0 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 21.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 21.0 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 17.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

$^{19}\text{F}$ -NMR (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta = -62.3$  ppm.

$^{11}\text{B}$ -NMR (128.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta = -6.63$  ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{53}\text{H}_{38}\text{BClF}_{24}\text{N}_4\text{Ru}$

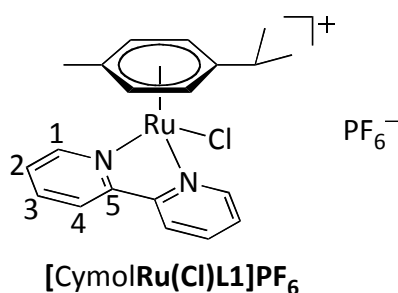
berechnet: N 4.20% C 47.71% H 2.87% S 0.00%

gefunden: N 4.00% C 47.74% H 3.17% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 130.9 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2962 (w), 1596 (m), 1555 (m), 1353 (s), 1272 (vs), 1111 (vs), 886 (s).

### 5.7.5 Darstellung von [2,2'-Bipyridin(chloro)( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat ([CymolRu(Cl)L1]PF<sub>6</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

2,2'-Bipyridin (**L1**, 137 mg, 0.88 mmol),  $\text{KPF}_6$  (177 mg, 0.96 mmol) und  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 245 mg, 0.40 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 401 mg (0.70 mmol, 88%)

**Aussehen:** gelber Feststoff

$^1\text{H}$ -NMR (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.31$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.31$  Hz, 2H; H1), 8.31 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.11$  Hz, 2H; H4), 8.18 (td,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.41, 7.92$  Hz, 2H; H3), 7.69 (ddd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.31, 5.68, 7.32$  Hz, 2H; H2), 5.91 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.42$  Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.71 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.41$  Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.64 (hept,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.92$  Hz, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.14 (s, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 1.02 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.93$  Hz, 6H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 156.5$  (C1), 155.7 (C5), 140.9 (C4), 128.6 (C3), 124.8 (C2), 106.1 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 104.5 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 87.5 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.8 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 22.1 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 18.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -72.9$  (d,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 706.87$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (162.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -144.6$  (hept,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 706.35$  Hz) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{ClF}_6\text{N}_2\text{PRu}$

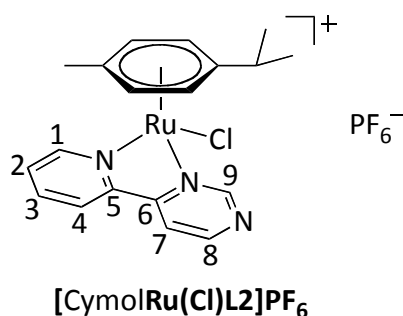
berechnet: N 4.90% C 42.00% H 3.88% S 0.00%

gefunden: N 4.84% C 41.85% H 3.88% S 0.00%

**Zersetzungstemperatur:** 217.2 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3129 (w), 2972 (w), 1609 (m), 1470 (m), 1445 (m), 830 (vs), 769 (s).

### 5.7.6 Darstellung von [Chloro( $\eta^6$ -*p*-cymol)(4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)-ruthenium(II)]hexa-fluorophosphat ([CymolRu(Cl)L2]PF<sub>6</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (**L2**, 138 mg, 0.88 mmol),  $\text{KPF}_6$  (177 mg, 0.96 mmol) und  $[(\eta^6\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 245 mg, 0.40 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (70 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 136 mg (0.24 mmol, 30%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (600.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.92$  (s, 1H; H9), 9.40 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.41$  Hz, 1H; H1), 9.10 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.27$  Hz, 1H; H8), 8.46 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.98$  Hz, 1H; H4), 8.27 (dd,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 0.92$ , 5.28 Hz, 1H; H7), 8.25 (td,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 1.32$ , 7.91 Hz, 1H; H3), 7.82 (m, 1H; H2), 6.00 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.58$  Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.82 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.79$  Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.69 (m, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.20 (s, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 1.06 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.14$  Hz, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 1.04 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.96$  Hz, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 163.4$  (C9), 162.2 (C6), 161.1 (C8), 157.0 (C1), 153.9 (C5), 141.2 (C3), 130.6 (C2), 126.7 (C4), 120.0 (C7), 107.3 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 104.6 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 87.3 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 86.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 22.2 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 22.2 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 18.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -72.9$  (d,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 706.44$  Hz) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$  (150.9 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 12.9$  (hept,  $^1J(\text{P},\text{F}) = 396.5$  Hz) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ClF}_6\text{N}_3\text{PRu}$

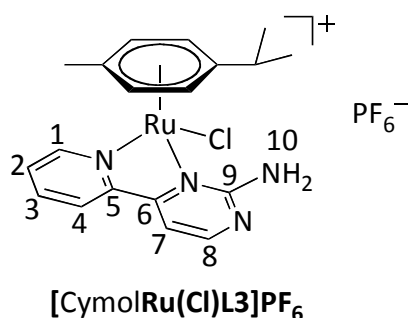
berechnet: N 7.33% C 39.83% H 3.69% S 0.00%

gefunden: N 7.29% C 39.71% H 3.72% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 188.0 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 (w), 2974 (w), 1597 (m), 1466 (m), 1155 (m), 827 (vs), 798 (s).

### 5.7.7 Darstellung von [2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin(chloro)]( $\eta^6$ -*p*-cymol)ruthenium(II)]hexafluorophosphat ([CymolRu(Cl)L3]PF<sub>6</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L3**, 74.3 mg, 0.43 mmol),  $\text{KPF}_6$  (95.3 mg, 0.52 mmol) und  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 132 mg, 0.22 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 160 mg (0.27 mmol, 63%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 9.28$  (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.61$  Hz, 1H; H1), 8.61 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.82$  Hz, 1H; H8), 8.28 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.69$  Hz, 1H; H4), 8.18 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 7.67$  Hz, 1H; H3), 7.75 (t,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.12$  Hz, 1H; H2), 7.53 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.89$  Hz, 1H; H7), 6.51 (br., 2H; H10), 6.05 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.04$  Hz, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.87 (m, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.67 (d,  $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.08$  Hz, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.52

(m, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.23 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.89 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.93 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.95 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 165.9 (C9), 162.5 (C8), 162.3 (C6), 156.8 (C1), 155.0 (C5), 141.1 (C3), 130.0 (C2), 126.1 (C4), 110.0 (C7), 106.6 (C<sub>Cymol</sub>), 106.2 (C<sub>Cymol</sub>), 87.8 (C<sub>Cymol</sub>), 86.6 (C<sub>Cymol</sub>), 84.8 (C<sub>Cymol</sub>), 84.5 (C<sub>Cymol</sub>), 31.7 (C<sub>Cymol</sub>), 22.2 (C<sub>Cymol</sub>), 22.0 (C<sub>Cymol</sub>), 18.9 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -73.0 (d, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.7 Hz) ppm.

<sup>31</sup>P-NMR (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -146.7 (m) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRu

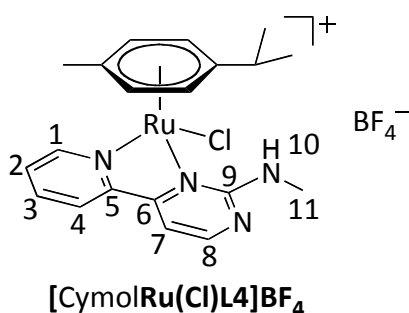
berechnet: N 9.53% C 38.82% H 3.77% S 0.00%

gefunden: N 9.23% C 38.77% H 3.93% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 222.1 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3438 (w), 3294 (w), 3095 (w), 1713 (w), 1557 (m), 823 (vs), 772 (s).

### 5.7.8 Darstellung von [Chloro(η<sup>6</sup>-*p*-cymol)(*N*-Methyl-2-amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)ruthenium(II)]tetrafluoroborat ([CymolRu(Cl)L4]BF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N*-Methyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L4**, 70.0 mg, 0.38 mmol), NaBF<sub>4</sub> (69.0 mg, 0.63 mmol) und [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 96.3 mg, 0.16 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 140 mg (0.26 mmol, 69%)

**Aussehen** orangefarbener Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (600.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.46 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.29 Hz, 1H; H1), 8.64 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.77 Hz, 1H; H8), 8.41 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.96 Hz, 1H; H4), 8.16 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.70 Hz, 1H; H3), 7.75 (t,

$^3J(\text{H,H}) = 6.60$  Hz, 1H; H2), 7.60 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.83$  Hz, 1H; H7), 6.50 (br. s, 1H; H10), 6.06 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.05$  Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.94 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.02$  Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.89 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.02$  Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.87 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.08$  Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 3.17 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 4.85$  Hz, 3H; H11), 2.48 (m, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.22 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.97 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.90$  Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.89 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 6.94$  Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (50.3 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = 164.5$  (C9), 162.6 (C8), 161.9 (C6), 157.3 (C1), 155.1 (C5), 141.0 (C3), 130.0 (C2), 126.3 (C4), 109.0 (C7), 106.2 (C<sub>Cymol</sub>), 106.0 (C<sub>Cymol</sub>), 87.8 (C<sub>Cymol</sub>), 86.9 (C<sub>Cymol</sub>), 85.0 (C<sub>Cymol</sub>), 84.6 (C<sub>Cymol</sub>), 31.7 (C11), 30.1 (C<sub>Cymol</sub>), 22.4 (C<sub>Cymol</sub>), 22.2 (C<sub>Cymol</sub>), 18.9 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$  (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -151.8$  ppm.

$^{11}\text{B-NMR}$  (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN):  $\delta = -1.18$  ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRu

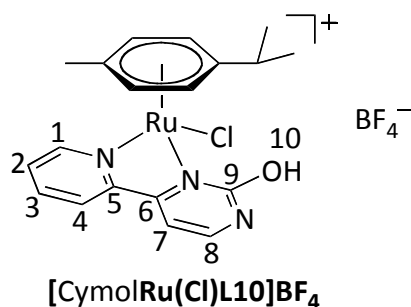
berechnet: N 10.30% C 44.18% H 4.45% S 0.00%

gefunden: N 10.03% C 43.82% H 4.58% S 0.00%

**Zersetzungstemperatur:** 199.8 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3394 (w), 3095 (w), 2974 (w), 1596 (m), 1574 (d), 1057 (vs), 1033 (vs).

### 5.7.9 Darstellung von [Chloro( $\eta^6$ -*p*-cymol)(2-hydroxy-4-(pyridin-2-yl)-pyrimidin)ruthenium(II)]tetrafluoroborat ([CymolRu(Cl)L10]BF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-ol (**L10**, 218 mg, 1.26 mmol), NaBF<sub>4</sub> (145 mg, 1.32 mmol) und [ $(\eta^6$ -*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 367 mg, 0.60 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) suspendiert. Anschließend wurde das Lösungsmittel vollständig entfernt und der Rückstand in CH<sub>3</sub>CN

gelöst. Nach der Filtration wurde das Produkt durch Diffusion von Et<sub>2</sub>O in die Lösung kristallisiert.

**Ausbeute:** 554 mg (1.04 mmol, 87%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 10.92 (br. s, 1H; H10), 9.43 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.42 Hz, 1H; H1), 8.36 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.13 Hz, 1H; H4), 8.21 (t, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.81 Hz, 1H; H3), 8.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.56 Hz, 1H; H8), 7.81 (m, 1H; H2), 7.18 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.72 Hz, 1H; H7), 6.14 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.98 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.98 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.01 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.79 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.27 Hz, 2H; H<sub>Cymol</sub>), 2.64 (m, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.20 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.01 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.34, 6.76 Hz, 6H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 171.6 (C9), 157.2 (C1), 154.7 (C6), 154.1 (C5), 150.7 (C3), 140.9 (C4), 130.9 (C2), 128.7 (C8), 106.5 (C<sub>Cymol</sub>), 105.6 (C<sub>Cymol</sub>), 101.9 (C7), 88.5 (C<sub>Cymol</sub>), 86.5 (C<sub>Cymol</sub>), 85.3 (C<sub>Cymol</sub>), 84.1 (C<sub>Cymol</sub>), 31.9 (C<sub>Cymol</sub>), 22.4 (C<sub>Cymol</sub>), 22.3 (C<sub>Cymol</sub>), 19.3 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -151.8 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (138.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -1.18 ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>3</sub>ORu

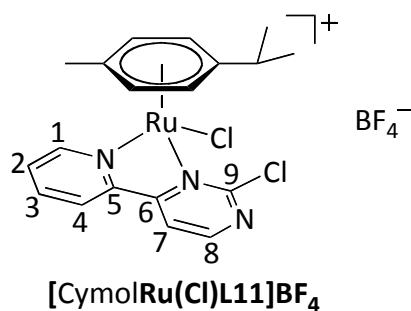
berechnet: N 7.92% C 43.00% H 3.99% S 0.00%

gefunden: N 7.87% C 42.76% H 4.09% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 197 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3061 (m), 1671 (vs), 1612 (vs), 1600 (vs), 1225 (vs), 840 (vs), 776 (vs).

### 5.7.10 Darstellung von [Chloro(2-chloro-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)(η<sup>6</sup>-p-cymol)ruthenium(II)]tetrafluoroborate ([CymolRu(Cl)L11]BF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

2-Chloro-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin (**L11**, 241 mg, 1.26 mmol), NaBF<sub>4</sub> (145 mg, 1.32 mmol) und [(η<sup>6</sup>-*p*-Cymol)RuCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**19**, 367 mg, 0.60 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 298 mg (0.54 mmol, 45%)

**Aussehen:** orangebrauner Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.33 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.65, 5.56 Hz, 1H; H1), 8.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.16 Hz, 1H; H8), 8.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.07 Hz, 1H; H4), 8.26 (m, 2H; H3 & H7), 7.85 (m, 1H; H2), 6.16 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.14 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.91 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.47 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.81 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.25 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 5.76 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.16 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.61 (hept, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.96 Hz, 1H; H<sub>Cymol</sub>), 2.26 (s, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 1.01 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.93 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>), 0.94 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 6.93 Hz, 3H; H<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 165.5 (C9), 165.3 (C6), 162.6 (C8), 157.1 (C1), 153.5 (C5), 141.4 (C3), 131.2 (C2), 127.6 (C4), 118.5 (C7), 108.0 (C<sub>Cymol</sub>), 107.5 (C<sub>Cymol</sub>), 88.9 (C<sub>Cymol</sub>), 87.0 (C<sub>Cymol</sub>), 86.1 (C<sub>Cymol</sub>), 83.0 (C<sub>Cymol</sub>), 31.9 (C<sub>Cymol</sub>), 22.5 (C<sub>Cymol</sub>), 22.2 (C<sub>Cymol</sub>), 19.2 (C<sub>Cymol</sub>) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -151.8 ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (138.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = -1.19 ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>BCl<sub>2</sub>F<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Ru

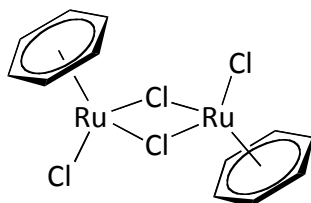
berechnet: N 7.65% C 41.65% H 3.67% S 0.00%

gefunden: N 7.54% C 41.35% H 3.74% S 0.00%

**Schmelzpunkt:** 200.5 °C

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3049 (w), 2970 (w), 1587 (m), 1050 (vs), 1039 (vs), 795 (s), 760 (s).

### 5.7.11 Darstellung von Bis((η<sup>6</sup>-benzol)(dichloro)ruthenium(II)) (**22**):



**22**

[CAS: 37366-09-9]

In trockenem EtOH (2.00 mL) wurden 1,3-Cyclohexadien (**20**, 1.00 mL, 10.7 mmol) und  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (**21**, 0.30 g) suspendiert und für 3 h auf 80 °C erhitzt. Nach beendeter Reaktion wurde der Feststoff abfiltriert und mit wenig EtOH nachgewaschen. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet.

**Ausbeute:** 63.7 mg (0.13 mmol, 18%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$  (400.1 MHz, *d6*-DMSO):  $\delta = 5.96$  (s, 12H;  $\text{H}_{\text{Benzol}}$ ) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100.6 MHz, *d6*-DMSO):  $\delta = 87.7$  ( $\text{C}_{\text{Benzol}}$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4\text{Ru}_2$

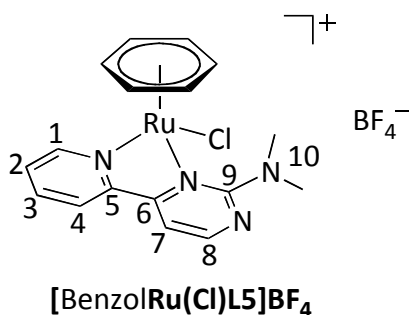
berechnet: N 0.00% C 28.82% H 2.42% S 0.00%

gefunden: N 0.00% C 29.14% H 2.50% S 0.00%

**Zersetzungstemperatur:** 285 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3076 (m), 3034 (m), 1740 (w), 1496 (m), 1438 (m), 1431 (s), 842 (vs).

### 5.7.12 Darstellung von $[\eta^6\text{-Benzol(chloro)}(N,N\text{-dimethyl-2-amino-4-pyridin-2-yl})\text{pyrimidin}]\text{ruthenium(II)}]\text{tetrafluoroborat}$ (BenzolRuL5BF<sub>4</sub>):



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 64.7 mg, 0.32 mmol),  $\text{NaBF}_4$  (37.2 mg, 0.34 mmol) und  $[(\eta^6\text{-Benzol})\text{RuCl}_2]_2$  (**22**, 77.0 mg, 0.15 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 48.9 mg (0.10 mmol, 32%)



**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 9.24 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.56 Hz, 1H; H1), 8.62 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 4.66 Hz, 1H; H8), 8.15 (m, 2H; H3 & H4), 7.72 (td,  $^3J(\text{H,H})$  = 2.72, 7.98 Hz, 1H; H2), 7.46 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 4.67 Hz, 1H; H7), 5.84 (s, 6H;  $\text{H}_{\text{Benzol}}$ ), 3.55 (br. s, 3H; H10), 3.26 (br, 3H; H10) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 170.0 (C6), 165.0 (C9), 159.4 (C8), 156.8 (C1), 155.8 (C5), 141.2 (C3), 129.2 (C2), 125.3 (C4), 110.8 (C7), 87.5 ( $\text{C}_{\text{Benzol}}$ ), 40.7 (br., C10) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -151.8 ppm.

**$^{11}\text{B-NMR}$**  (128.4 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -1.18 ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BClF}_4\text{N}_4\text{Ru}$

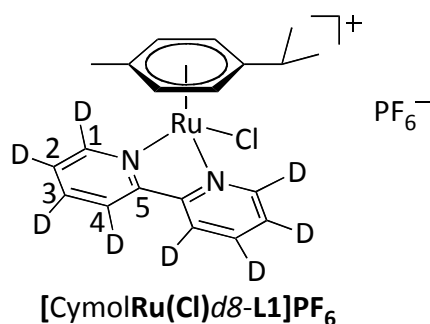
berechnet: N 11.17% C 40.70% H 3.62% S 0.00%

gefunden: N 11.02% C 40.40% H 3.64% S 0.00%

**Zersetzungstemperatur:** 242.4 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3093 (w), 3071 (w), 1593 (s), 1553 (s), 1048 (vs), 1034 (vs), 781 (s).

### 5.7.13 Darstellung von $[\text{d}8\text{-}2,2'\text{-Bipyridin}(\text{chloro})(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{ruthenium}(\text{II})]\text{-hexafluorophosphat } ([\text{CymolRu}(\text{Cl})\text{d}8\text{-L1}]\text{PF}_6)$ :



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

$\text{d}8\text{-}2,2'\text{-Bipyridin}$  ( $\text{d}8\text{-L1}$ , 74.2 mg, 0.45 mmol),  $\text{KPF}_6$  (82.8 mg, 0.45 mmol) und  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 122 mg, 0.20 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) suspendiert.

**Ausbeute:** 30.8 mg (0.05 mmol, 13%)

**Aussehen:** gelber Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 5.91 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.43 Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.71 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.42 Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.64 (hept,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.92 Hz, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.19 (s, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 1.02 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.94 Hz, 6H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 20 °C):  $\delta$  = 156.1 (m, C1), 155.6 (C5), 140.4 (m, C4), 128.1 (m, C3), 124.4 (m, C2), 106.0 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 104.5 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 87.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 85.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.8 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 22.1 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 18.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

**$^{19}\text{F-NMR}$**  (376.5 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -72.8 (d,  $^1J(\text{P,F})$  = 706.8 Hz) ppm.

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (162.0 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta$  = -144.6 (m) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{ClD}_8\text{F}_6\text{N}_2\text{PRu}$

Anmerkung: Die Berechnung der prozentualen Massenanteile der deuterierten Verbindung wurde gemäß einer Literaturbeschreibung durchgeführt.<sup>[206]</sup>

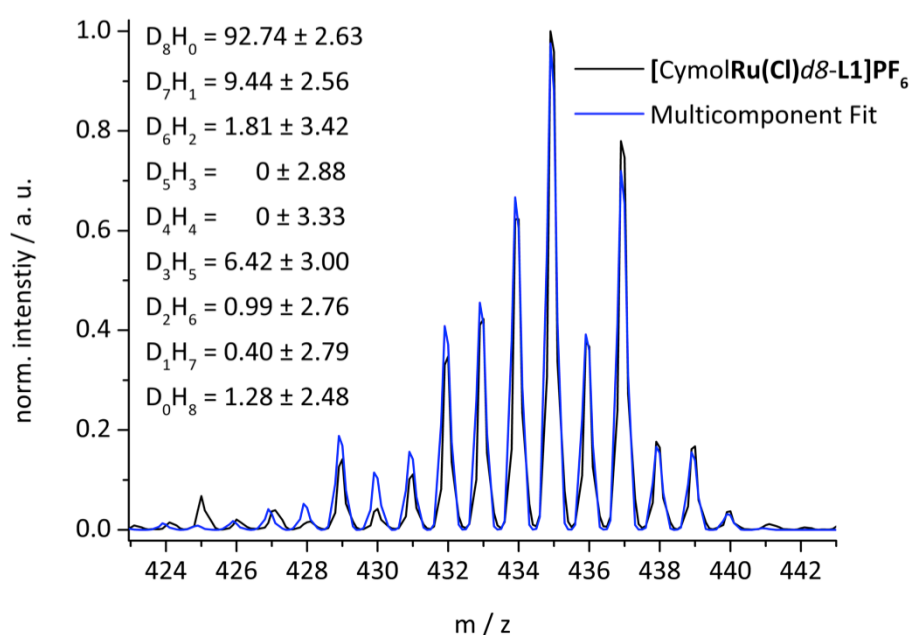
berechnet:            N 4.83%            C 41.42%            H 3.88%            S 0.00%

gefunden:            N 4.68%            C 41.37%            H 4.08%            S 0.00%

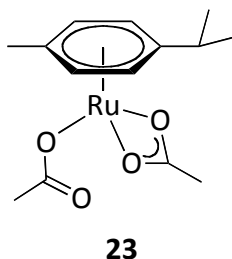
**Zersetzungstemperatur:** 219.1 °C

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2971 (w), 2933 (w), 1581 (w), 1338 (m), 1236 (m), 878 (m), 827 (vs).

**ESI-MS:** Perdeuterierungsgrad: **Rud8-L1** = 92.74%, **Rud7-L1** = 9.44%, **Rud6-L1** = 1.81%, **Rud5-L1** = 0%, **Rud4-L1** = 0%, **Rud3-L1** = 6.42%, **Rud2-L1** = 0.99%, **Rud1-L1** = 0.44%, **RuL1** = 1.28%.



### 5.7.14 Darstellung von $[(\eta^1\text{-Acetato})(\eta^2\text{-acetato})(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})\text{ruthenium(II)}]$ (23)



Die Synthese wurde in Anlehnung an eine bereits veröffentlichte Vorschrift durchgeführt.<sup>[182a,183]</sup>

Unter einer Stickstoffatmosphäre wurden  $[(\eta^6\text{-}p\text{-Cymol})\text{RuCl}_2]_2$  (**19**, 0.81 g, 1.30 mmol) und Kaliumacetat (0.53 g, 5.36 mmol) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (60 mL) suspendiert und für 24 h bei R.T. gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und Verbindung **26** aus Dichlormethan/Hexan kristallisiert.

**Ausbeute:** 0.83 g (2.34 mmol, 90%)

**Aussehen:** orangeroter Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 5.78 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.03 Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 5.57 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 5.99 Hz, 2H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.85 (hept,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.92 Hz, 1H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 2.25 (s, 3H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ), 1.92 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (d,  $^3J(\text{H,H})$  = 6.93 Hz, 6H;  $\text{H}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 207.1 (Carbonyl), 184.6 (Carbonyl), 98.1 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 92.6 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 92.6 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 79.0 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 77.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 77.4 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.6 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 31.1 ( $\text{CH}_3$ ), 23.9 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 22.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ), 18.7 ( $\text{C}_{\text{Cymol}}$ ) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Ru}$

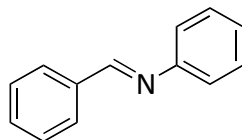
berechnet: N 0.00% C 47.58% H 5.70% S 0.00%

gefunden: N 0.00% C 47.33% H 5.82% S 0.00%

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3074 (w), 2964 (m), 1622 (s), 1468 (s), 1306 (vs), 682 (s), 665 (s).

## 5.8 Verbindungen der reductiven Aminierung

### 5.8.1 (*E*)-*N*-Benzylidenanilin (33a):

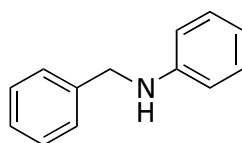


**33a**

[CAS: 538-51-2]

GC/HR-MS-EI: m/z [M-H] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N: 180.0813; gefunden: 180.0817

### 5.8.2 *N*-Benzylanilin (34a):

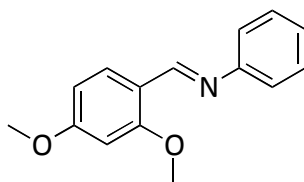


**34a**

[CAS: 103-32-2]

GC/HR-MS-EI: m/z [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>N: 183.1048; gefunden: 183.1039

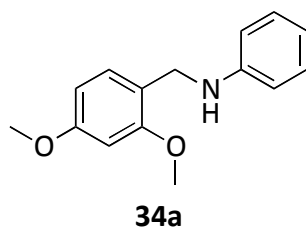
### 5.8.3 (*E*)-*N*-(2,4-Dimethoxybenzyliden)anilin (33b):



**33b**

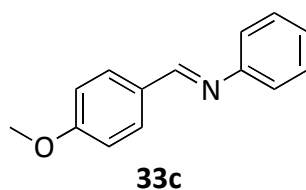
GC/HR-MS-EI: m/z [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>: 241.1103; gefunden: 241.1110

#### 5.8.4 *N*-(2,4-Dimethoxybenzyl)anilin (**34b**):



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{15}H_{17}NO_2$ : 243.1259; gefunden: 243.1272

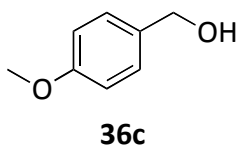
#### 5.8.5 (*E*)-*N*-(4-Methoxybenzyliden)anilin (**33c**):



[CAS: 836-41-9]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{13}NO$ : 211.0999; gefunden: 211.0997

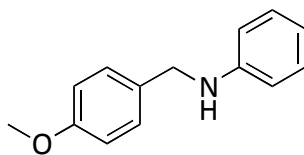
#### 5.8.6 (4-Methoxyphenyl)methanol (**36c**):



[CAS: 105-13-5]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_8H_{10}O_2$ : 138.0681; gefunden: 138.0677

**5.8.7 N-(4-Methoxybenzyl)anilin (34c):**

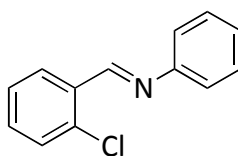


**34c**

[CAS: 3526-43-0]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{15}NO$ : 213.1154; gefunden: 213.1158

**5.8.8 (E)-N-(2-Chlorbenzyliden)anilin (33d):**



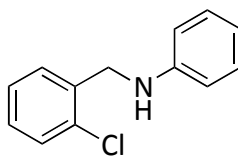
**33d**

[CAS: 32347-02-7]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N^{35}Cl$ : 215.0502; gefunden: 215.0483

$m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N^{37}Cl$ : 217.0472; gefunden: 217.0472

**5.8.9 N-(2-Chlorbenzyl)anilin (34d):**



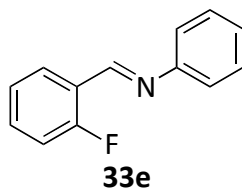
**34d**

[CAS: 41001-24-5]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}N^{35}Cl$ : 217.0658; gefunden: 217.0650

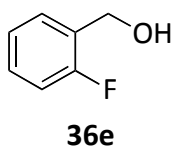
$m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}N^{37}Cl$ : 219.0629; gefunden: 219.0627

**5.8.10 (E)-N-(2-Fluorbenzyliden)anilin (33e):**



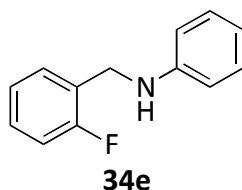
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}NF$ : 199.0797; gefunden: 199.0782

**5.8.11 (2-Fluorphenyl)methanol (36e):**



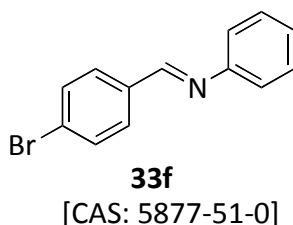
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_7H_7OF$ : 126.4081; gefunden: 126.4084

**5.8.12 N-(2-Fluorbenzyl)anilin (34e):**



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}NF$ : 201.0954; gefunden: 201.0948

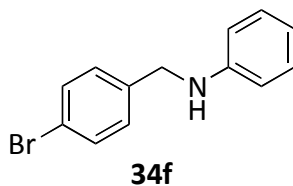
**5.8.13 (E)-N-(4-Brombenzyliden)anilin (33f):**



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N^{79}Br$ : 258.9997; gefunden: 258.9985

$m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N^{81}Br$ : 260.9976; gefunden: 260.9969

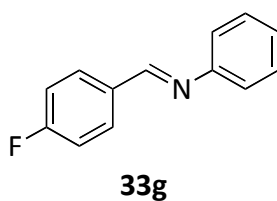
**5.8.14 *N*-(4-Brombenzyl)anilin (34f):**



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}N^{79}Br$ : 261.0153; gefunden: 261.0126

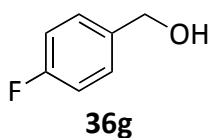
$m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N^{81}Br$ : 263.0133; gefunden: 263.0129

**5.8.15 (*E*)-*N*-(4-Fluorbenzyliden)anilin (33g):**



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}NF$ : 199.0797; gefunden: 199.0781

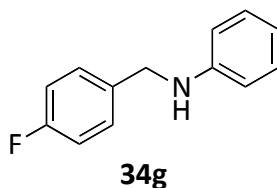
**5.8.16 (4-Fluorphenyl)methanol (36g):**



[CAS: 459-56-3]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_7H_7OF$ : 126.0481; gefunden: 126.0471

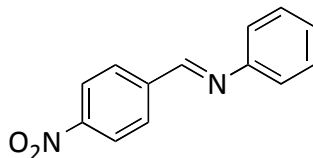
**5.8.17 *N*-(4-Fluorbenzyl)anilin (34g):**





GC/HR-MS-EI: m/z [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}NF$ : 201.0954; gefunden: 201.0948

**5.8.18 (E)-N-(4-Nitrobenzyliden)anilin (33h):**

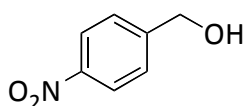


**33h**

[CAS: 785-80-8]

GC/HR-MS-EI: m/z [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{10}N_2O_2$ : 226.0742; gefunden: 226.0751

**5.8.19 (4-Nitrophenyl)methanol (36h):**

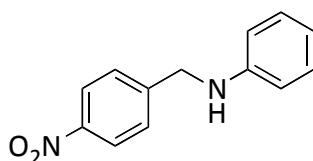


**36h**

[CAS: 619-73-8]

GC/HR-MS-EI: m/z [ $M^+$ ] berechnet für  $C_7H_7NO_3$ : 153.0426; gefunden: 153.0430

**5.8.20 N-(4-Nitrobenzyl)anilin (34h):**

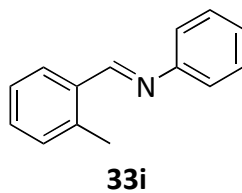


**34h**

[CAS:10359-18-9]

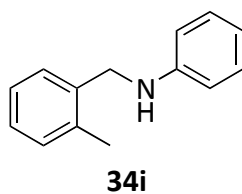
GC/HR-MS-EI: m/z [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{13}H_{12}N_2O_2$ : 228.0899; gefunden: 228.0896

**5.8.21 (E)-N-(2-Methylbenzyliden)anilin (33i):**



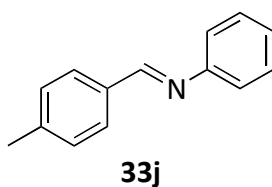
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{13}N$ : 195.1048; gefunden: 195.1038

**5.8.22 N-(2-Methylbenzyl)anilin (34i):**



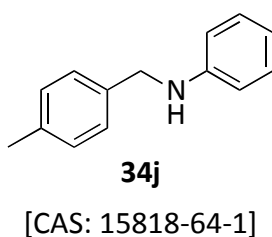
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{15}N$ : 197.1204; gefunden: 197.1200

**5.8.23 (E)-N-(4-Methylbenzyliden)anilin (33j):**



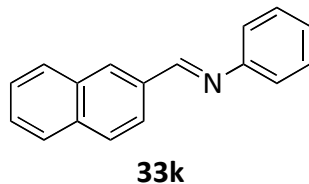
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{13}N$ : 195.1048; gefunden: 195.1060

**5.8.24 N-(4-Methylbenzyl)anilin (34j):**



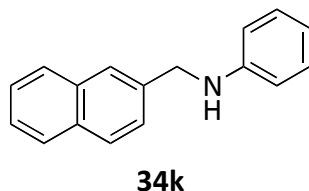
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{14}H_{15}N$ : 197.1204; gefunden: 197.1204

**5.8.25 (E)-N-(Naphth-2-ylmethyl)anilin (33k):**



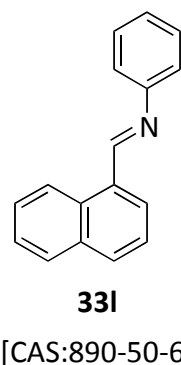
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{17}H_{13}N$ : 231.1048; gefunden: 231.1028

**5.8.26 N-(Naphth-2-ylmethyl)anilin (34k):**



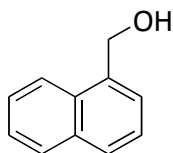
GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{17}H_{15}N$ : 233.1204; gefunden: 233.1202

**5.8.27 (E)-N-(Naphth-1-ylmethyl)anilin (33l):**



GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{17}H_{13}N$ : 231.1048; gefunden: 231.1025

### 5.8.28 Naphth-1-ylmethanol (36l):

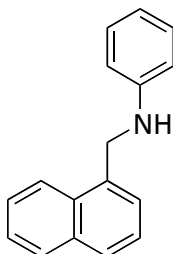


**36l**

[CAS: 4780-79-4]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{11}H_{10}O$ : 158.0732; gefunden: 158.0734

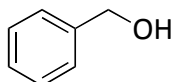
### 5.8.29 *N*-(Naphth-1-ylmethyl)anilin (34l):



**34l**

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_{17}H_{15}N$ : 233.1204; gefunden: 233.1199

### 5.8.30 Phenylmethanol (36a):

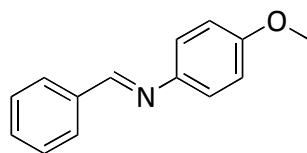


**36a**

[CAS: 100-51-6]

GC/HR-MS-EI:  $m/z$  [ $M^+$ ] berechnet für  $C_7H_8O$ : 108.0575; gefunden: 108.0579

**5.8.31 (E)-N-Benzyliden-4-methoxyanilin (33m):**

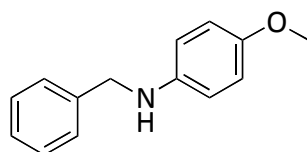


**33m**

[CAS: 783-08-4]

GC/HR-MS-EI: m/z [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO: 211.0997; gefunden: 211.0990

**5.8.32 N-Benzyl-4-methoxyanilin (34m):**



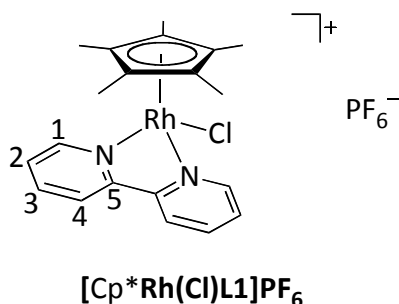
**34m**

[CAS: 17377-95-6]

GC/HR-MS-EI: m/z [M<sup>+</sup>] berechnet für C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO: 213.1154; gefunden: 213.1159

## 5.9 Darstellung der Komplexe der Gruppe 9

### 5.9.1 Darstellung von [2,2'-Bipyridin(chloro)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]-hexafluorophosphat ([Cp\**Rh*(Cl)L1]PF<sub>6</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

2,2'-Bipyridin (**L1**, 25.0 mg, 0.16 mmol), KPF<sub>6</sub> (29.4 mg, 0.16 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40a**, 49.4 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 48 h bei R.T. gerührt. Das in Acetonitril gelöste Produkt konnte durch eine Diffusion von Diethylether kristallisiert werden.

**Ausbeute:** 18.0 mg (0.03 mmol, 20%)

**Aussehen:** orangefarbener, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.39 Hz, 2H; H1), 8.38 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.11 Hz, 2H; H4), 8.22 (m, 2H; H3), 7.80 (m, 2H; H2), 1.66 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 155.3 (C1), 153.0 (C5), 141.3 (C4), 129.3 (C3), 124.7 (C2), 98.3 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 8.14 Hz, Cp\*), 9.1 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -72.93 (d, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.95 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -144.65 (hept, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.38 Hz) ppm.

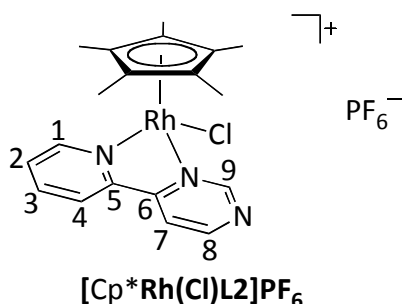
**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>2</sub>PRh

berechnet: N 4.87% C 41.80% H 4.03% S 0.00%

gefunden: N 4.78% C 41.27% H 4.01% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3084 (w), 1605 (m), 1468 (m), 1438 (m), 1026 (m), 826 (s), 773 (s).

### 5.9.2 Darstellung von [Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)rhodium(III)]hexafluorophosphat ([Cp\*Rh(Cl)L2]PF<sub>6</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (**L2**, 25.1 mg, 0.16 mmol), KPF<sub>6</sub> (29.4 mg, 0.16 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40a**, 49.4 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 48 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 82.8 mg (0.14 mmol, 89%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.47 (s, 1H; H9), 9.17 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.33 Hz, 1H; H8), 8.95 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.42 Hz, 1H; H1), 8.51 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.94 Hz, 1H; H4), 8.35 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.17, 5.35 Hz, 1H; H7), 8.30 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.46, 7.90 Hz, 1H; H3), 7.93 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.27, 5.50, 7.52 Hz, 1H; H2), 1.71 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 161.7 (C6), 161.7 (C9), 160.4 (C8), 153.5 (C1), 153.3 (C5), 141.6 (C3), 131.3 (C2), 126.5 (C4), 120.2 (C7), 98.8 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 8.26 Hz, Cp\*), 9.3 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -72.89 (d, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.43 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -144.64 (hept, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.41 Hz) ppm.

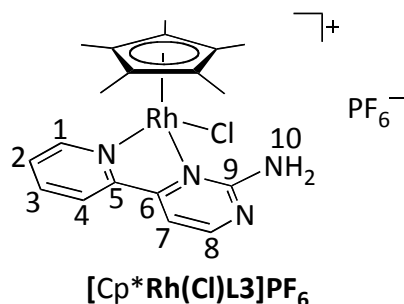
**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>3</sub>PRh

berechnet: N 7.30% C 39.64% H 3.85% S 0.00%

gefunden: N 7.10% C 39.41% H 3.77% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2925 (w), 1592 (m), 1462 (m), 1025(m), 825 (vs), 797 (s), 753 (s).

### 5.9.3 Darstellung von [2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin(chloro)(penta-methylcyclopentadienyl)rhodium(III)]hexafluorophosphat ([Cp\*<sup>Rh</sup>(Cl)L3]PF<sub>6</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L3**, 27.6 mg, 0.16 mmol), KPF<sub>6</sub> (29.4 mg, 0.16 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40a**, 49.4 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 48 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 85.5 mg (0.14 mmol, 90%)

**Aussehen:** orangeroter, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.44 Hz, 1H; H1), 8.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.89 Hz, 1H; H8), 8.34 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.82 Hz, 1H; H4), 8.24 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.48, 7.87 Hz, 1H; H3), 7.85 (m, 1H; H2), 7.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.19 Hz, 1H; H7), 6.43 (br., 2H; H10), 1.56 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 164.3 (C9), 163.3 (C8), 161.6 (C6), 155.0 (C5), 153.8 (C1), 141.1 (C3), 130.5 (C2), 126.2 (C4), 110.3 (C7), 98.5 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 8.26 Hz, Cp\*), 9.2 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -72.88 (d, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.43 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -144.64 (hept, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.34 Hz) ppm.

**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRh

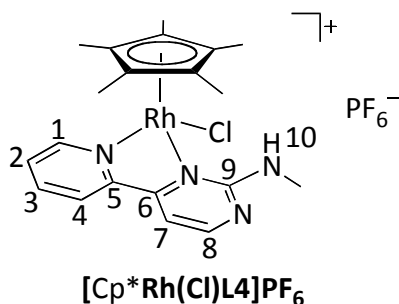
berechnet: N 9.48% C 38.63% H 3.92% S 0.00%

gefunden: N 9.44% C 38.68% H 3.92% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3392 (w), 3299 (m), 3160 (m), 1639 (m), 1556 (m), 828 (vs), 796 (s).



### 5.9.4 Darstellung von [Chloro(*N*-Methyl-2-amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]hexafluorophosphat ([Cp\**Rh*(Cl)L4]PF<sub>6</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N*-Methyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L4**, 29.8 mg, 0.16 mmol), KPF<sub>6</sub> (29.4 mg, 0.16 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40a**, 49.4 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 48 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 78.9 mg (0.13 mmol, 82%)

**Aussehen:** orangefarbener, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.90 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.42 Hz, 1H; H1), 8.72 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.88 Hz, 1H; H8), 8.34 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.90 Hz, 1H; H4), 8.24 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.46, 7.87 Hz, 1H; H3), 7.85 (m, 1H; H2), 7.53 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.89 Hz, 1H; H7), 6.44 (br. s, 1H, H10), 3.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.96 Hz, 3H; H11), 1.53 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 163.2 (C9), 162.9 (C8), 161.8 (C6), 155.1 (C5), 153.8 (C1), 141.6 (C3), 130.5 (C2), 126.3 (C4), 109.3 (C7), 98.6 (d, <sup>1</sup>J(C,Rh) = 8.20 Hz, Cp\*), 29.5 (C11), 9.2 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -72.90 (d, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.38 Hz) ppm.

**<sup>31</sup>P-NMR** (162.0 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -144.64 (hept, <sup>1</sup>J(P,F) = 706.40 Hz) ppm.

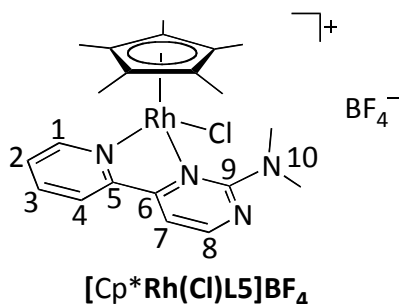
**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>ClF<sub>6</sub>N<sub>4</sub>PRh

berechnet: N 9.26% C 39.72% H 4.17% S 0.00%

gefunden: N 9.41% C 40.06% H 4.23% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3354 (w), 3083 (w), 1597 (s), 1579 (s), 832 (vs), 791 (s), 775 (s).

### 5.9.5 Darstellung von [Chloro(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)(pentamethylcyclopentadienyl)rhodium(III)]tetrafluoroborat ([Cp\**Rh*(Cl)L5]BF<sub>4</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 35.8 mg, 0.18 mmol), NaBF<sub>4</sub> (24.1 mg, 0.22 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)RhCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40a**, 50.0 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 24 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 89.0 mg (0.16 mmol, 98%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.76 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 5.39 Hz, 1H; H1), 8.59 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.56 Hz, 1H; H8), 8.19 (m, 2H; H3 & 4), 7.81 (td, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 2.48, 6.01 Hz, 1H; H2), 7.43 (d, <sup>3</sup>*J*(H,H) = 4.57 Hz, 1H; H7), 3.34 (s, 3H; H10), 3.30 (s, 3H; H10), 1.53 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 165.7 (C9), 163.8 (C6), 160.3 (C8), 155.4 (C5), 153.9 (C1), 141.7 (C3), 129.9 (C2), 125.3 (C4), 109.9 (C7), 97.8 (d, <sup>1</sup>*J*(C,Rh) = 8.26 Hz, Cp\*), 42.1 (C10), 39.6 (C10), 8.7 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.62 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.19 ppm.

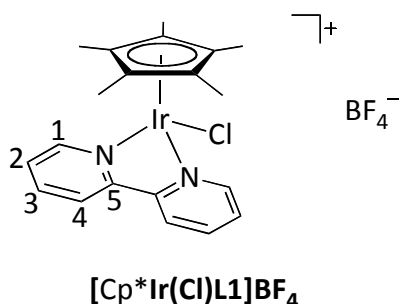
**Elementaranalyse:** C<sub>21</sub>H<sub>27</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Rh

berechnet: N 9.99% C 44.99% H 4.85% S 0.00%

gefunden: N 9.95% C 45.18% H 4.89% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2966 (w), 2929 (w), 1557 (m), 1475 (m), 1363 (m), 1044 (vs), 769 (s).

### 5.9.6 Darstellung von [2,2'-Bipyridin(chloro)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]tetrafluoroborat ([Cp\*Ir(Cl)L1]BF<sub>4</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

2,2'-Bipyridin (**L1**, 21.9 mg, 0.14 mmol), NaBF<sub>4</sub> (15.4 mg, 0.14 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40b**, 55.8 mg, 0.07 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 48 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 67.0 mg (0.11 mmol, 79%)

**Aussehen:** gelber Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.88 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.62, 5.64 Hz, 2H; H1), 8.45 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.05 Hz, 2H; H4), 8.21 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.43, 7.96 Hz, 2H; H3), 7.78 (m, 2H; H2), 1.65 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 156.3 (C5), 152.7 (C1), 141.2 (C3), 129.8 (C2), 125.0 (C4), 90.5 (Cp\*), 8.8 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.72 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.18 ppm.

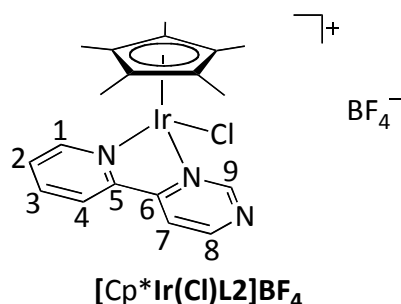
**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>BClF<sub>4</sub>IrN<sub>2</sub>

berechnet: N 4.62% C 39.65% H 3.83% S 0.00%

gefunden: N 4.55% C 39.70% H 3.80% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 2917 (w), 1606 (m), 1446 (m), 1094 (m), 1049 (vs), 772 (s), 727 (m).

### 5.9.7 Darstellung von [Chloro(pentamethylcyclopentadienyl)(4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)iridium(III)]tetrafluoroborat ([Cp\*Ir(Cl)L2]BF<sub>4</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin (**L2**, 22.0 mg, 0.14 mmol), NaBF<sub>4</sub> (15.9 mg, 0.15 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40b**, 47.8 mg, 0.06 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) suspendiert und für 24 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 69.3 mg (0.11 mmol, 95%)

**Aussehen:** gelber Feststoff

<sup>1</sup>H-NMR (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 9.45 (s, 1H; H9), 9.13 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.33 Hz, 1H; H8), 8.95 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.65, 5.61 Hz, 1H; H1), 8.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.71 Hz, 1H; H4), 8.43 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.23, 5.33 Hz, 1H; H7), 8.29 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.44, 7.91 Hz, 1H; H3), 7.91 (ddd, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.37, 5.62, 7.62 Hz, 1H; H2), 1.70 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 163.0 (C6), 161.5 (C9), 160.1 (C8), 154.4 (C5), 153.3 (C1), 141.6 (C3), 131.9 (C2), 126.9 (C4), 120.2 (C7), 91.1 (Cp\*), 9.0 (Cp\*(Me)) ppm.

<sup>19</sup>F-NMR (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.79 ppm.

<sup>11</sup>B-NMR (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.19 ppm.

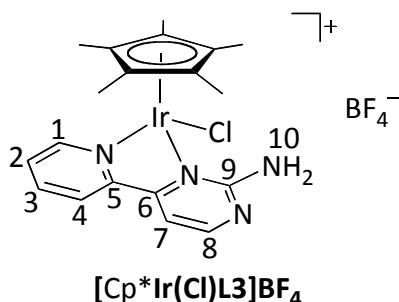
**Elementaranalyse:** C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>BClF<sub>4</sub>IrN<sub>3</sub>

berechnet: N 6.92% C 37.60% H 3.65% S 0.00%

gefunden: N 6.84% C 37.65% H 3.56% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3107 (w), 2917 (m), 1599 (m), 1459 (m), 1392 (m), 1032 (vs), 756 (m).

### 5.9.8 Darstellung von [2-Amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin(chloro)(penta-methylcyclopentadienyl)iridium(III)]tetrafluoroborat ([Cp\*Ir(Cl)L3]BF<sub>4</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

4-(Pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L3**, 29.0 mg, 0.17 mmol), NaBF<sub>4</sub> (21.0 mg, 0.19 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40b**, 63.0 mg, 0.08 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (8 mL) suspendiert und für 24 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 90.0 mg (0.15 mmol, 92%)

**Aussehen:** gelber, kristalliner Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.88 (dd, <sup>3</sup>J(H,H) = 0.67, 5.60 Hz, 1H; H1), 8.61 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.87 Hz, 1H; H8), 8.37 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 7.76 Hz, 1H; H4), 8.22 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.45, 7.91 Hz, 1H; H3), 7.84 (m, 1H; H2), 7.59 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.89 Hz, 1H; H7), 6.60 (br., 2H; H10), 1.57 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 163.4 (C9), 163.2 (C8), 162.0 (C6), 155.8 (C5), 153.4 (C1), 141.5 (C3), 131.0 (C2), 126.3 (C4), 109.9 (C7), 90.6 (Cp\*), 9.0 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.73 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.18 ppm.

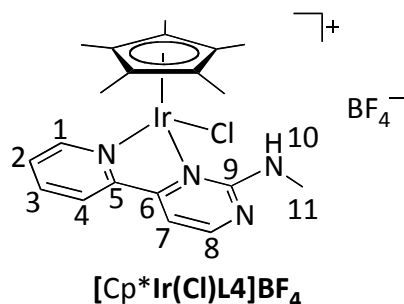
**Elementaranalyse:** C<sub>19</sub>H<sub>23</sub>BClF<sub>4</sub>IrN<sub>4</sub>

berechnet: N 9.01% C 36.70% H 3.73% S 0.00%

gefunden: N 9.54% C 37.03% H 3.91% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3412 (w), 3289 (w), 3098 (w), 1636 (m), 1556 (m), 1027 (vs), 771 (s).

### 5.9.9 Darstellung von [Chloro(*N*-Methyl-2-amino-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin)(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)]tetrafluoroborat ([Cp\*Ir(Cl)L4]BF<sub>4</sub>)



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N*-Methyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L4**, 39.3 mg, 0.21 mmol), NaBF<sub>4</sub> (28.4 mg, 0.26 mmol) und [(η<sup>5</sup>-Cp\*)IrCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**40b**, 85.3 mg, 0.11 mmol) wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) suspendiert und für 24 h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 90.9 mg (0.14 mmol, 67%)

**Aussehen:** orangefarbener Feststoff

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.1 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 8.88 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 5.58 Hz, 1H; H1), 8.66 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.86 Hz, 1H; H8), 8.38 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 8.08 Hz, 1H; H4), 8.22 (td, <sup>3</sup>J(H,H) = 1.35, 7.88 Hz, 1H; H3), 7.84 (m, 1H; H2), 7.54 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.87 Hz, 1H; H7), 6.28 (s, 1H; H10), 3.14 (d, <sup>3</sup>J(H,H) = 4.97 Hz, 3H; H11), 1.55 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR** (100.6 MHz, CD<sub>3</sub>CN): δ = 162.8 (C8), 162.3 (C9), 162.1 (C6), 156.0 (C5), 153.1 (C1), 141.6 (C3), 131.1 (C2), 126.4 (C4), 108.9 (C7), 90.7 (Cp\*), 29.9 (C11), 8.9 (Cp\*(Me)) ppm.

**<sup>19</sup>F-NMR** (376.5 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -151.64 ppm.

**<sup>11</sup>B-NMR** (128.4 MHz, CD<sub>3</sub>CN, 20 °C): δ = -1.16 ppm.

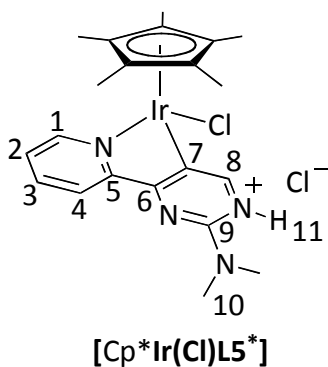
**Elementaranalyse:** C<sub>20</sub>H<sub>25</sub>BClF<sub>4</sub>IrN<sub>4</sub>

berechnet: N 8.81% C 37.78% H 3.96% S 0.00%

gefunden: N 9.04% C 38.13% H 4.09% S 0.00%

**IR** (ATR, cm<sup>-1</sup>): 3379 (m), 3106 (w), 3064 (w), 1579 (s), 1046 (vs), 808 (s), 780 (s).

### 5.9.10 Darstellung von Chloro(2-*N,N*-dimethylamino-4-(pyridin-2-yl- $\kappa N$ )-pyrimidin- $\kappa C5$ )(pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III) Hydrochlorid ([Cp\*Ir(Cl)L5\*])



Die Synthese wurde nach der Methode E durchgeführt.

*N,N*-Dimethyl-4-(pyridin-2-yl)pyrimidin-2-amin (**L5**, 28.0 mg, 0.14 mmol) und  $[(\eta^5\text{-Cp}^*)\text{IrCl}_2]_2$  (**40b**, 55.8 mg, 0.07 mmol) wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) suspendiert und 24h bei R.T. gerührt.

**Ausbeute:** 53.6 mg (0.09 mmol, 64%)

**Aussehen:** roter, kristalliner Feststoff

**$^1\text{H-NMR}$**  (600.1 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 15.35 (br. s, 1H; H11), 8.78 (d,  $^3J(\text{H,H}) = 5.01$  Hz, 1H; H1), 8.44 (s, 1H; H8), 8.35 (dd,  $^3J(\text{H,H}) = 0.70, 7.84$  Hz, 2H; H4), 7.97 (td,  $^3J(\text{H,H}) = 1.41, 7.72$  Hz, 1H; H3), 7.56 (ddd,  $^3J(\text{H,H}) = 1.49, 5.60, 7.31$  Hz, 1H; H2), 3.45 (s, 6H; H10), 1.72 (s, 15H, Cp\*(Me)) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$**  (150.9 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 178.9 (C7), 160.3 (C5), 153.0 (C9), 152.9 (C1), 149.0 (br. C8), 138.9 (C3), 131.7 (C6), 129.3 (C2), 125.0 (C4), 89.7 (Cp\*), 38.9 (C10), 9.5 (Cp\*(Me)) ppm.

**Elementaranalyse:**  $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{IrN}_4$

berechnet: N 9.36% C 42.14% H 4.55% S 0.00%

gefunden: N 9.06% C 41.94% H 4.59% S 0.00%

**IR** (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2866 (w), 2508 (br. m), 1617 (m), 1585 (m), 866 (s), 839 (s), 764 (vs).

## 6 Literaturverzeichnis

- 1 „*Organometallchemie*“, C. Elschenbroich, 6. Auflage, ISBN: 978-3-8351-0167-8, B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2008**, S. 628ff.
- 2 B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydr. En.* **2007**, *32*, 1121–1140.
- 3 A. F. Trindade, P. M. P. Gois, C. A. M. Afonso, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 418–514.
- 4 R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2282–2291.
- 5 „*The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*“, eds J. G. de Vries und C. J. Elsevier, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, ISBN: 978-3-5273-1161-3, **2007**.
- 6 a) „*The Handbook of Homogeneous Hydrogenation*“, H.-U. Blaser, F. Spindler, M. Thommen, eds J. G. de Vries und C. J. Elsevier, Chapter 37, ISBN: 978-3-5273-1161-3, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**; b) J. Coenen, *Ind. Eng. Cham. Fundam.* **1986**, *25*, 43–52; c) R. Ramachandran, R. K. Menon, *Int. J. Hydr. En.* **1998**, *23*, 593–598; c) R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2000**, *59*, 423–442; d) V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 814–839; e) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151; f) M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045–2061; g) R. Schlögl, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2050–2055; h) „*Fritz Haber, 1868-1934: eine Biographie*“, M. Szöllösi-Janze, ISBN: 978-3-4064-3548-5, Verlag C. H. Beck, München, **1998**; i) „*Comprehensive Organic Synthesis: Reduction*“, B. M. Trost, I. Fleming, ISBN: 978-0-0804-0599-5, Elsevier, Oxford, **1991**; j) „*Catalytic Hydrogenation*“, L. Cervený, ISBN: 978-0-0809-6061-6, Elsevier, Amsterdam, **1986**.
- 7 a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* **1966**, 1711–1732; b) F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* **1967**, 1574–1578; c) P. S. Hallmann, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* **1968**, 3143–3150; d) S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc (A)* **1968**, 1054–1058 ; e) R. A. Sanchez-Delgado, M. Rosales, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *196*, 249–280; f) J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5150–5155; g) J. Halpern, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 671–675.
- 8 a) J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2816–2817; b) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. (D)* **1970**, 567–568; c) J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397–2407; d) J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089–3091; e) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450–4455; f) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2143; g) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143–2147.
- 9 a) T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. (D)* **1971**, 481; b) T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6429–6433; c) W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8295–8299; d) J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *84*, 87–92; e) H. B. Kagan, N. Langlois, T. P. Dang, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *90*, 353–365; f) J. Poulin, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*



- 1975, 91, 105–115; g) D. Sinou, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1976**, 114, 325–337; h) C. Detellier, G. Gelbard, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7556–7561; i) D. Meyer, J. C. Poulin, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4680–4682.
- 10 a) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6262–6267; b) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 5491–5494; c) M. D. Fryzuk, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 3043–3049; d) P. S. Chua, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1278–1280; e) P. A. MacNeil, N. K. Roberts, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2273–2280; f) D. P. Fairlie, B. Bosnich, *Organometallics* **1988**, 7, 936–945; g) P. L. Bogdan, J. J. Irwin, B. Bosnich, *Organometallics* **1989**, 8, 1450–1453; h) S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 2128–2135.
- 11 a) H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 620–621; b) H. Brunner, G. Agrifoglio, *Monatsh. Chem.* **1980**, 111, 275–287; c) H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 1137–1149; d) H. Brunner, M. Pröbster, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 61, 129–133; e) H. Brunner, B. Schönhammer, B. Schönhammer, C. Steinberger, *Chem. Ber.* **1983**, 116, 3529–3538; f) H. Brunner, A. F. M. Mokhlesur Rahman, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 710–724; g) H. Brunner, A. Knott, M. Kunz, E. Thalhammer, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 308, 55–62; h) H. Brunner, H. Leyerer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 369–376; i) H. Brunner, W. Leitner, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1231–1232.
- 12 a) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112; b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445–1446; c) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, 232–237; d) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10–11; e) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, 214, 119–124; f) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567–2568; g) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946–5952; h) K. E. Koenig, W. S. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 7561–7564; i) K. E. Koenig, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, W. C. Christopfel, H. D. Barnstorff, R. B. Friedman, W. S. Knowles, B. R. Stults, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1980**, 333, 16–22.
- 13 a) L. Horner, H. Büthe, H. Siegel, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 37, 4023–4026; b) L. Horner, H. Siegel, H. Büthe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, 7, 942–942; c) L. Horner, H. Siegel, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1971**, 751, 135–144; d) L. Horner, H. Ziegler, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1976**, 628–632; e) L. Horner, F. Schumacher, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1976**, 633–640; f) L. Horner, H. Ziegler, H. D. Ruprecht, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1979**, 341–359; g) R. Bonnaire, L. Horner, F. Schumacher, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 161, C41–C45.
- 14 R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40–73.
- 15 a) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, 16, 106–112; b) W. S. Knowles, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1238–1239; c) J. Zhang, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1113–1115; d) E. Balaraman, B. Gnanaprakasam, L. J. W. Shimon, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 16756–16758; e) R. H. Morris, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 1494–1502.

- 16 a) [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/2001/](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/), abgerufen am 28.12.2015, 16.25 Uhr; b) W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998–2007; c) R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008–2022.
- 17 „*From Asymmetric Synthesis*“, 2nd Edition, W. S. Knowles, eds M. Christmann und S. Bräse, **2008**, 332–336.
- 18 D. J. Ager, A. de Vries, J. G. de Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340–3380.
- 19 „*Asymmetric Hydrogenation and Transfer Hydrogenation of Ketones*“, B. Stefane, F. Pozgan, Chapter 2, eds Iyad Karame, ISBN 978-953-51-0785-9, CC BY 3.0 license. © The Author(s), **2012**.
- 20 a) Q.-A. Chen, Z.-S. Ye, Y. Duan, Y.-G. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 497–511; b) N. F. Bregeot, V. de la Fuente, S. Castillon, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 1346–1371.
- 21 a) X. Cui, K. Burgess, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3272–3296; b) A. Pfaltz, J. Blankenstein, R. Hilgraf, E. Hörmann, S. McIntyre, F. Menges, M. Schönleber, S. P. Smidt, B. Wüstenberg, N. Zimmermann, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 33–43.
- 22 a) S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 289–302; b) P. A. Dub, T. Ikariya, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1718–1741; c) J. R. Cabrero-Antonino, E. Alberico, H. J. Drexler, W. Baumann, K. Junge, H. Junge, M. Beller, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 47–54; d) A. Mukherjee, D. Srimani, S. Chakraborty, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 8888–8891; e) D. Srimani, A. Mukherjee, A. Goldberg, G. Leitius, Y. Diskin-Posner, L. J. W. Shimon, Y. B. David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 12357–12360.
- 23 a) P. G. Jessop, F. Joo, C. C. Tai, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2425–2442; b) E. Balaraman, C. Gunanathan, J. Zhang, L. Shimon, D. Milstein, *Nature* **2011**, *3*, 609–614.
- 24 a) S. Khumsubdee, K. Burgess, *ACS Catal.* **2013**, *3*, 237–249; b) A. Stolle, T. Gallert, C. Schmöger, B. Ondruschka, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 2112–2153; c) M. L. Clarke, *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 2418–2423.
- 25 a) R. M. Bullock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7360–7363; b) R. Langer, Y. D. Posner, G. Leitius, J. W. Shimon, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 9948–9952; c) R. Langer, G. Leitius, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2120–2124.
- 26 a) „*Recent Advances in Transition Metal-Catalysed Homogeneous Hydrogenation of Carbon Dioxide in Aqueous Media*“, W.-H. Wang, Y. Himeda, eds by Iyad Karame, Chapter 10, ISBN 978-953-51-0785-9, CC BY 3.0 license. © The Author(s), **2012**; b) C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 6254–6257.
- 27 W. H. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita, Yuichiro Himeda, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 1860–1866.
- 28 K. Nomura, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *130*, 1–28.
- 29 D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- 30 T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599–2660.
- 31 R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102.

- 32 a) R. Schmidt, H. Meerwein, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1925**, 444, 221–238; b) W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 138–143; c) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 37, 537–542.
- 33 Y. R. S. Laxmi, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611–612.
- 34 J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544–544.
- 35 S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201–2237.
- 36 a) R. L. Chowdhury, J. E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1063–1064; b) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, 74, 232–240; c) S. Gladiali, G. Chelucci, G. Chessa, G. Delogu, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 327, C15–C17; d) P. Kvintovics, B. R. James, B. Heil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1810–1811; e) S. Gladiali, L. Pinna, G. Delogu, S. De Martin, G. Zassinovich, G. Mestroni, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, 1, 635–648; f) R. Uson, L. A. Oro, R. Sario, M. A. Esteruelas, *J. Organomet. Chem.* **1981**, 214, 399–404.
- 37 J. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237–248.
- 38 V. Rautenstrauch, X. H. Cong, R. Churlaud, K. Abdur-Rashid, R. H. Morris, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4954–4967.
- 39 a) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 285–288; b) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931–7944; c) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1466–1478.
- 40 a) J. E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 105–111; b) A. Aranyos, G. Csajnyik, K. J. Szabo, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.*, **1999**, 351–352.
- 41 O. Pamies, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5052–5058.
- 42 a) Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 2167–2170; b) Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1887–1896.
- 43 a) A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2521–2522; b) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7562–7563; c) D. Milstein, *Top. Catal.* **2010**, 53, 915–923; d) J. Takehara, S. Hashiguchi, A. Fujii, S.-i. Inoue, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Commun.* **1996**, 223–224; e) J.-X. Gao, T. Ikariya, R. Noyori, *Organometallics* **1996**, 15, 1087–1089; f) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 285–288; g) S. Hashiguchi, A. Fujii, K.-J. Haack, K. Matsumura, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 288–290; h) K. Matsumura, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 8738–8739; i) K. Murata, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2186–2187; j) K. Murata, K. Okano, M. Miyagi, H. Iwane, R. Noyori, T. Ikariya, *Org. Lett.* **1999**, 1, 1119–1121; k) M. Yamakawa, I. Yamada, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2818–2821.
- 44 M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1759–1792.
- 45 a) G. Chelucci, S. Baldino, W. Baratta, *Coord. Chem. Rev.* **2015**, 300, 29–85; b) G. Chelucci, S. Baldino, W. Baratta, *Acc. Chem. Res.* **2015**, 48, 363–379; c) W. Baratta, E. Herdtweck, K. Siega, M. Toniutti, P. Rigo, *Organometallics* **2005**, 24, 1660–1669; d) W. Baratta, F. Benedetti, A. Del Zotto, L. Fanfoni, F. Felluga, S. Magnolia, E. Putignano, P.

- Rigo, *Organometallics* **2010**, *29*, 3563–3570; e) W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4041–4053.
- 46 a) Y. Shvo, D. Czarkie, Y. Rahamim, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7400–7402; b) B. L. Conley, M. K. Pennington-Boggio, E. Boz, E. Boz, T. J. Williams, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 2294–2312; c) N. Menashe, Y. Shvo, *Organometallics* **1991**, *10*, 3885–3891.
- 47 R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40–73.
- 48 S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236.
- 49 a) N. Arai, T. Ohkuma, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 284–289; b) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–151.
- 50 M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045–2061.
- 51 G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069.
- 52 T. Sperger, I. A. Sanhueza, I. Kalvet, F. Schoenebeck, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9532–9586.
- 53 D. B. Bagal, B. M. Bhanage, *Adv. Synth. Catal.* **2015**, *357*, 883–900.
- 54 P. Dupau, M.-L. Tran Do, S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 13004–13006.
- 55 G. Chelucci, S. Baldino, W. Baratta, *Acc. Chem. Res* **2015**, *48*, 363–379.
- 56 a) L. Castro, H. Li, J. B. Sortais, C. Darcel, *Green Chem.* **2015**, *17*, 2283–2303; b) K. Junge, K. Schröder, M. Beller, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4849–4859; c) S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3317–3321.
- 57 T. Ohkuma, M. Koizumi, K. Muniz, G. Hilt, C. Kabuto, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6508–6509.
- 58 Z.-R. Dong, Y.-Y. Li, J.-S. Chen, B.-Z. Li, Y. Xing, J.-X. Gao, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1043–1045.
- 59 Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, *25*, 4113–4117.
- 60 R. Corberan, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 1954–1958.
- 61 R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2008**, *27*, 3240–3247.
- 62 M. C. Carrion, F. Sepulveda, F. A. Jalon, B. R. Manzano, *Organometallics* **2009**, *28*, 3822–3833.
- 63 P. O. Lagaditis, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9662–9665.
- 64 G. Wienhöfer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875–12879.
- 65 A. G. Elliott, A. G. Green, P. L. Diaconescu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7852–7854.
- 66 M. Kumar, J. DePasquale, N. J. White, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics* **2013**, *32*, 2135–2144.
- 67 L. P. He, T. Chen, D. X. Xue, M. Eddaoudi, K.-W. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 202–206.

- 68 R. Langer, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7196–7209.
- 69 G. Zhang, S. K. Hanson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10151–10153.
- 70 A. Bartoszewicz, N. Ahlsten, B. Martin-Matute, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7274–7302.
- 71 C. Wang, B. Villa-Marcos, J. Xiao, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 9773–9785.
- 72 V. I. Tararov, A. Börner, *Synlett* **2005**, 203–211.
- 73 M. Hernandez-Juarez, J. Lopez-Serrano, P. Lara, J. P. Morales-Ceron, M. Vaquero, E. Alvarez, V. Salazar, A. Suarez, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7540–7555.
- 74 H. Guan, M. Iimura, M. P. Magee, J. R. Norton, G. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7805–7814.
- 75 T. Gross, A. M. Seayad, M. Ahmad, M. Beller, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 2055–2058.
- 76 a) J. Martins, Mac Redondo, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 2258–2264; b) M. Kuzma, J. Vaclavik, P. Novak, J. Prech, J. Januscak, J. Cerveny, J. Pechacek, P. Sot, B. Vilhanova, V. Matousek, I. I. Goncharova, M. Urbanovad, P. Kacer, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 5174–5182; c) A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; d) J. Vaclavik, M. Kuzma, J. Prrech, P. Kacer, *Organometallics* **2011**, *30*, 4822–4829; e) P. Sot, M. Kuzma, J. Vaclavik, J. Pechacek, J. Prech, J. Januscak, P. Kacer, *Organometallics* **2012**, *31*, 6496–6499; f) X.-Q. Guo, Y.-N. Wang, D. Wang, L.-H. Cai, Z.-X. Chen, X.-F. Hou, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14557–14567; g) E. Feghali, L. Barloy, J. T. Issenhuth, L. Karmazin-Brelot, C. Bailly, M. Pfeffer, *Organometallics* **2013**, *32*, 6186–6194; h) S. Gülcemal, A. G. Gökce, B. Cetinkaya, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10601–10609; i) A. L. Müller, T. Bleith, T. Roth, H. Wadepohl, L. H. Gade, *Organometallics* **2015**, *34*, 2326–2342; j) F. E. Fernandez, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2011**, *30*, 5793–5802; k) N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916–4917; l) J. Unsin, R. Hemmer, M. Reichhardt, H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 335–342; m) O. Pablo, D. Guijarro, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *31*, 7034–7038; n) M. Hernandez-Juarez, J. Lopez-Serrano, P. Lara, J. P. Morales-Ceron, M. Vaquero, E. Alvarez, V. Salazar, A. Suarez, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7540–7555.
- 77 G. D. Williams, R. A. Pike, C. E. Wade, M. Wills, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 4227–4230.
- 78 N. A. Strotman, C. A. Baxter, K. M. J. Brands, E. Cleator, S. W. Krska, R. A. Reamer, D. J. Wallace, T. J. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8362–8371.
- 79 <http://www.belsomra.com>, abgerufen am 16.12.2015, 8.00 Uhr.
- 80 S. Zhou, S. Fleischer, K. Junge, S. Das, D. Addis, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8121–8125.
- 81 a) A. A. Mikhailine, M. I. Maishan, R. H. Morris, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4638–4641; b) W. Zuo, A. J. Lough, Y. F. Li, R. H. Morris, *Science* **2013**, *342*, 1080–1083.
- 82 a) C. Wang, A. Pettman, J. Basca, J. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7548–7552; b) D. Talwar, N. P. Salguero, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 245–252.

- 83 a) D. Guijarro, O. Pablo, M. Yus, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5386–5388; b) D. Guijarro, O. Pablo, M. Yus, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5265–5270; c) O. Pablo, D. Guijarro, M. Yus, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7034–7038.
- 84 O. Pablo, D. Guijarro, G. Kovacs, A. Lledos, G. Ujaque, M. Yus, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1969–1983.
- 85 G. Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 980–982.
- 86 G. Venkatachalam, R. Ramesh, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 703–707.
- 87 D. Gnanamgari, A. Moores, E. Rajaseelan, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2007**, *26*, 1226–1230.
- 88 G. Zhang, B. L. Scott, S. K. Hanson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12102–12106.
- 89 S. Kuhl, R. Schneider, Y. Fort, *Organometallics* **2003**, *22*, 4184–4186.
- 90 T. D. Nixon, M. K. Whittlesey, J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 6652–6654.
- 91 X. Yang, L. Zhao, T. Fox, Z.-X. Wang, H. Berke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2058–2062.
- 92 A. Ros, A. Magriz, H. Dietrich, M. Ford, R. Fernandez, J. M. Lassaletta, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1917–1920.
- 93 M. Wu, T. Cheng, M. Ji, G. Liu, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 3708–3713.
- 94 R. Kadyrov, T. H. Riermeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5472–5474.
- 95 a) R. Leuckart, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2341–2344; b) O. Wallace, *J. Lieb. Ann. Chem.* **1893**, *272*, 99–122; c) P. L. DeBenneville, J. H. Macartney, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 3073–3075.
- 96 S. H. Kwak, S. A. Lee, K. I. Lee, *Tetrahedron: Asymmetry* **2010**, *21*, 800–804.
- 97 S. D. Boggs, J. D. Cobb, K. S. Gudmundsson, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 539–545.
- 98 J. Canivet, G. Süß-Fink, *Green Chem.* **2007**, *9*, 391–397.
- 99 S. Shirai, H. Nara, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Organometallics* **2009**, *28*, 802–809.
- 100 M. Zhang, H. Yang, Y. Zhang, C. Zhu, W. Li, Y. Cheng, H. Hu, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 6605–6607.
- 101 a) S. G. Ouellet, A. M. Walji, D. W. C. MacMillan, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1327–1339; b) R. I. Storer, D. E. Carrera, Y. Ni, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 84–86.
- 102 a) T. A. Rokob, A. Hamza, A. Stirling, I. Papai *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2029–2036; b) J. M. Farrell, Z. M. Heiden, D. W. Stephan, *Organometallics* **2011**, *30*, 4497–4500.
- 103 a) C. Zhu, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 4180–4183; b) T. B. Nguyen, H. Bousserouel, Q. Wang, F. Gueritte, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 4705–4707; c) J. G. de Vries, N. Mrcic, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 727–735; d) K. Saito, K. Horiguchi, Y. Shibata, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 7616–7620; e) K. Saito, H. Miyashita, T. Akiyama, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5312–5315.
- 104 E. R. Clark, M. J. Ingleson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11306–11309.

- 105 M. Dürrenberger, T. Heinisch, Y. M. Wilson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3026–3029.
- 106 E. H. Cordes, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 832–837.
- 107 a) G. Guillena, D. J. Ramon, M. Yus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2358–2364; b) G. Guillena, D. J. Ramon, M. Yus, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1611–1641.
- 108 R. V. Oppenauer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.* **1937**, *56*, 137–144.
- 109 a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 588–602; b) M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1533–1536; c) M. L. S. Almeida, P. Kocovsky, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 6587–6590.
- 110 a) R. Grigg, T. Mitchell, S. Sutthivaiyakit, N. Tongpeny, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 611–612; b) Y. Watanabe, Y. Tsuji, Y. Ohsugi, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 2667–2670; c) S.-I. Murahashi, K. Kondo, T. Hakata, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 229–232; d) A. Arcelli, Bui-The-Khai, G. Porzi, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *235*, 93–96.
- 111 C. Gunanathan, Y. Ben-David, D. Milstein, *Science* **2007**, *317*, 790–792.
- 112 „Compendium of Organic Synthetic Methods“, M. B. Smith, Vol. 9, ISBN: 978-0-471-14579-0, Wiley, New York, **2001**, 100–116.
- 113 F. E. Fernandez, M. C. Puerta, P. Valerga, *Organometallics* **2012**, *31*, 6868–6879.
- 114 a) M. Hamid, P. A. Slatford, J. M. J. Williams, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1555–1575; b) T. D. Nixon, M. K. Whittlesey, J. Williams, *Dalton Trans.* **2009**, 753–762; c) S. Bähn, S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, M. Beller, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1853–1864; d) Q. Yang, Q. Wang, Z. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305–2329; e) Q. Yang, Q. Wang, Z. Yu, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2305–2329.
- 115 K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, *5*, 1412–1427.
- 116 a) A. J. Blacker, M. M. Farah, M. I. Hall, S. P. Marsden, O. Saidi, J. M. J. Williams, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2039–2042; b) A. Porcheddu, M. G. Mura, L. De Luca, M. Pizzetti, M. Taddei, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6112–6115; c) A. J. A. Watson, A. C. Maxwell, J. M. J. Williams, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 240–243.
- 117 a) Y. Zhang, C.-S. Lim, D. S. B. Sim, H.-J. Pan, Y. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1399–1403; b) Z. Q. Rong, Y. Zhang, R. Chua, H. J. Pan, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4944–4947; c) X. H. Zhu, L. H. Cai, C. X. Wang, Y. N. Wang, X. Q. Guo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2014**, *393*, 134–141.
- 118 M. A. Esteruelas, N. Honczek, M. Olivan, E. Onate, M. Valencia, *Organometallics* **2011**, *30*, 2468–2471.
- 119 H. Yang, R. Mao, C. Luo, C. Lu, G. Cheng, *Tetrahedron* **2014**, *70*, 8829–8835.
- 120 a) D. Pinggen, C. Müller, D. Vogt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8130–8133; b) S. Imm, S. Bähn, L. Neubert, H. Neumann, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8126–8129.
- 121 S. Imm, S. Bähn, M. Zhang, L. Neubert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7599–7603.
- 122 D. Pinggen, M. Lutz, D. Vogt, *Organometallics* **2014**, *33*, 1623–1629.

- 123 R. Kawahara, K. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12790–12794.
- 124 a) F. Blau, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1888**, *21*, 1077–1078, b) F. Blau, *Monatsh. Chem.* **1889**, *10*, 375–388; c) J. S. Harrington, J. Van Houten, R. J. Watts, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 2179–2187; d) W. A. Wickramasinghe, P. H. Bird, N. Serpone, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284–1286.
- 125 A. C. Skapski, V. F. Sutcliffe, G. B. Young, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 609–611.
- 126 a) G. R. Newkome, W. E. Puckett, V. K. Gupta, G. E. Kiefer, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 451–489; b) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *79*, 287–321; c) M. I. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, *16*, 73–86; d) J. Dehand, M. Pfeffer, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *18*, 327–352; e) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2010**, *10*, 576–623; f) I. Omae, *Chem. Rev.* **1980**, *32*, 235–271.
- 127 a) V. Snieckus, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 879–933; b) J. Dupont, C. S. Consorti, J. Spencer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2527–2571; b) G. W. Parshall, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 139–144.
- 128 a) I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *42*, 245–257; b) E. C. Constable, *Polyhedron* **1984**, *3*, 1037–1057; c) A. D. Ryabov, *Synthesis* **1985**, 233–252; d) A. D. Ryabov, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 403–424; e) A. Hijazi, J.-P. Djukic, L. Allouche, A. de Cian, M. Pfeffer, X.-F. Le Goff, L. Ricard, *Organometallics* **2007**, *26*, 4180–4196; f) R. K. Rath, S. G. Valavi, K. Geetha, A. R. Chakravarty, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 232–236; g) I. Omae, *Chem. Rev.* **1979**, *28*, 97–115.
- 129 I. Omae, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 995–1023.
- 130 a) C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553–3590; b) T. Karlen, P. Dani, D. M. Grove, P. Steenwinkel, G. van Koten, *Organometallics* **1996**, *15*, 5687–5694; c) A. R. Garber, P. E. Garrou, G. E. Hartwell, M. J. Smas, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *86*, 219–227; d) S. Chen, Y. Li, J. Zhao, X. Li, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1198–1206; e) U. Maeder, A. Von Zelewsky, H. Stoeckli-Evans, *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 1320–1332; f) J. B. Sortais, N. Pannetier, A. Holuigue, L. Barloy, C. Sirlin, M. Pfeffer, N. Kyritsakas, *Organometallics* **2007**, *26*, 1856–1867; g) L. S. Jongbloed, B. de Bruin, J. Reek, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 7297–7305; h) M. K. Lau, K. M. Cheung, Q. F. Zhang, Y. Song, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2401–2410.
- 131 a) M. Nonoyama, C. Hayata, *Transition Met. Chem.* **1978**, *3*, 366–369; b) M. C. Tseng, J. L. Ke, C. C. Pai, S.-P. Wang, W. L. Huang, *Polyhedron* **2006**, *25*, 2160–2166; c) C. Ollagnier, S. D. Perera, C. M. Fitchett, *Dalton Trans.* **2008**, 283–290; d) S. Baksi, R. Acharyya, F. Basuli, S.-M. Peng, G.-H. Lee, M. Nethaji, S. Bhattacharya, *Organometallics* **2007**, *26*, 6596–6603; e) M. Nonoyama, *Polyhedron* **1985**, *4*, 765–768; f) R. Beck, S. Camadanli, U. Flörke, H.-F. Klein, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 2543–2559; g) D. M. Lyubov, G. K. Fukin, A. V. Cherkasov, A. S. Shavyrin, A. A. Trifonov, L. Luconi, C. Bianchini, A. Meli, G. Giambastiani, *Organometallics* **2009**, *28*, 1227–1232; h) F. F. Hung, W. P. To, J. J. Zhang, C. Ma, W. Y. Wong, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8604–8614.
- 132 I. Omae, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 2608–2632.
- 133 G. Choi, H. Tsurugi, K. Mashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13149–13161.
- 134 C.-G. Feng, M. Ye, K.-J. Xiao, S. Li, J.-Q. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9322–9325.



- 135 K. Muralirajan, K. Parthasarathy, C.-H. Cheng, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4262–4265.
- 136 a) W. Baratta, P. Da Ros, A. Del Zotto, A. Sechi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3584–3588; b) W. Baratta, J. Schütz, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5570–5575; c) W. Baratta, M. Ballico, S. Baldino, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 9148–9160; d) W. Baratta, M. Ballico, G. Esposito, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5588–5595; e) W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4041–4053; f) W. Baratta, M. Ballico, A. Del Zotto, E. Herdtweck, *Organometallics* **2009**, *28*, 4421–4430; g) W. Baratta, G. Chelucci, S. Magnolia, K. Siega, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 726–732; h) W. Baratta, K. Siega, P. Rigo, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 7479–7486; i) W. Baratta, G. Chelucci, S. Gladiali, K. Siega, M. Toniutti, M. Zanette, E. Zangrando, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6214–6219.
- 137 R. Maity, S. Hohloch, C. Y. Su, M. van der Meer, B. Sarkar, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 9952–9961.
- 138 B. Butschke, H. Schwarz, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 308–326.
- 139 a) S. Ghumaan, S. Kar, S. M. Mobin, B. Harish, V. G. Puranik, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2413–2423; b) T.-a. Koizumi, A. Takashi Tomon, K. Tanaka, *Organometallics* **2003**, *22*, 970–975.
- 140 K. J. H. Young, M. Yousufuddin, D. H. Ess, R. A. Periana, *Organometallics* **2009**, *28*, 3395–3406.
- 141 G. Minghetti, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, B. Soro, A. Zucca, *Organometallics* **2003**, *22*, 4770–4777.
- 142 L. Maidich, G. Dettori, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, J. P. Rourke, A. Zucca, *Organometallics* **2015**, *34*, 817–828.
- 143 G. Britovsek, R. A. Taylor, G. J. Sunley, D. J. Law, A. J. P. White, *Organometallics* **2006**, *25*, 2074–2079.
- 144 F. Cocco, M. A. Cinellu, G. Minghetti, A. Zucca, S. Stoccoro, L. Maiore, M. Manassero, *Organometallics* **2010**, *29*, 1064–1066.
- 145 B. Butschke, H. Schwarz, *Organometallics* **2010**, *29*, 6002–6011.
- 146 M. Tanaka, E. Miki, *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1755–1758.
- 147 a) B. Butschke, M. Schlangen, D. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11050–11060; b) A. Zucca, G. L. Petretto, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, M. Manassero, C. Manassero, G. Minghetti, *Organometallics* **2009**, *28*, 2150–2159; c) S.-B. Zhao, R.-Y. Wang, S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *11*, 3092–3093; d) A. Zucca, D. Cordeschi, L. Maidich, M. I. Pilo, E. Masolo, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, S. Galli, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 7717–7737; e) S. Stoccoro, L. Maidich, T. Ruiu, M. A. Cinellu, G. J. Clarkson, A. Zucca, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18001–18011.
- 148 a) K. J. H. Young, M. Yousufuddin, D. H. Ess, R. A. Periana, *Organometallics* **2009**, *28*, 3395–3406; b) W. A. Wickramasinghe, P. H. Bird, N. Serpon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1284–1286.
- 149 E. C. Constable, S. J. Dunne, D. G. F. Rees, C. X. Schmitt, *Chem. Commun.* **1996**, 1169–1170.

- 150 A. A. Danopoulos, S. Winston, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3090–3091.
- 151 A. Zucca, M. A. Cinellu, M. V. Pinna, S. Stoccoro, G. Minghetti, M. Manassero, M. Sansoni, *Organometallics* **2000**, *19*, 4295–4304.
- 152 a) Q. Wu, J. A. Lavigne, Y. Tao, M. D'lorio, S. Wang, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5248–5254; b) E. C. Constable, L. R. Sousa, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 125–139.
- 153 G. L. Petretto, A. Zucca, S. Stoccoro, M. A. Cinellu, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 256–259.
- 154 J. Kwak, Y. Ohk, Y. Jung, S. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 17778–17788.
- 155 S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4603–4609.
- 156 J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417*, 507–514.
- 157 a) P. J. Spellane, R. J. Watts, C. J. Curtis, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 4060–4062; b) G. Nord, A. C. Hazell, R. G. Hazell, O. Farver, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3429–3434; c) C. Moorlag, O. Clot, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Chem. Commun.* **2002**, 3028–3029; d) C. Moorlag, M. O. Wolf, C. Bohne, B. O. Patrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6382–6393; e) E. C. Constable, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 34–36.
- 158 L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 4305–4317.
- 159 a) Y. Sun, A. Hienzsch, J. Grasser, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 291–298; b) S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Shylesh, G. Dörr, A. Seifert, S. Ernst, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2012**, *3*, 395–400; c) D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3648–3654; d) S. P. Walg, A. D. Schmidt, M. Schmitz, S. Farsadpour, J. Lang, M. Niebergall, Y. Sun, P. Roesky, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 1317–1322; e) M. Busch, M. Cayir, M. Nieger, W. R. Thiel, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6108–6123; f) M. Cayir, L. Taghizadeh Goochany, A. Walli, M. Busch, Y. Sun, F. Meyer, S. Bräse, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2618–2624; g) C. Sarcher, S. Farsadpour, L. Taghizadeh Goochany, Y. Sun, W. R. Thiel, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2397–2405.
- 160 a) „Cobalt-, Eisen- und Rutheniumkomplexe neuartiger N,N,N-tridentater Liganden und deren Anwendungen in der Homogenen Katalyse“, D. Zabel, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2007**; b) „Pyrazolylpyridinoxobisperoxomolybdän(VI)-komplexe - Untersuchungen zum Einfluss von Substituenten am Pyrazolylpyridinliganden auf die Komplexeigenschaften“, A. Schubert, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2012**; c) „Fluoridkatalysierte N–C- und P–C-Kupplungen und immobilisierte phosphonsäurefunktionalisierte Triphenylphosphankomplexe für die heterogene Katalyse“, D. Dehe, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2007**; d) „New N,N,P-Ligands and Their Heterobimetallic Complexes“, M. Cayir, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2015**; e) „New N,N and N,N,N Ligands and Their Application in Catalytic Reactions“, L. Taghizadeh Ghoochany, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2012**; f) „Pyrimidine Functionalized

- Phosphine Ligands and Their Application in Catalysis“, S. Farsadpour, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2012**; g) „Synthese neuartiger Phosphinoazinliganden und kooperative Effekte ihrer Komplexe“, S. P. Walg, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- 161 a) G. Winkhaus, H. Singer, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *7*, 487–491; b) R. A. Zelonka, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *35*, C43–C46; c) R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3063–3072.
- 162 L. Mosti, G. Menozzi, P. Schenone, *J. Heterocycl. Chem.* **1983**, *20*, 649–654; b) F. Wang, A. W. Schwabacher, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 479–4782.
- 163 J. Stary, J. O. Liljenzin, *Pure Appl. Chem.* **1982**, *54*, 2557–2592.
- 164 E. Bejan, H. A. Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, 1012–1018.
- 165 a) R. Phillips, H. T. Clarke, *J. Am. Chem. Soc.* **1923**, *45*, 1755–1757; b) R. A. Bannard, A. A. Casselman, W. F. Cockburn, G. M. Brown, *Can. J. Chem.* **1958**, *36*, 1541–1549.
- 166 G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, M. Hoogenraad, b G. Verspui, R. A. Sheldon, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 497–505.
- 167 C. Bischof, J. Wahsner, J. Scholten, S. Trosien, M. Seitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14334–14335.
- 168 N. Zidar, Z. Jakopin, D. J. Madge, F. Chan, J. Tytgat, S. Peigneur, M. S. Dolenc, T. Tomasi, J. Ilas, L. P. Masic, D. Kikelj, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *74*, 23–30.
- 169 S. J. Nara, M. Jha, J. Brinkhorst, T. J. Zemanek, D. A. Pratt, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 9326–9333.
- 170 N. Shinyaku Co., Ltd. Patent: US5945426 A1, **1999**, „4-(4-Fluorophenyl)-2-hydroxy-6-methylpyrimidine“.
- 171 K. A. Ali, M. A. Elsayed, H.S. Abdalghfar, ©ARKAT-USA, Inc. ARKIVOC **2011** (ii) 103–114.
- 172 <https://scifinder.cas.org/scifinder/view/scifinder/scifinderExplore.jsf>, abgerufen am 28.02.2015, 15:45 Uhr.
- 173 R. Chenevert, A. Rodrigue, M. Pigeon-Gosselin, R. Savoie, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 853–861.
- 174 C. Zuccaccia, G. Bellachioma, G. Cardaci, A. Macchioni, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11020–11028.
- 175 a) N. A. Yakelis, R. G. Bergman, *Organometallics* **2005**, *24*, 3579–3581; b) W. Lin, L. Chen, P. Knochel, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2787–2797.
- 176 „*Inorganic Syntheses*“, 34th Edition, J. R. Shapley, ISBN: 978-0-471-64750-8, Wiley-Interscience, **2004**.
- 177 S.-S. Cheng, C.-G. Huang, Y.-J. Chen, J.-J. Yu, W.-J. Chen, S.-T. Chang, *Bioresour. Technol.* **2009**, *100*, 452–456.
- 178 a) M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson, A. K. Smith, *Inorg. Synth.* **1982**, *21*, 74–78 b) Y. Sun, M. L. Machala, F. N. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 283–287; c) J. Tönnemann, J. Risse, Z. Grote, R. Scopelliti, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**,

- 4558–4562; d) P. Dyson, Patent: WO 2002040494, **2001**, „Ruthenium-aryl-compounds in cancer therapy“.
- 179 A. Matsuoka, C. A. Sandoval, M. Uchiyama, R. Noyori, H. Naka, *Chem. Asian J.* **2015**, *10*, 112–115.
- 180 a) J. R. de Laeter, J. K. Böhlke, P. De Bievre, H. Hidaka, H. S. Peiser, K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **2003**, *75*, 683–800; b) K. J. R. Rosman, P. D. P. Taylor, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1593–1607.
- 181 V. K.-Y. Lo, Z. Guo, M. K.-W. Choi, W.-Y. Yu, J.-S. Huang, C.-M. Che, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7588–7591.
- 182 D. A. Tocher, R. O. Gould, J. P. Ennett, T. W. Matheson, L. Sawyer, V. K. Shah, M. A. Bennett, T. A. Stephenson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 1571–1581.
- 183 F. Pozgana, P. H. Dixneuf, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 1737–1743.
- 184 T. Koike, T. Ikariya, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 37–41.
- 185 a) W. Baratta, G. Chelucci, E. Herdtweck, S. Magnolia, K. Siega, P. Rigo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7651–7654; b) W. Baratta, K. Siega, P. Rigo, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1633–1636; c) W. Baratta, M. Bosco, G. Chelucci, A. Del Zotto, K. Siega, M. Toniutti, E. Zangrando, P. Rigo, *Organometallics* **2006**, *25*, 4611–4620.
- 186 J. Weismann, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16103–16112.
- 187 L. S. Jongbloed, B. de Bruin, J. Reek, M. Lutz, J. I. van der Vlugt, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, DOI: 10.1039/C5CY01505G.
- 188 J. Roithova, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 547–559.
- 189 A. Weissberg, S. Dagan, *Int. J. Mass Spectrom.* **2011**, *299*, 158–168.
- 190 L. Sleno, D. A. Volmer, *J. Mass Spectrom.* **2004**, *39*, 1091–1112.
- 191 „Structure and Reactivity of Isolated Mononuclear and Oligonuclear Metal Complexes“, F. Menges, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2013**.
- 192 I. A. Shkrob, T. W. Marin, J. L. Hatcher, A. R. Cook, T. Szreder, J. F. Wishart, *J. Phys. Chem. B.* **2013**, *117*, 14385–14399.
- 193 „Characterization of Mononuclear and Oligonuclear Transition Metal Complexes in Isolation“, M. Gaffga, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- 194 a) K. V. Barylyuk, K. Chingin, R. M. Balabin, R. Zenobi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 172–177; b) C. Collette, L. Drahos, K. Vekey, E. De Pauw, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1998**, *12*, 1673–1678; c) E.-L. Zins, C. Pepe, D. Schröder, *J. Mass. Spectrom.* **2010**, *45*, 1253–1260.
- 195 „Modern Physical Organic Chemistry“, E. V. Anslyn, D. A. Dougherty, ISBN: 978-1-891389-31-3, Verlag University Science Books, California, **2006**, S. 424ff.
- 196 a) „Modern Inorganic Chemistry“, W. L. Jolly, 2nd Edition, ISBN: 978-0071126519, Verlag McGraw-Hill, New York, **1991**; b) S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, Suppl.1.

- 197 Gaussian 03, Revision E.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2004).
- 198 a) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789; b) A. D. Becke, *Phys. Rev.* **1988**, *A38*, 3098–3100; c) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222; e) D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chem. Acc.* **1990**, *77*, 123–141.
- 199 a) J. B. Johnson, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 7681–7684; b) Y. Kuramochi, J. Itabashi, K. Fukaya, A. Enomoto, M. Yoshidaa, H. Ishida, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3063–3074.
- 200 I. Yamada, R. Noyori, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3425–3427.
- 201 W. Xu, G. Wu, W. Yao, H. Fan, J. Wu, P. Chen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13885–13892.
- 202 „Synthese und Charakterisierung neuer Pentamethylcyclopentadienyl-Komplexe des Cobalts“, J. P. Neu, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- 203 P. M. Maitlis, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 301–307.
- 204 a) C. White, A. Yates, P. M. Maitlis, D. M. Heinekey, *Inorg. Synth.* **1992**, *29*, 228–234; b) Y. Du, T. K. Hyster, T. Rovis, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12074–12076; c) K. Fujita, Y. Takahashi, M. Owaki, K. Yamamoto, R. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2785–2788; d) H. Vazquez-Villa, S. Reber, M. A. Ariger, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8979–8981; e) N. A. Owston, A. J. Parker, J. M. J. Williams, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 73–75; f) R. G. Ball, W. A. G. Graham, D. M. Heinekey, J. K. Hoyano, A. D. McMaster, B. M. Mattson, S. T. Michel, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2023–2025.
- 205 U. Koelle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 743–752.
- 206 G. Voss, W. Schramm, *Helvetica Chimica Acta* **2000**, *83*, 2885–2892.

## 7 Anhang

### 7.1 Röntgenstrukturparameter

**Definitions:**

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

Kristallstrukturdaten von Verbindung **6**:

Empirical formula	C <sub>7</sub> H <sub>23</sub> N <sub>7</sub> O <sub>5</sub> S	
Formula weight	317.38	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 7.0422(1) Å	a = 90°.
	b = 12.3204(2) Å	b = 96.036(2)°.
	c = 17.5205(3) Å	g = 90°.
Volume	1511.70(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.395 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	2.208 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	680	
Crystal colour and habit	Colorless block	
Crystal size	0.21 x 0.18 x 0.15 mm <sup>3</sup>	

Theta range for data collection	4.40 to 62.73°.
Index ranges	-7≤h≤8, -12≤k≤14, -19≤l≤20
Reflections collected	9766
Independent reflections	2420 [R(int) = 0.0223]
Completeness to theta = 62.73°	99.4%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.75000
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	2420 / 2 / 189
Goodness-of-fit on F2	1.071
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0758
R indices (all data)	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0773
Extinction coefficient	0.0045(3)
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.385 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

The hydrogen atoms H5C and H5D, which are bound to the oxygen atom O5, 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*) values of the corresponding oxygen atom O5. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

**Kristallstrukturdaten von Verbindung 10:**

Empirical formula	C <sub>12</sub> H <sub>44</sub> N <sub>8</sub> O <sub>12</sub> S <sub>2</sub>	
Formula weight	556.67	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 15.1443(2) Å	a = 90°.
	b = 12.8449(1) Å	b = 118.854(2)°.

	$c = 15.3597(2) \text{ \AA}$	$g = 90^\circ$ .
Volume	2616.94(7) $\text{\AA}^3$	
Z	4	
Density (calculated)	1.413 $\text{Mg/m}^3$	
Absorption coefficient	2.458 $\text{mm}^{-1}$	
F(000)	1200	
Crystal colour and habit	Colorless needle	
Crystal size	0.49 x 0.17 x 0.13 $\text{mm}^3$	
Theta range for data collection	3.33 to 62.63°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 16, -14 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	18330	
Independent reflections	4179 [R(int) = 0.0285]	
Completeness to theta = 62.63°	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.59303	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2	
Data / restraints / parameters	4179 / 18 / 367	
Goodness-of-fit on F2	1.115	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0865	
R indices (all data)	R1 = 0.0325, wR2 = 0.0875	
Largest diff. peak and hole	0.248 and -0.521 $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	

**Notes on the refinement:**

The hydrogen atoms which are bound to the nitrogen and oxygen atoms, 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  $U(eq)$  values of corresponding nitrogen or oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung **L4**:

Empirical formula  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4$



---

Formula weight	186.22	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 6.2754(5) Å	a = 80.545(7)°.
	b = 7.4601(6) Å	b = 76.980(7)°.
	c = 10.0413(8) Å	g = 89.452(7)°.
Volume	451.59(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.369 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.708 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	196	
Crystal colour and habit	Colorless block	
Crystal size	0.418 x 0.385 x 0.370 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	4.584 to 62.790°.	
Index ranges	-7≤h≤6, -8≤k≤6, -11≤l≤9	
Reflections collected	2504	
Independent reflections	1414 [R(int) = 0.0127]	
Completeness to theta = 62.790°	97.1%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72250	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	1414 / 0 / 132	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.100	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0486, wR2 = 0.1311	
R indices (all data)	R1 = 0.0522, wR2 = 0.1368	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.239 and -0.223 e·Å <sup>-3</sup>	

**Notes on the refinement:**

The hydrogen atom H4N, which is bound to the nitrogen atom N4, was located in the difference Fourier synthesis, and was then refined freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung **L6**:

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>5</sub> O	
Formula weight	360.28	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 7.6856(4) Å	a = 92.276(6)°.
	b = 8.5661(7) Å	b = 96.113(5)°.
	c = 14.2721(9) Å	g = 109.776(6)°.
Volume	876.28(10) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.365 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	3.426 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	380	
Crystal colour and habit	Colorless plate	
Crystal size	0.53 x 0.24 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	5.51 to 62.60°.	
Index ranges	-5≤h≤8, -9≤k≤9, -16≤l≤16	
Reflections collected	5103	
Independent reflections	2756 [R(int) = 0.0292]	
Completeness to theta = 62.60°	98.6%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.69747	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	2756 / 2 / 217	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.054	

Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0373, wR2 = 0.1035
R indices (all data)	R1 = 0.0408, wR2 = 0.1074
Largest diff. peak and hole	0.240 and -0.345 e $\cdot\text{\AA}^{-3}$

**Notes on the refinement:**

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atom O1, 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 O1. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(Cl)L2]PF<sub>6</sub>·CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:

Empirical formula	C <sub>20</sub> H <sub>23</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>6</sub> N <sub>3</sub> PRu	
Formula weight	657.80	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 10.5373(1) Å	a = 90°.
	b = 15.1982(2) Å	b = 90°.
	c = 15.4358(1) Å	g = 90°.
Volume	2472.01(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.767 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	9.291 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1312	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.33 x 0.06 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	4.08 to 62.66°.	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	17012	
Independent reflections	3954 [R(int) = 0.0280]	

Completeness to theta = 62.66°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.43591
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	3954 / 0 / 310
Goodness-of-fit on F2	1.117
Final R indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0582
R indices (all data)	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0583
Absolute structure parameter	-0.013(10)
Largest diff. peak and hole	0.466 and -0.478 e $\cdot$ Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> BClF <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Ru	
Formula weight	557.79	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 9.4578(1) Å	a = 90°.
	b = 10.5033(1) Å	b = 98.255(1)°.
	c = 23.2740(3) Å	g = 90°.
Volume	2288.04(4) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.619 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	7.058 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1128	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.22 x 0.14 x 0.10 mm <sup>3</sup>	

Theta range for data collection	3.84 to 62.65°.
Index ranges	-5≤h≤10, -12≤k≤11, -26≤l≤26
Reflections collected	16033
Independent reflections	3649 [R(int) = 0.0229]
Completeness to theta = 62.65°	99.8%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.48154
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	3649 / 0 / 294
Goodness-of-fit on F2	1.154
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0691
R indices (all data)	R1 = 0.0280, wR2 = 0.0696
Largest diff. peak and hole	0.965 and -0.575 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(Cl)L11]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> BCl <sub>2</sub> F <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Ru	
Formula weight	549.16	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 14.6441(6) Å	a = 90°.
	b = 8.1867(3) Å	b = 106.223(4)°.
	c = 17.8669(7) Å	g = 90°.
Volume	2056.71(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.774 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.069 mm <sup>-1</sup>	

F(000)	1096
Crystal colour and habit	Orange plate
Crystal size	0.303 x 0.277 x 0.058 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.879 to 32.494°.
Index ranges	-21≤h≤21, -12≤k≤11, -25≤l≤25
Reflections collected	25570
Independent reflections	6919 [R(int) = 0.0808]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalent
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.60742
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6919 / 0 / 274
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.215
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0779, wR2 = 0.1972
R indices (all data)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.2059
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	3.350 and -2.369 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(Cl)L12]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>20</sub> BBrClF <sub>4</sub> N <sub>3</sub> Ru	
Formula weight	593.62	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /c	
Unit cell dimensions	a = 14.7253(3) Å	a = 90°.
	b = 8.2544(2) Å	b = 106.206(2)°.
	c = 17.9034(4) Å	g = 90°.

Volume	2089.66(8) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.887 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	2.837 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1168
Crystal colour and habit	Red plate
Crystal size	0.520 x 0.234 x 0.191 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.737 to 32.446°.
Index ranges	-19≤h≤22, -12≤k≤11, -21≤l≤26
Reflections collected	13618
Independent reflections	6866 [R(int) = 0.0228]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81867
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6866 / 0 / 274
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.060
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0673, wR2 = 0.2126
R indices (all data)	R1 = 0.0751, wR2 = 0.2212
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	6.182 and -3.466 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(CI)L5]BArF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>53</sub> H <sub>38</sub> BClF <sub>24</sub> N <sub>4</sub> Ru
Formula weight	1334.20
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å

---

Crystal system	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$
Unit cell dimensions	$a = 9.9035(3) \text{ \AA}$ $a = 106.194(3)^\circ$ . $b = 15.6422(6) \text{ \AA}$ $b = 100.902(2)^\circ$ . $c = 18.2584(5) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.842(3)^\circ$ .
Volume	$2638.84(15) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	$1.679 \text{ Mg/m}^3$
Absorption coefficient	$4.033 \text{ mm}^{-1}$
F(000)	1332
Crystal colour and habit	Orange prism
Crystal size	$0.31 \times 0.19 \times 0.11 \text{ mm}^3$
Theta range for data collection	$2.97$ to $62.68^\circ$ .
Index ranges	$-8 \leq h \leq 11$ , $-17 \leq k \leq 17$ , $-20 \leq l \leq 21$
Reflections collected	19540
Independent reflections	8395 [R(int) = 0.0209]
Completeness to theta = $62.68^\circ$	99.3%
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81493
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	8395 / 273 / 846
Goodness-of-fit on F2	1.036
Final R indices [I > 2sigma(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0697
R indices (all data)	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0705
Largest diff. peak and hole	$0.425$ and $-0.510 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [BenzolRu(Cl)L5]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula                      C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>BClF<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Ru



---

Formula weight	501.68
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /n
Unit cell dimensions	a = 6.6729(3) Å      a = 90°. b = 15.3566(7) Å      b = 99.724(5)°. c = 18.1079(10) Å      g = 90°.
Volume	1828.91(16) Å <sup>3</sup>
Z	4
Density (calculated)	1.822 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	8.750 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1000
Crystal colour and habit	Red plate
Crystal size	0.516 x 0.234 x 0.036 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	3.797 to 62.837°.
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -17 ≤ k ≤ 17, -15 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	19585
Independent reflections	2937 [R(int) = 0.0828]
Completeness to theta = 62.837°	99.4%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.775 and 0.155
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2937 / 0 / 255
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.262
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0994, wR2 = 0.2741
R indices (all data)	R1 = 0.1006, wR2 = 0.2746
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.540 and -1.927 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [CymolRu(Br)L5]BPh<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>45</sub> H <sub>46</sub> BBrN <sub>4</sub> Ru	
Formula weight	834.65	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 13.0970(1) Å	a = 90°.
	b = 11.9512(1) Å	b = 96.220(1)°.
	c = 25.7296(2) Å	g = 90°.
Volume	4003.61(6) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.385 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	4.607 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1712	
Crystal colour and habit	Orange plate	
Crystal size	0.12 x 0.12 x 0.03 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	3.46 to 62.69°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -13 ≤ k ≤ 10, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	29566	
Independent reflections	6409 [R(int) = 0.0271]	
Completeness to theta = 62.69°	99.8%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.59031	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	6409 / 0 / 474	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.047	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.1223	
R indices (all data)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.1241	
Largest diff. peak and hole	0.727 and -1.852 e·Å <sup>-3</sup>	

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung **34b**:

Empirical formula	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	
Formula weight	243.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pca2 <sub>1</sub>	
Unit cell dimensions	a = 18.3456(2) Å	a = 90°.
	b = 7.4186(1) Å	b = 90°.
	c = 18.5181(2) Å	g = 90°.
Volume	2520.29(5) Å <sup>3</sup>	
Z	8	
Density (calculated)	1.282 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	0.679 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1040	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.478 x 0.465 x 0.439 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	4.821 to 62.653°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 21, -8 ≤ k ≤ 8, -21 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	17063	
Independent reflections	3003 [R(int) = 0.0234]	
Completeness to theta = 62.653°	99.4%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87720	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	3003 / 1 / 338	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.039	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0441, wR2 = 0.1168	

R indices (all data)	R1 = 0.0445, wR2 = 0.1175
Absolute structure parameter	0.7(4)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.550 and -0.192 e <sup>-</sup> Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

The crystal structure was refined as a racemic twin. The hydrogen atoms H1N and H2N, which are bound to N1 and N2, respectively, were located in the difference Fourier synthesis, and then were allowed to be refined freely. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [Cp\*Ir(Cl)L2]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> BClF <sub>4</sub> IrN <sub>3</sub>	
Formula weight	606.85	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 8.5377(2) Å	a = 90°.
	b = 21.2436(4) Å	b = 94.301(2)°.
	c = 11.3841(2) Å	g = 90°.
Volume	2058.94(7) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.958 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.660 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1168	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.294 x 0.261 x 0.178 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.881 to 32.432°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -31 ≤ k ≤ 27, -17 ≤ l ≤ 17	

Reflections collected	24366
Independent reflections	6909 [R(int) = 0.0330]
Completeness to theta = 25.242°	99.9%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.415 and 0.223
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Data / restraints / parameters	6909 / 0 / 267
Goodness-of-fit on F2	1.139
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0664
R indices (all data)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0692
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	2.493 and -1.448 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [Cp\*Ir(Cl)L3]BF<sub>4</sub>:

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> BClF <sub>4</sub> IrN <sub>4</sub>	
Formula weight	621.87	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 <sub>1</sub> /n	
Unit cell dimensions	a = 8.8142(1) Å	a = 90°.
	b = 15.6347(2) Å	b = 90.195(1)°.
	c = 15.1228(2) Å	g = 90°.
Volume	2084.02(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Density (calculated)	1.982 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	6.584 mm <sup>-1</sup>	

---

F(000)	1200
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.364 x 0.305 x 0.224 mm <sup>3</sup>
Theta range for data collection	2.933 to 32.432°.
Index ranges	-12≤h≤12, -17≤k≤23, -22≤l≤22
Reflections collected	21720
Independent reflections	6873 [R(int) = 0.0243]
Completeness to theta = 25.242°	99.8%
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.330 and 0.168
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	6873 / 2 / 282
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.124
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0229, wR2 = 0.0453
R indices (all data)	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0466
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.716 and -0.914 e·Å <sup>-3</sup>

**Notes on the refinement:**

The hydrogen atoms H4A and H4B, which are bound to the nitrogen atom N4, 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 N4. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

**Kristallstrukturdaten von Verbindung [Cp\*Ir(Cl)L5\*]:**

Empirical formula	C <sub>21</sub> H <sub>27</sub> Cl <sub>2</sub> IrN <sub>4</sub>
Formula weight	598.57
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$

Unit cell dimensions	a = 8.1530(5) Å	a = 78.653(6)°.
	b = 11.1982(10) Å	b = 84.574(5)°.
	c = 14.3416(8) Å	g = 83.732(6)°.
Volume	1272.51(16) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.562 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	12.177 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	584	
Crystal colour and habit	Orange prism	
Crystal size	0.38 x 0.19 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	4.04 to 62.43°.	
Index ranges	-5 ≤ h ≤ 9, -12 ≤ k ≤ 12, -15 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	7450	
Independent reflections	4018 [R(int) = 0.0360]	
Completeness to theta = 62.43°	99.1%	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.27893	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	4018 / 0 / 260	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.106	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0560, wR2 = 0.1504	
R indices (all data)	R1 = 0.0574, wR2 = 0.1516	
Largest diff. peak and hole	4.494 and -1.563 e·Å <sup>-3</sup>	

**Notes on the refinement:**

The quality of the measured crystal was very limited! Because of the existence of severely disordered and /or partially occupied CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model. But the hydrogen atom which is bound to the nitrogen atom N3, could be clearly found in the difference Fourier synthesis.

Kristallstrukturdaten von Verbindung [Cp\*Rh(Cl)L3]PF<sub>6</sub>:

Empirical formula	C <sub>19</sub> H <sub>23</sub> ClF <sub>6</sub> N <sub>4</sub> PRh	
Formula weight	590.74	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 8.2257(3) Å	a = 102.000(3)°.
	b = 11.4475(4) Å	b = 93.609(3)°.
	c = 12.6623(4) Å	g = 105.079(3)°.
Volume	1117.44(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Density (calculated)	1.756 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorption coefficient	1.020 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	592	
Crystal size	0.4 x 0.27 x 0.16 mm <sup>3</sup>	
Theta range for data collection	2.208 to 32.329°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 12, -17 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	12798	
Independent reflections	7228 [R(int) = 0.0204]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0%	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.749 and 0.561	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Data / restraints / parameters	7228 / 0 / 302	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0760	
R indices (all data)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0784	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.548 and -0.690 e·Å <sup>-3</sup>	



## 7.2 Energien der DFT-Rechnungen

[CymolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>

Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.95882298 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -0.0010 -0.0006 0.0001 4.6009 6.6557 10.3976

Low frequencies --- 23.6729 35.5156 53.9593

Zero-point correction= 0.438177 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.465181

Thermal correction to Enthalpy= 0.466126

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.382016

Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.520646

Sum of electronic and Thermal Energies= -1144.493642

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1144.492697

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1144.576807

Geometrie AB

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.91907923 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -49.0548 -4.4674 -0.0007 -0.0003 0.0004 4.2318

Low frequencies --- 6.8039 24.6862 31.5721

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.436168 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.463576

Thermal correction to Enthalpy= 0.464521

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.376900

Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.482911

Sum of electronic and Thermal Energies= -1144.455503

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1144.454559

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1144.542179

## Geometrie B

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.93799663 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -12.9379 -5.4014 -0.0006 -0.0003 0.0008 5.6885  
Low frequencies --- 12.8199 27.4009 43.3968  
Zero-point correction= 0.436762 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.464532  
Thermal correction to Enthalpy= 0.465476  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.377548  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.501234  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1144.473465  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1144.472521  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1144.560449

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.88856336 A.U. after 1 cycles  
Low frequencies --- -232.6530 -9.2193 -6.9419 -0.0002 0.0002 0.0006  
Low frequencies --- 2.6888 25.4208 28.6332  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.430720 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.458767  
Thermal correction to Enthalpy= 0.459712  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.371305  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1144.457844  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1144.429796  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1144.428852  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1144.517258

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.88881904 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -8.6949 -4.9322 -0.0007 0.0006 0.0008 5.4484  
Low frequencies --- 26.1213 28.7240 46.2384  
Zero-point correction= 0.431491 (Hartree/Particle)

---

Thermal correction to Energy=	0.460178
Thermal correction to Enthalpy=	0.461122
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.371431
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1144.457328
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1144.428641
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1144.427697
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1144.517388

## Geometrie CD

SCF Done: E(RB3LYP) = -1144.88487867 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -43.5922 -7.8538 -3.2520 -0.0007 -0.0005 0.0009  
Low frequencies --- 3.8128 17.3667 22.7680  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction=	0.430416 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.459196
Thermal correction to Enthalpy=	0.460140
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.368023
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1144.454463
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1144.425683
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1144.424739
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1144.516856

## Geometrie D

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -1129.06138969 A.U. after 1 cycles  
Low frequencies --- -0.0004 -0.0002 0.0005 3.3181 7.6402

Zero-point correction=	0.425996 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.451775
Thermal correction to Enthalpy=	0.452720
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.368457
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1128.635393
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1128.609614

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1128.608670  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1128.692933

Berechnung von HCl

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -460.795694055 A.U. after 1 cycles  
Low frequencies --- -0.0047 -0.0047 -0.0047 78.8246 78.8246  
Zero-point correction= 0.006675 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.009036  
Thermal correction to Enthalpy= 0.009980

Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.011218  
Sum of electronic and zero-point Energies= -460.789019  
Sum of electronic and Thermal Energies= -460.786658  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -460.785714  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -460.806912

**[CymolRu(Br)L5]<sup>+</sup>**

Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.33785238 A.U. after 1 cycles  
Low frequencies --- -19.0110 -6.0778 -0.0005 -0.0004 0.0007 6.3583  
Low frequencies --- 15.4846 30.6829 52.8098  
Zero-point correction= 0.437531 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.464907  
Thermal correction to Enthalpy= 0.465851  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.379378  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.900322  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.872946  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.872001  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.958474

## Geometrie AB

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.30043310 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -44.2303 -7.3557 -1.4982 0.0007 0.0008 0.0010

Low frequencies --- 6.5793 22.6933 24.1536

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.435767 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.463430

Thermal correction to Enthalpy= 0.464374

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.375287

Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.864666

Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.837003

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.836059

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.925146

## Geometrie B:

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.31806465 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -11.4245 -0.0004 0.0003 0.0010 5.7887 8.3868

Low frequencies --- 21.5901 29.4447 45.6293

Zero-point correction= 0.436581 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.464452

Thermal correction to Enthalpy= 0.465396

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.377532

Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.881483

Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.853612

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.852668

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.940532

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.27002813 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -346.5041 -3.2413 -0.0007 -0.0002 0.0007 1.9781

Low frequencies --- 7.7641 25.5588 29.1981

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

---

Zero-point correction= 0.429971 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.458118  
Thermal correction to Enthalpy= 0.459062  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.369874  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.840057  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.811910  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.810966  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.900154

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.27126345 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -6.0428 -0.0007 -0.0004 0.0004 3.9606 10.0502  
Low frequencies --- 24.0025 29.1646 43.4268  
Zero-point correction= 0.431090 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.459818  
Thermal correction to Enthalpy= 0.460762  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.370557  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.840174  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.811446  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.810502  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.900707

## Geometrie CD

SCF Done: E(RB3LYP) = -1143.26697196 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -9.3244 -0.0004 0.0002 0.0004 6.2433 7.9523  
Low frequencies --- 9.4541 14.0304 19.6278  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.430025 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.458865  
Thermal correction to Enthalpy= 0.459810  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.366754  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1142.836947

---

Sum of electronic and Thermal Energies= -1142.808107  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1142.807162  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1142.900218

Berechnung von HBr

SCF Done: E(RB3LYP) = -229.134080468 A.U. after 12 cycles  
Low frequencies --- -14.0084 -7.9973 -6.1162 0.0011 0.0012 0.0013  
Low frequencies --- 49.1493 423.8356 549.7099  
Zero-point correction= 0.061642 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.066249  
Thermal correction to Enthalpy= 0.067194  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.034129  
Sum of electronic and zero-point Energies= -229.092575  
Sum of electronic and Thermal Energies= -229.087967  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -229.087023  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -229.120088

**[CymolRu(I)L5]<sup>+</sup>**

Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.37408643 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -3.0544 -0.0010 -0.0008 0.0003 8.2174 13.3762  
Low frequencies --- 32.6336 33.9250 52.3255  
Zero-point correction= 0.437477 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.464920  
Thermal correction to Enthalpy= 0.465864  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.380000  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1140.936609  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1140.909167  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1140.908222  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1140.994087

## Geometrie AB

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.33867385 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -34.1879 -1.0060 -0.0006 0.0006 0.0007 7.2452

Low frequencies --- 9.2770 19.2149 25.3113

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.435598 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.463323

Thermal correction to Enthalpy= 0.464267

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.374919

Sum of electronic and zero-point Energies= -1140.903076

Sum of electronic and Thermal Energies= -1140.875351

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1140.874406

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1140.963754

## Geometrie B

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.35467463 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -9.6622 -5.7341 -0.0011 -0.0002 0.0005 7.7665

Low frequencies --- 15.2774 25.4241 41.4802

Zero-point correction= 0.435924 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.464077

Thermal correction to Enthalpy= 0.465021

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.375577

Sum of electronic and zero-point Energies= -1140.918751

Sum of electronic and Thermal Energies= -1140.890598

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1140.889653

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1140.979097

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.30644842 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -495.2330 -5.6165 -0.0006 -0.0006 0.0001 7.1727

Low frequencies --- 9.0980 28.6757 29.9875

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*



---

Zero-point correction=	0.429285 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.457482
Thermal correction to Enthalpy=	0.458426
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.368829
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1140.877164
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1140.848966
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1140.848022
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1140.937619

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.31037397 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -5.7082 -0.0002 0.0002 0.0004 5.9970 9.4613

Low frequencies --- 27.6726 29.1580 40.6776

Zero-point correction=	0.430441 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.459321
Thermal correction to Enthalpy=	0.460266
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.369164
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1140.879933
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1140.851053
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1140.850108
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1140.941210

## Geometrie CD

SCF Done: E(RB3LYP) = -1141.30360497 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -16.5154 -9.8017 -4.9008 -0.0004 0.0004 0.0006

Low frequencies --- 5.9386 10.5016 13.6773

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction=	0.429251 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.458166
Thermal correction to Enthalpy=	0.459110
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.364244
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1140.874354

---

Sum of electronic and Thermal Energies= -1140.845439  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1140.844495  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1140.939361

## Berechnung von HI

SCF Done: E(RB3LYP) = -11.9387810667 A.U. after 8 cycles  
Low frequencies --- 0.0000 0.0000 0.0000 30.8530 30.8530 2218.3492  
Zero-point correction= 0.005054 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.007414  
Thermal correction to Enthalpy= 0.008359  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.015105  
Sum of electronic and zero-point Energies= -12.004940  
Sum of electronic and Thermal Energies= -12.002579  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -12.001635  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -12.025099

**[CymolRu(OTf)L5]<sup>+</sup>**

## Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1703.36824639 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -8.6164 -6.5291 -0.0101 -0.0072 -0.0071 3.9657  
Low frequencies --- 13.1309 24.2630 28.323  
Zero-point correction= 0.462375 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.496946  
Thermal correction to Enthalpy= 0.497891  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.395197  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1702.905871  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1702.871300  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1702.870356  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1702.973050

## Geometrie AB

SCF Done: E(RB3LYP) = -1703.32180910 A.U. after 4 cycles

Low frequencies --- -42.1144 -5.3528 -0.0098 -0.0064 -0.0059 7.0290

Low frequencies --- 8.2379 20.2481 22.7096

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.460309 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.495238

Thermal correction to Enthalpy= 0.496182

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.391070

Sum of electronic and zero-point Energies= -1702.861500

Sum of electronic and Thermal Energies= -1702.826571

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1702.825627

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1702.930739

## Geometrie B

SCF Done: E(RB3LYP) = -1703.34566760 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -3.9661 -0.0080 -0.0060 -0.0042 6.7272 8.3745

Low frequencies --- 18.2768 25.6691 27.8090

Zero-point correction= 0.461265 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.496443

Thermal correction to Enthalpy= 0.497387

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.392640

Sum of electronic and zero-point Energies= -1702.884402

Sum of electronic and Thermal Energies= -1702.849225

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1702.848280

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1702.953028

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1703.32443646 A.U. after 6 cycles

Low frequencies --- -1183.1012 -5.9885 -4.0203 -0.0082 -0.0047 -0.0037

Low frequencies --- 7.4947 18.0443 20.9435

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

---

Zero-point correction=	0.454853 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.489906
Thermal correction to Enthalpy=	0.490850
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.384955
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1702.869583
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1702.834531
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1702.833587
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1702.939482

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1703.33684041 A.U. after 3 cycles

Low frequencies --- -8.4486 -0.0069 -0.0051 -0.0036 5.8933 6.3664

Low frequencies --- 14.3074 21.8953 24.4784

Zero-point correction=	0.459029 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.495188
Thermal correction to Enthalpy=	0.496133
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.387774
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1702.877811
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1702.841652
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1702.840708
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1702.949067

## Geometrie CD nicht gefunden

## Berechnung von HOTf

SCF Done: E(RB3LYP) = -573.907610507 A.U. after 13 cycles

Low frequencies --- -8.3237 -6.1560 -0.0007 -0.0006 0.0002 6.7350

Low frequencies --- 36.3254 135.5032 145.7566

Zero-point correction=	0.034570 (Hartree/Particle)
Thermal correction to Energy=	0.043385
Thermal correction to Enthalpy=	0.044329
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.000034

---

Sum of electronic and zero-point Energies=	-573.977743
Sum of electronic and Thermal Energies=	-573.968929
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-573.967984
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-574.012280

**[CymolRu(OAc)L5]<sup>+</sup>**

## Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.48360022 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -6.2729 -0.0011 -0.0008 -0.0005 5.0434 9.9298  
Low frequencies --- 16.2038 41.1252 45.1216  
Zero-point correction= 0.488232 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.518775  
Thermal correction to Enthalpy= 0.519720  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.426897  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.995368  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.964825  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.963881  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.056704

## Geometrie B1

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.47708184 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -8.2425 -6.4522 -0.0005 0.0003 0.0005 7.7603  
Low frequencies --- 16.2713 18.8094 23.2267  
Zero-point correction= 0.487233 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.518486  
Thermal correction to Enthalpy= 0.519430  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.422505  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.989849  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.958596  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.957652

---

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.054577

## Geometrie B

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.46388411 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -3.8252 0.0005 0.0010 0.0011 7.8024 11.6400

Low frequencies --- 23.2866 25.2702 33.4722

Zero-point correction= 0.486561 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.517670

Thermal correction to Enthalpy= 0.518614

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.423157

Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.977323

Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.946215

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.945270

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.040727

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.45822609 A.U. after 1 cycles

Low frequencies --- -974.8469 -8.6840 -5.5476 0.0003 0.0006 0.0009

Low frequencies --- 7.4557 28.3435 29.2975

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.481919 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.512577

Thermal correction to Enthalpy= 0.513521

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.419909

Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.976307

Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.945650

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.944705

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.038317

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.47427192 A.U. after 2 cycles

Low frequencies --- -5.0096 -0.0012 -0.0008 -0.0002 7.5414 12.1868

---

Low frequencies --- 26.8614 28.9983 40.3998  
Zero-point correction= 0.487272 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.518514  
Thermal correction to Enthalpy= 0.519459  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.423797  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.987000  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.955758  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.954813  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.050475

## Geometrie CD

SCF Done: E(RB3LYP) = -1358.45329247 A.U. after 2 cycles  
Low frequencies --- -25.5721 -5.8182 -1.3820 -0.0007 -0.0004 -0.0003  
Low frequencies --- 5.3472 13.9799 17.4900  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.485902 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.517569  
Thermal correction to Enthalpy= 0.518514  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.417673  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1357.967391  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1357.935723  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1357.934779  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1358.035619

## Berechnung HOAc

SCF Done: E(RB3LYP) = -229.134080468 A.U. after 12 cycles  
Low frequencies --- -14.0084 -7.9973 -6.1162 0.0011 0.0012 0.0013  
Low frequencies --- 49.1493 423.8356 549.7099  
Zero-point correction= 0.061642 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.066249  
Thermal correction to Enthalpy= 0.067194  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.034129

---

Sum of electronic and zero-point Energies=	-229.092575
Sum of electronic and Thermal Energies=	-229.087967
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-229.087023
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-229.120088

**[BenzolRu(Cl)L5]<sup>+</sup>**

## Geometrie A

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.63465282 A.U. after 20 cycles  
Low frequencies --- -9.2295 -1.8632 -0.0012 0.0011 0.0018 12.5693  
Low frequencies --- 36.0359 39.6403 64.1092  
Zero-point correction= 0.328141 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.348975  
Thermal correction to Enthalpy= 0.349919  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.278962  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.320695  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.299861  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.298917  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.369873

## Geometrie AB

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.59508104 A.U. after 21 cycles  
Low frequencies --- -43.2089 -5.3182 0.0016 0.0024 0.0024 6.5384  
Low frequencies --- 8.7150 30.2227 38.8902  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.326116 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.347320  
Thermal correction to Enthalpy= 0.348264  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.274082  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.283335  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.262132  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.261188



---

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.335370

## Geometrie B

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.61507976 A.U. after 20 cycles

Low frequencies --- -9.9156 -0.0016 -0.0009 0.0010 5.5354 10.4508

Low frequencies --- 26.9862 32.4007 55.3169

Zero-point correction= 0.326893 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.348379

Thermal correction to Enthalpy= 0.349323

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.275405

Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.302562

Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.281077

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.280132

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.354050

## Geometrie BC

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.56474902 A.U. after 20 cycles

Low frequencies --- -416.4990 -4.5656 -0.0024 -0.0007 -0.0006 5.1254

Low frequencies --- 8.9236 37.5244 39.8248

\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*

Zero-point correction= 0.320658 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.342094

Thermal correction to Enthalpy= 0.343038

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.269339

Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.267517

Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.246081

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.245137

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.31883

## Geometrie C

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.57788697 A.U. after 20 cycles

Low frequencies --- -5.6605 -0.0003 0.0015 0.0022 3.7705 10.0629

---

Low frequencies --- 37.4523 48.9245 50.6526  
Zero-point correction= 0.322524 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.344824  
Thermal correction to Enthalpy= 0.345769  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.270333  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.268603  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.246302  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.245358  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.320794

## Geometrie CD

SCF Done: E(RB3LYP) = -1432.57418211 A.U. after 21 cycles  
Low frequencies --- -40.6766 -12.1925 -3.1304 -0.0020 -0.0019 -0.0015  
Low frequencies --- 5.4853 8.3975 23.1642  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.321085 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.343660  
Thermal correction to Enthalpy= 0.344605  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.263761  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1432.266019  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1432.243444  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1432.242500  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1432.323344

## Geometrie D

SCF Done: E(RB3LYP) = -971.780495998 A.U. after 22 cycles  
Low frequencies --- -8.1415 -5.1716 -0.0008 -0.0006 0.0000 5.7157  
Low frequencies --- 18.0703 34.0330 37.7254  
Zero-point correction= 0.313509 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.333166  
Thermal correction to Enthalpy= 0.334111  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.262890

---

Sum of electronic and zero-point Energies=	-971.479553
Sum of electronic and Thermal Energies=	-971.459895
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-971.458951
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-971.530172

## Berechnung HCl

SCF Done: E(RB+HF-LYP) = -460.795694055 A.U. after 1 cycles  
Low frequencies --- -0.0047 -0.0047 -0.0047 78.8246 78.8246 2930.0342  
Zero-point correction= 0.006675 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.009036  
Thermal correction to Enthalpy= 0.009980  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= -0.011218  
Sum of electronic and zero-point Energies= -460.789019  
Sum of electronic and Thermal Energies= -460.786658  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -460.785714  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -460.806912

## Geometrie E

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.16056945 A.U. after 19 cycles  
Low frequencies --- -16.7137 -8.6966 -3.0146 -0.0006 -0.0004 -0.0002  
Low frequencies --- 13.5471 28.3227 36.1074  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.424001 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.449328  
Thermal correction to Enthalpy= 0.450272  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.368068  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.750358  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.725031  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.724087  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.806291

## Geometrie EF

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.12644749 A.U. after 19 cycles  
Low frequencies --- -1130.3296 -11.6197 -0.0005 -0.0003 -0.0002 1.9406  
Low frequencies --- 13.5373 15.0762 35.9001  
\*\*\*\*\* 2 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.419310 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.443596  
Thermal correction to Enthalpy= 0.444540  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.366125  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.720289  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.696004  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.695059  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.773475

## Geometrie F

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.14774580 A.U. after 20 cycles  
Low frequencies --- -9.6377 -0.0007 -0.0003 0.0005 6.8768 10.2227  
Low frequencies --- 21.6512 28.9192 31.3268  
Zero-point correction= 0.424019 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.450230  
Thermal correction to Enthalpy= 0.451174  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.364924  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.739364  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.713154  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.712210  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.798459

## Geometrie G

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.15743257 A.U. after 21 cycles  
Low frequencies --- -5.8819 -0.0005 -0.0003 0.0004 4.2449 14.2726  
Low frequencies --- 25.8068 33.5499 49.1443  
Zero-point correction= 0.424865 (Hartree/Particle)

---

Thermal correction to Energy=	0.450051
Thermal correction to Enthalpy=	0.450995
Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.370543
Sum of electronic and zero-point Energies=	-1165.748068
Sum of electronic and Thermal Energies=	-1165.722882
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-1165.721938
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-1165.802390

## Geometrie H

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.08751367 A.U. after 22 cycles  
Low frequencies --- -12.4506 -8.3806 -0.0006 -0.0003 0.0004 9.8140  
Low frequencies --- 18.6818 26.9197 35.6492  
Zero-point correction= 0.421545 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.447498  
Thermal correction to Enthalpy= 0.448442  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.364128  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.722635  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.696682  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.695738  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.780052

## Geometrie HI

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.14223630 A.U. after 20 cycles  
Low frequencies --- -547.6814 -8.6529 -2.0621 -0.0009 -0.0005 0.0002  
Low frequencies --- 7.4683 21.0695 33.5071  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.418777 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.444584  
Thermal correction to Enthalpy= 0.445528  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.361812  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.722411  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.696605

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.695660  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.779377

## Geometrie L

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.07518213 A.U. after 20 cycles  
Low frequencies --- 0.0005 0.0006 0.0008 1.6506 6.4759 10.2530  
Low frequencies --- 24.6391 29.8676 37.9267  
Zero-point correction= 0.422227 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.448750  
Thermal correction to Enthalpy= 0.449694  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.363899  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.727018  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.700495  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.699551  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.785346

## Geometrie LM

SCF Done: E(RB3LYP) = -1166.10562160 A.U. after 19 cycles  
Low frequencies --- -100.6966 -7.1708 -0.0001 0.0003 0.0004 8.0398  
Low frequencies --- 9.2713 29.4941 38.6650  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.417078 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.443108  
Thermal correction to Enthalpy= 0.444052  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.359663  
Sum of electronic and zero-point Energies= -1165.695926  
Sum of electronic and Thermal Energies= -1165.669896  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -1165.668952  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -1165.753341

## Geometrie M

SCF Done: E(RB3LYP) = -972.882571111 A.U. after 19 cycles

---

Low frequencies --- -7.4884 0.0005 0.0006 0.0007 3.6533 12.0022  
Low frequencies --- 29.4947 31.4617 64.0864  
Zero-point correction= 0.333277 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.353368  
Thermal correction to Enthalpy= 0.354313  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.283537  
Sum of electronic and zero-point Energies= -972.658970  
Sum of electronic and Thermal Energies= -972.638879  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -972.637934  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -972.708710

## Geometrie MI

SCF Done: E(RB3LYP) = -972.968607411 A.U. after 19 cycles  
Low frequencies --- -118.4526 -2.9167 -0.0002 -0.0001 0.0003 8.0418  
Low frequencies --- 10.2163 30.5971 39.8775  
\*\*\*\*\* 1 imaginary frequencies (negative Signs)\*\*\*\*\*  
Zero-point correction= 0.332307 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.352205  
Thermal correction to Enthalpy= 0.353149  
Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.282038  
Sum of electronic and zero-point Energies= -972.635913  
Sum of electronic and Thermal Energies= -972.616015  
Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -972.615071  
Sum of electronic and Thermal Free Energies= -972.686183

## Geometrie I

SCF Done: E(RB3LYP) = -972.955756133 A.U. after 22 cycles  
Low frequencies --- -5.0435 -0.0007 -0.0002 0.0003 6.9759 9.7272  
Low frequencies --- 24.8889 41.5038 69.7416  
Zero-point correction= 0.334271 (Hartree/Particle)  
Thermal correction to Energy= 0.353875  
Thermal correction to Enthalpy= 0.354819

---

Thermal correction to Gibbs Free Energy=	0.286028
Sum of electronic and zero-point Energies=	-972.680381
Sum of electronic and Thermal Energies=	-972.660777
Sum of electronic and Thermal Enthalpies=	-972.659832
Sum of electronic and Thermal Free Energies=	-972.728624

## Berechnung Aceton

SCF Done: E(RB3LYP) = -193.153637111 A.U. after 13 cycles

Low frequencies --- -14.1988 -8.4124 -1.5490 -0.0011 -0.0007 0.0011

Low frequencies --- 39.6710 134.9029 375.6454

Zero-point correction= 0.084072 (Hartree/Particle)

Thermal correction to Energy= 0.089497

Thermal correction to Enthalpy= 0.090441

Thermal correction to Gibbs Free Energy= 0.055450

Sum of electronic and zero-point Energies= -193.071622

Sum of electronic and Thermal Energies= -193.066198

Sum of electronic and Thermal Enthalpies= -193.065254

Sum of electronic and Thermal Free Energies= -193.100244



## 8 Lebenslauf



### Persönliche Daten:

Name: | **Christian Kerner**

### Ausbildung

03/2012 – 10/2015	<b>Technische Universität Kaiserslautern</b> , Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel, „ <i>Reversible rollover-Cyclometallierung in der homogenen Katalyse</i> “
10/2006 – 09/2011	<b>Technische Universität Kaiserslautern</b> , Diplomstudiengang Chemie, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. L. J. Gooßen, „ <i>2-(Benzimidazol-2'-yl)phenylphosphine – hochmodulare, sterisch anspruchsvolle Phosphinliganden für die Katalyse</i> “
08/1999 – 03/2006	<b>Hohenstaufen-Gymnasium</b> , Kaiserslautern, Allgemeine Hochschulreife
08/1997 – 06/1999	<b>Max-Wittmann-Realschule</b> , Waldfishbach-Burgalben

