

Bispyrazolylpyridinhaltige Rutheniumkomplexe und deren Anwendung in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen



Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Pascal Weingart

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 13. Februar 2020

Meiner Familie

*„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines
Problems, das gelöst werden will.“*

Galileo Galilei (1564-1642)

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2017 bis Januar 2020 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel am Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

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

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

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Dekan: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 13. Februar 2020

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Pascal Weingart, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*„Bispyrazolyipyridinhaltige Rutheniumkomplexe
und deren Anwendung in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen“*

eigenständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Literaturzitate und Quellen sind als solche gekennzeichnet. Kooperationsprojekte sowie die beteiligten Mitarbeiter sind ausdrücklich genannt. Diese Dissertation liegt weder in gleicher noch in abgewandelter Form in einem anderen Prüfungsverfahren vor.

Kaiserslautern, den _____

Pascal Weingart

Danksagung

Ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um meinen Dank für die schöne und lehrreiche Zeit in Kaiserslautern zu bekunden.

An erster Stelle möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Werner R. Thiel bedanken, der mich bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit in seinem Arbeitskreis aufgenommen und immer hervorragend betreut hat. Vielen Dank für die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft sowie die freundliche und außergewöhnliche Unterstützung während der letzten Jahre!

Apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich vielmals für das Anfertigen des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit. Mein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Außerdem danke ich sowohl den aktuellen als auch den ehemaligen Mitarbeitern des Arbeitskreises Thiel in Anbetracht der guten Kooperation und der freundschaftlichen Arbeitsatmosphäre im Labor. Insbesondere hervorheben möchte ich hier Patrick Hütchen, Ranja Saynisch, Alexandra Schmidt und Yanik Becker. Bei Dr. Benjamin Oelkers und Dr. Cedric Groß bedanke ich mich für die vielen fachlichen Diskussionen und die tollen Tage auf Konferenzen. Des Weiteren gilt mein Dank meinen beiden Bachelorstudenten Samuel Brandstetter und Moritz Knöringer, meiner Forschungspraktikantin Bianca Kaiser sowie meinem Forschungspraktikanten Pascal Pape angesichts der tatkräftigen Mitarbeit im Labor. Den Arbeitskreisen Sitzmann, Krüger und Becker möchte ich hiermit meinen Dank für die tolle Atmosphäre im 6. Stock und die Zusammenarbeit beim Betreuen der Praktika aussprechen.

Bezüglich des EU-Interreg-Projektes „BIOVAL“ bedanke ich mich bei allen involvierten Personen und Arbeitsgruppen für die gute Kooperation und das freundliche Umfeld während der gemeinsamen Treffen. Aufgrund der Analyse verschiedener Extrakte möchte ich den Projektpartnern der Université de Liège und der Université de Lorraine besonders danken. Ferner gilt mein Dank Prof. Dr. Elke Richling, Prof. Dr. Roland Ulber, Daniela Becker, Verena Kirsch, Alexander Akermann und Jens Weiermüller hinsichtlich der angenehmen Zusammenarbeit und der gelungenen Woche auf der ACHEMA. Darüber hinaus bin ich der Europäischen Union (EU) für die finanzielle Unterstützung äußerst dankbar.

Bei Dr. Yu Sun und Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker bedanke ich mich vielmals für die Anfertigung der Kristallstrukturen. Zudem möchte ich Birgit Dusch, Jana Ellmer, Christiane Müller, Dr. Harald Kelm, Matthias Klein und Maximilian Huber für die analytische und spektroskopische Untersuchung zahlreicher Proben in meinen Dank einschließen. Weiterhin danke ich den Mitarbeitern der Chemikalienausgabe und der Glasbläserei. Ina Berwanger gebührt mein besonderer Dank aufgrund der Hilfe bei administrativen Angelegenheiten.

Für die Unterstützung in sämtlichen nicht chemischen Bereichen bin ich sowohl meinen Freunden als auch meiner Familie zutiefst dankbar. Insbesondere meinen wunderbaren Eltern Joachim und Ramona, meiner Schwester Marie-Sophie und meiner Lebensgefährtin Sandra danke ich von ganzem Herzen für die grenzenlose Unterstützung und den Rückhalt in allen Lebenssituationen!

Vielen Dank!

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin
Bn	Benzyl
Cy	Cyclohexyl
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
d. Th.	der Theorie
ESI	engl. <i>electrospray ionization</i>
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
exp.	experimentell
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Kat.	Katalysator
<i>m</i> -	<i>meta</i>
M	Metall
Me	Methyl
MeOH	Methanol

min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
m/z	Masse/Ladungs-Verhältnis
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
NMO	<i>N</i> -Methylmorpholin- <i>N</i> -oxid
ⁿ Pr	<i>n</i> -Propyl
<i>o</i> -	<i>ortho</i>
OAc	Acetat
OMe	Methoxy
<i>p</i> -	<i>para</i>
Ph	Phenyl
R	organischer Rest
RSA	Röntgenstrukturanalyse
RT	Raumtemperatur
Sdp.	Siedepunkt
t	Zeit
T	Temperatur
TH	Transferhydrierung
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TMAO	Trimethylamin- <i>N</i> -oxid
TOF	engl. <i>turnover frequency</i>
TON	engl. <i>turnover number</i>
ÜM	Übergangsmetall

IR	Infrarot
ATR	engl. <i>attenuated total reflection</i>
m	engl. <i>medium</i>
s	engl. <i>strong</i>
w	engl. <i>weak</i>
NMR	engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>
br	breit
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
ppm	engl. <i>parts per million</i>
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett

Veröffentlichungen und Präsentationen

Einige Ergebnisse dieser Dissertation werden in Kürze oder wurden bereits veröffentlicht.

Veröffentlichungen

1. P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4858-4862: „*Applying Le Chatelier’s Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source*“, DOI: 10.1002/cctc.201801334.
2. P. Weingart, P. Hütchen, A. Damone, M. Kohns, H. Hasse, W. R. Thiel: „*Two simple and highly efficient variants of the Ley-Griffith oxidation of alcohols*“, eingereicht.
3. P. Weingart, Y. Sun, W. R. Thiel: „*Insight into the structure-reactivity relationships of ruthenium bis(pyrazolyl)pyridine complexes in catalytic transfer hydrogenation*“, in Bearbeitung.

Posterpräsentationen

1. P. Weingart, B. Oelkers, W. R. Thiel, 13. Koordinationschemie-Treffen, Potsdam, 05.-07. März **2017**: „*Koordinative Flexibilität ortho-sulfonierter Bis(imino)acenaphthenliganden*“.
2. P. Weingart, W. R. Thiel, 51. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 14.-16. März **2018**: „*Ruthenium catalysed transfer hydrogenation of carbonyl compounds using isopropyl alcohol and ethanol*“.
3. P. Weingart, W. R. Thiel, 52. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 13.-15. März **2019**: „*Applying Le Chatelier’s Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source*“.

Sonstige

1. Gemeinschaftliche Ausstellung des EU-Interreg-Projektes „BIOVAL“ im Rahmen der ACHEMA am Gemeinschaftsstand der Technischen Universität Kaiserslautern, Frankfurt am Main, 11.-15. Juni **2018**.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Veröffentlichungen und Präsentationen	XI
Inhaltsverzeichnis	XIII
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XXI
Abstract	XXIII
Kurzzusammenfassung	XXV
1 Einleitung	1
1.1 Hydrierungsreaktionen	5
1.1.1 Die katalytische Transferhydrierung.....	7
1.1.2 Mechanismen der Transferhydrierung	10
1.2 Dehydrierungsreaktionen	16
1.3 Bispyrazolylpyridinliganden	20
1.4 Brauereirückstände	22
2 Motivation und Zielsetzung	24
3 Ergebnisse und Diskussion	26
3.1 Vorarbeiten und Ausgangssituation.....	26
3.2 Darstellung des Liganden und des Katalysators	27
3.3 Katalytische Transferhydrierung.....	40
3.3.1 Transferhydrierung mit Isopropanol	41
3.3.2 Variation der Wasserstoffquelle	51
3.3.3 Rekapitulation des Kapitels.....	62
3.4 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen	65
3.4.1 Funktionalisierung des Liganden	65
3.4.2 Ligandenaustauschreaktionen	83
3.4.3 Rekapitulation des Kapitels.....	106
3.5 Katalytische Dehydrierung.....	108
3.5.1 Alkoholoxidation.....	108

3.5.2	Oxidation von Aminen.....	124
3.5.3	Rekapitulation des Kapitels.....	127
3.6	EU-Interreg-Projekt „BIOVAL“	128
4	Zusammenfassung und Ausblick	135
5	Experimenteller Teil	141
5.1	Allgemeine Anmerkungen und Informationen.....	141
5.2	Analytische Methoden	143
5.2.1	Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie).....	143
5.2.2	Elementaranalyse (CHNS).....	144
5.2.3	Infrarotspektroskopie (ATR-IR)	144
5.2.4	Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)	145
5.2.5	Röntgenstrukturanalyse (RSA)	145
5.2.6	Gaschromatographie (GC).....	145
5.2.7	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS).....	147
5.3	Verbindungsübersicht.....	149
5.4	Synthese der eingesetzten Liganden	153
5.5	Synthese der Ruthenium(III)komplexe	165
5.6	Synthese der Ruthenium(II)komplexe	168
5.7	Weitere Verbindungen.....	198
5.8	Katalytische Transferhydrierung.....	201
5.8.1	Allgemeine Durchführung.....	201
5.9	Katalytische Oxidation	214
5.9.1	Allgemeine Durchführung.....	214
6	Literaturverzeichnis	231
7	Anhang	251
7.1	Röntgenstrukturparameter.....	251
8	Lebenslauf	263

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1:	Gleichgewichtsreaktion zur Ammoniaksynthese aus den Elementen.....	4
Abbildung 1.2:	Schematische Darstellung einer katalytischen Hydrierung mit molekularem Wasserstoff	5
Abbildung 1.3:	Molekülstruktur des Wilkinson-Katalysators.....	6
Abbildung 1.4:	Schematische Darstellung einer katalytischen Transferhydrierung	7
Abbildung 1.5:	Allgemeines Schema einer Transferhydrierung mit Isopropanol....	8
Abbildung 1.6:	Schematischer Reaktionsmechanismus der α -Alkylierung. ^[160-166]	9
Abbildung 1.7:	Direkte Hydridübertragung im cyclischen Übergangszustand der MPV-Reduktion.....	10
Abbildung 1.8:	Schematische Generierung des Metalldihydrids (l.) und des Metallmonohydrids (r.)	10
Abbildung 1.9:	Basenbegünstigte Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit Isopropanol. ^[173]	11
Abbildung 1.10:	Dihydridmechanismus nach Bäckvall <i>et al.</i> am Beispiel von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$. ^[172,173]	12
Abbildung 1.11:	Vergleich der <i>inner sphere</i> (o.) und <i>outer sphere</i> (u.) Route des Monohydridmechanismus. ^[171]	13
Abbildung 1.12:	<i>Inner sphere</i> Reaktionsmechanismus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Isopropanol nach Noyori <i>et al.</i> . ^[176]	14
Abbildung 1.13:	<i>Outer sphere</i> Reaktionsmechanismus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Isopropanol nach Noyori <i>et al.</i> . ^[176]	15
Abbildung 1.14:	Schematischer Vergleich der akzeptorlosen Dehydrierung (oben) und der Transferdehydrierung (unten).....	16
Abbildung 1.15:	Molekülstrukturen der 2-Iodoxybenzoesäure, des Dess-Martin-Periodinans und des aktivierten DMSO	17
Abbildung 1.16:	Gleichgewicht der MPV-Reduktion und Oppenauer-Oxidation	18

Abbildung 1.17: Mechanismus der Ley-Griffith Alkoholoxidation in Acetonitril nach Zerk <i>et al.</i> [235]	19
Abbildung 1.18: Molekülstrukturen von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (links) und 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin (rechts)	20
Abbildung 1.19: Gängige Darstellung von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin	21
Abbildung 1.20: Retrosynthetische Analyse des 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden	21
Abbildung 1.21: Schematischer Ablauf eines Brauprozesses	22
Abbildung 3.1: Molekülstruktur des Zielliganden (l.) und Ruthenium(II)-komplexes (r.)	26
Abbildung 3.2: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol	26
Abbildung 3.3: Veresterung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Ethanol	28
Abbildung 3.4: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester	28
Abbildung 3.5: Syntheschema von 2,6-Bis(5-butyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin. [249]	29
Abbildung 3.6: ¹ H-NMR-Spektrum (600.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) von 2,6-Bis(5-butyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin	30
Abbildung 3.7: Tautomeres <i>N-H</i> -Gleichgewicht der Pyrazolringe	31
Abbildung 3.8: Rotation eines Pyrazolringes um die Pyridin-Pyrazol-Einfachbindung	31
Abbildung 3.9: <i>N</i> -Allylierung des Bispyrazolylpyridinliganden	32
Abbildung 3.10: Schematische Darstellung zur regioselektiven <i>N</i> -Alkylierung der äußeren Pyrazolstickstoffatome	33
Abbildung 3.11: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) des Zielliganden.	34
Abbildung 3.12: Umsetzung des Liganden mit der Ruthenium(II)vorstufe.	35
Abbildung 3.13: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) des Katalysators	36
Abbildung 3.14: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von Ligand und Komplex	37
Abbildung 3.15: ³¹ P-NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) des Katalysators.	38
Abbildung 3.16: Katalysatorsynthese ausgehend von der Dipicolinsäure	39
Abbildung 3.17: Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon bei Variation der zugegebenen Basenmenge.	43

Abbildung 3.18: Zeitabhängiger Umsatz substituierter Acetophenone	45
Abbildung 3.19: Rollrandglas als geschlossenes Reaktionsgefäß.....	46
Abbildung 3.20: Gleichgewichtsverschiebung im geschlossenen System	47
Abbildung 3.21: Siedepunkte der einzelnen Komponenten des Reaktionsgemischs.....	48
Abbildung 3.22: Kolben mitsamt Vigreux-Kolonnen als offenes Reaktionsgefäß. ...	49
Abbildung 3.23: Schema zur katalytischen Transferhydrierung mit Glycerin als Wasserstoffquelle inklusive postulierter Folgereaktionen.	51
Abbildung 3.24: Temperaturabhängiger Reaktionsumsatz der katalytischen Transferhydrierung mit Methanol.	53
Abbildung 3.25: Postulierte Molekülstruktur von (2,6-Bis(<i>N</i> -allyl-5-butyl-pyrazol- 3-yl)-pyridin)carbonyl(dichlorido)ruthenium(II). ^[249]	54
Abbildung 3.26: Reaktionsgefäße zur katalytischen Transferhydrierung mit Ethanol.....	55
Abbildung 3.27: Reaktionsübersicht der katalytischen Transferhydrierung beim Einsatz von Isopropanol und Ethanol als Wasserstoffquelle.....	63
Abbildung 3.28: Korrelation der ermittelten Umsätze und berechneten ΔG - Werte.	64
Abbildung 3.29: Beabsichtigte Variationen der Katalysatorstruktur.	65
Abbildung 3.30: Syntheschema zur Funktionalisierung des Liganden.....	66
Abbildung 3.31: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren der Verbindungen 2a-d	67
Abbildung 3.32: <i>N</i> -Propylierung des unfunktionalisierten Bispyrazolylpyridins.	68
Abbildung 3.33: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, DMSO- <i>d</i> ₆ , 20 °C) von Ligand 4 . 68	
Abbildung 3.34: Synthese sowie Ausschnitte der experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektren der Ruthenium(III)komplexe 5 und 6	69
Abbildung 3.35: Darstellung der Ruthenium(II)katalysatoren 7a-d	70
Abbildung 3.36: Festkörperstrukturen der Komplexe 7b (oben) und 7c (unten). ...	71
Abbildung 3.37: Verschiebung des ³¹ P-NMR-Signals bei Variation des Substituenten in 4-Position des Pyrazolringes.	73
Abbildung 3.38: Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon mit den funktionalisierten Ruthenium(II)katalysatoren 7a-d	75
Abbildung 3.39: Korrelation der σ_p -Parameter der Hammett-Gleichung mit den experimentell erhaltenen ³¹ P-NMR-Signalen und Katalysatoraktivitäten von 7a-d	77

Abbildung 3.40: ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit 3a (a) nach 15 min (oben) und mit 4 (b) nach 4 h (unten).	78
Abbildung 3.41: Komplexbildung per Koordination der Olefineinheit.	79
Abbildung 3.42: Alternative Syntheseroute für Verbindung 8	80
Abbildung 3.43: ^1H -NMR-Spektren (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von 7a und 8	81
Abbildung 3.44: Synthese der Ruthenium(II)komplexe 9 und 10 per Halogenid-austausch.	83
Abbildung 3.45: Molekülstrukturen von 9 (oben) und 10 (unten) im Festkörper. ...	84
Abbildung 3.46: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 7a , 9 und 10 (v. o. n. u.). ...	86
Abbildung 3.47: Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon bei Einsatz der Rutheniumkatalysatoren 7a , 9 und 10	87
Abbildung 3.48: Korrelation von pK_b -Werten und TOF bei Halogenidaustausch. ...	88
Abbildung 3.49: Umsetzung von 7a mit Silbersalzen zu 11 , 12 und 13	89
Abbildung 3.50: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, DMSO-d_6 , 20 °C) von 11	89
Abbildung 3.51: Festkörperstruktur von 13	90
Abbildung 3.52: Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol und den Rutheniumkatalysatoren 7a , 11 , 12 und 13	92
Abbildung 3.53: Schematische Synthese des Olefinkomplexes 14	93
Abbildung 3.54: Molekülstruktur von 14 im Festkörper.	94
Abbildung 3.55: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von 14	95
Abbildung 3.56: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von 14	96
Abbildung 3.57: Synthese der Komplexe 15-23 durch Ligandenvariation.	96
Abbildung 3.58: Molekülstrukturen von 15 , 18 und 20 im Festkörper.	97
Abbildung 3.59: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von 16 , 18 , 20 , 22 und 23	99
Abbildung 3.60: Berechneter Energieverlauf der <i>cis-trans</i> -Isomerierung.	100
Abbildung 3.61: Umsetzung von Komplex 14 zu 7a und zu 24-26	101
Abbildung 3.62: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe 7a und 24-26	102
Abbildung 3.63: Molekülstrukturen von 25 und 25' im Festkörper.	103
Abbildung 3.64: Funktionalisierung des Liganden.	106
Abbildung 3.65: Übersicht der durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen.	107
Abbildung 3.66: Katalytische Transferdehydrierung.	108
Abbildung 3.67: Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol mit TMAO als Sauerstoffquelle.	109
Abbildung 3.68: Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit TMAO.	116

Abbildung 3.69:	Mechanistische Übersicht der berechneten Ethanoloxidation....	117
Abbildung 3.70:	Berechnete Katalysatoraktivierung (Energien in kcal/mol).....	118
Abbildung 3.71:	Berechnete Ru-H Route (Energien in kcal/mol).....	120
Abbildung 3.72:	Berechnete Ru=O Route (Energien in kcal/mol).....	121
Abbildung 3.73:	Berechnete Katalysatorregeneration (Energien in kcal/mol).....	122
Abbildung 3.74:	Direkte Wasserstoffübertragung auf TMAO.....	123
Abbildung 3.75:	Iminbildung aus Carbonylverbindungen und primären Aminen..	124
Abbildung 3.76:	Übersicht zur katalytischen Oxidation von Aminen.	125
Abbildung 3.77:	Entwickelte Varianten der Ley-Griffith-Oxidation von Alkoholen.	127
Abbildung 3.78:	¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) eines Extraktes (Lösungsmittel: <i>n</i> -Hexan).....	128
Abbildung 3.79:	¹³ C-NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) eines Extraktes (Lösungsmittel: <i>n</i> -Hexan).....	129
Abbildung 3.80:	Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung von Triglyceriden.....	131
Abbildung 3.81:	Verwertung des Glycerins.....	132
Abbildung 3.82:	Verwertung ungesättigter Fettsäureester.....	132
Abbildung 3.83:	Addition von Ameisensäure an die Doppelbindung der Ölsäure.	133
Abbildung 3.84:	¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl ₃ , 20 °C) der Hydroxyester.....	134
Abbildung 3.85:	Oxidation der Fettalkohole.....	134
Abbildung 4.1:	Syntheseroute zur Darstellung des Katalysators.	135
Abbildung 4.2:	Anwendungsbeispiele der optimierten Transferhydrierung mit Isopropanol oder Ethanol.....	137
Abbildung 4.3:	Selektive Funktionalisierung des Katalysators zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.	139
Abbildung 4.4:	Anwendungsbeispiele der entwickelten Ley-Griffith-Varianten. .	140
Abbildung 5.1:	Atomnummerierung zur Zuordnung der NMR-Signale.....	144
Abbildung 5.2:	Pasteurpipetten mit Filtermaterialien zur Aufbereitung der GC- Proben.	147
Abbildung 5.3:	Rollrandglas mit Bördelkappe und teflonbeschichtetem Septum.	201
Abbildung 5.4:	Schlenkkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonnen.....	202
Abbildung 5.5:	Zweihalskolben mit Septum und aufgesetztem Rückflusskühler.	203

Abbildung 5.6:	Zweihalskolben mit Septum und eingeführter Kanüle sowie Rückflusskühler.....	203
Abbildung 5.7:	Verschlossenes Rollrandglas mit zwei eingeführten Kanülen....	204
Abbildung 5.8:	Magnetrührer inklusive Thermofühler zur Temperaturüberwachung, Aluminiumblock und verschlossenem Rollrandglas...	214
Abbildung 5.9:	Vakuum- und Inertgasverteiler zur Durchführung von Parallelreaktionen.	215

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1:	Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Katalysearten	2
Tabelle 1.2:	Störungen des Gleichgewichts nach Le Chatelier	4
Tabelle 3.1:	Optimierung der Basenkonzentration	42
Tabelle 3.2:	Transferhydrierung substituierter Acetophenone mit Isopropanol ..	44
Tabelle 3.3:	Verschiebung des Gleichgewichts am Beispiel von 4-OMe-Acetophenon	47
Tabelle 3.4:	Transferhydrierung von Acetophenon im offenen System.....	49
Tabelle 3.5:	Anwendungsbeispiele der optimierten Transferhydrierung mit 2-Propanol.....	50
Tabelle 3.6:	Katalytische Transferhydrierung mit Methanol	53
Tabelle 3.7:	Reaktionsumsätze und berechnete ΔG -Werte ausgewählter Substrate	64
Tabelle 3.8:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von 7b und 7c	72
Tabelle 3.9:	Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol bei Variation des Rutheniumkatalysators.	75
Tabelle 3.10:	Übersicht der ^{31}P -NMR-Signale und Katalysatoraktivitäten von 7a-d sowie Substituentenparamter der Hammett-Gleichung.....	77
Tabelle 3.11:	Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol bei Einsatz der Rutheniumkatalysatoren 7a und 8	82
Tabelle 3.12:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe 9 und 10 ..	85
Tabelle 3.13:	Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol nach Austausch der Halogenide	87
Tabelle 3.14:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von 13	91
Tabelle 3.15:	Transferhydrierung von Acetophenon bei Einsatz der kationischen Ruthenium(II)komplexe 11-13	92
Tabelle 3.16:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von 14	94
Tabelle 3.17:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von 15 , 18 und 20	98
Tabelle 3.18:	Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von 25 und 25'	104
Tabelle 3.19:	Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol und den Rutheniumkatalysatoren 7a und 14-26	105
Tabelle 3.20:	Variation des Lösungsmittels.....	110
Tabelle 3.21:	Variation des Katalysators.....	111

Tabelle 3.22:	Variation der <i>N</i> -Oxidmenge und der Reaktionstemperatur	113
Tabelle 3.23:	Carbonylprodukte der Alkoholorxidation	115
Tabelle 3.24:	Ergebnisse der Oxidation substituierter Amine.....	126
Tabelle 3.25:	Quantifizierte Massenanteile einiger Fettsäuremethylester	130
Tabelle 5.1:	Messfrequenzen der FT-NMR-Spektrometer	143

Abstract

This thesis deals with the synthesis of 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine ligands and their corresponding ruthenium complexes. These transition metal compounds were investigated with respect to their activity in homogeneously catalyzed hydrogenation and dehydrogenation reactions. By applying Le Chatelier's principle, the catalytic transfer hydrogenation of various substrates with isopropanol, which is usually used as both the solvent and the hydrogen source of these reactions, was optimized. Furthermore, this secondary alcohol was substituted with ethanol, a cheap and easily accessible primary alcohol. The rapid removal of acetic aldehyd, which is formed as a byproduct of the transformation, from the equilibrium played a key role in avoiding undesired side reactions and in achieving high yields. The selective functionalization of the catalyst structure provided fundamental insights into the structure-reactivity relationships of the system and thus contributed to its understanding. In addition, two simple and very efficient variants of the Ley-Griffith oxidation were developed. They allowed the oxidation of alcohols and amines under consideration of economic aspects. The present reaction mechanism was investigated in detail by DFT-calculations.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden dargestellt und die korrespondierenden Rutheniumkomplexe hinsichtlich ihrer Aktivität in homogenkatalytischen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen untersucht. Durch Anwendung des Prinzips von Le Chatelier konnte die katalytische Transferhydrierung verschiedener Substrate mit Isopropanol, dem gängigen Lösungsmittel und Wasserstoffdonor dieser Umsetzung, optimiert werden. Zusätzlich gelang die Substitution dieses sekundären Alkohols gegen preiswertes Ethanol, welches aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden kann. Dabei nahm die rasche Entfernung des gebildeten Acetaldehyds aus dem Gleichgewicht eine Schlüsselrolle zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen und zum Erzielen hoher Produktausbeuten ein. Selektive Funktionalisierungen der Katalysatorstruktur lieferten grundlegende Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Systems und trugen somit zu dessen Verständnis bei. Unter Berücksichtigung ökonomischer Aspekte wurden darüber hinaus zwei praktische, sehr effiziente Varianten der Ley-Griffith-Oxidation zur Dehydrierung unterschiedlicher Alkohole und Amine erarbeitet. Der zugrundeliegende Reaktionsmechanismus wurde anhand von DFT-Rechnungen eingehend erforscht.

1 Einleitung

Der Begriff „Katalyse“ wurde im Jahre 1835 von Jöns Jakob Berzelius eingeführt. Etwa 60 Jahre später beschrieb Friedrich Wilhelm Ostwald selbige erstmals als kinetisches Phänomen und formulierte eine heute noch gültige allgemeine Definition. Demzufolge beeinflusst ein Katalysator die Geschwindigkeit, nicht aber die thermodynamische Lage des Gleichgewichts, einer Reaktion. Der Katalysator ermöglicht dabei einen alternativen Reaktionsweg, welcher eine niedrigere Aktivierungsenergie aufweist als die unkatalysierte Reaktion, ohne die Gesamtreaktion zu manipulieren. Nach Ablauf der Reaktion liegt der Katalysator wieder in seiner ursprünglichen Form vor.^[1] Aufgrund seiner herausragenden Arbeiten wurde Ostwald im Jahre 1909 der Nobelpreis für Chemie verliehen. Seitdem wurden zahlreiche bedeutende Verfahren wie beispielsweise die Ammoniaksynthese nach Haber-Bosch, die Fischer-Tropsch-Synthese oder die Ziegler-Natta-Polymerisation entwickelt.^[2-8] Die überragenden Erfolge der Katalyse im 20. Jahrhundert halten bis heute an und bilden die Grundlage der modernen chemischen Industrie und demzufolge unzähliger Produkte. Schätzungsweise 90% aller chemischen Umsetzungen weltweit werden heutzutage in Gegenwart eines Katalysators vollzogen.^[9-11] Die Verbesserung bestehender Prozesse und die Entwicklung zukünftiger Verfahren sind permanente Schwerpunkte aktueller Forschung. Im Fokus stehen hierbei insbesondere die Erhöhung der katalytischen Aktivitäten und Selektivitäten bei gleichzeitiger Senkung der Verfahrenskosten und Optimierung der Effizienz beziehungsweise Atomökonomie.

In Abhängigkeit von der Art des Katalysators und von der Anzahl der involvierten Phasen wird zwischen heterogener Katalyse, homogener Katalyse und Biokatalyse unterschieden. Tabelle 1.1 fasst wesentliche Vor- und Nachteile der verschiedenen Katalyseformen zusammen. Bei heterogen katalysierten Reaktionen befinden sich die Reaktanten und der Katalysator in unterschiedlichen Phasen, was eine sehr einfache Isolation und Abtrennbarkeit der katalytisch aktiven Komponente gestattet.^[12] Viele großtechnische Verfahren basieren infolgedessen auf heterogenen Systemen, wobei sehr oft Feststoffkatalysatoren in Kombination mit gasförmigen oder flüssigen Komponenten zum Einsatz kommen. Prominente Anwendungsbeispiele heterogen betriebener Industrieprozesse sind etwa die Ammoniak-, Methanol- und Schwefelsäuresynthese, der Claus-Prozess oder das katalytische Cracken.^[13]

Die homogene Katalyse zeichnet sich dadurch aus, dass die Ausgangsstoffe und der Katalysator in der gleichen Phase vorliegen. Im Vergleich zu heterogenen Systemen können hier häufig höhere Selektivitäten bei gleichzeitig milderer Reaktionsbedingungen erzielt werden.^[14,15] Im Falle ausgesprochen aktiver Katalysatoren wird außerdem auf eine Abtrennung und Rückgewinnung verzichtet, sodass im Reaktionsprodukt verschwindend geringe Mengen dieser Aktivkomponente enthalten sind. Bedeutende homogenkatalytische Prozesse sind beispielsweise die Hydroformylierung, die Reppe-Reaktion und das Ziegler-Natta-Verfahren.^[16,17]

Eine Sonderform stellt die Biokatalyse dar. Hier werden Enzyme als katalytisch aktive Spezies eingesetzt, was außergewöhnlich gute Selektivitäten zur Folge hat.^[18,19] Aufgrund diverser Nachteile (s. Tabelle 1.1) sind biotechnologische Anwendungen, verglichen mit der klassischen homogenen oder heterogenen Katalyse, in der Industrie noch nicht sehr stark verbreitet. Insbesondere stereoselektive Synthesen mit Biokatalysatoren stehen hier im Mittelpunkt der Forschung. Etablierte Prozesse mit größtmöglicher Relevanz sind zum Beispiel die Herstellung von Acrylamid, Aspartam oder HFCS (engl. *high fructose corn syrup*).^[20-22]

Tabelle 1.1: Vor- und Nachteile der unterschiedlichen Katalysearten.

	Vorteile	Nachteile
Heterogene Katalyse	<ul style="list-style-type: none">• einfache Abtrennung des Katalysators• hohe Temperaturbeständigkeit	<ul style="list-style-type: none">• Hemmung durch Stofftransportvorgänge• Oberflächenreaktionen
Homogene Katalyse	<ul style="list-style-type: none">• hohe Selektivität• häufig milde Reaktionsbedingungen	<ul style="list-style-type: none">• schwierige Abtrennung des Katalysators
Biokatalyse	<ul style="list-style-type: none">• sehr hohe Selektivität• sehr milde Reaktionsbedingungen	<ul style="list-style-type: none">• oft wässrige Systeme• teils begrenzte Anzahl an Substraten• häufig mangelnde Stabilität und Rückgewinnung

Zur quantitativen Ermittlung der Leistung eines Katalysators wurden verschiedene Kennzahlen eingeführt. Mit Hilfe der katalytischen Produktivität TON (engl. *turnover number*) und der katalytischen Aktivität TOF (engl. *turnover frequency*) können unterschiedliche Katalysatorsysteme für eine Umsetzung unter identischen Reaktionsbedingungen miteinander verglichen werden.^[23,24]

Die katalytische Produktivität TON, auch als Umsatzzahl bezeichnet, ist eine dimensionslose Größe, welche die zu erreichende Zahl der katalytischen Zyklen pro aktivem Zentrum angibt. Sie wird anhand des Quotienten der gebildeten Stoffmenge des Produkts und der Stoffmenge des eingesetzten Katalysators ermittelt.

$$\text{TON} = \frac{n_{\text{Produkt}}}{n_{\text{Katalysator}}}$$

Mit der katalytischen Aktivität TOF wird die Umsatzfrequenz eines Katalysators und somit dessen Effizienz formuliert. Hierbei wird die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes in Relation zur Katalysatorkonzentration gesetzt. Demzufolge beschreibt die katalytische Aktivität die Anzahl der durchlaufenen Katalysezyklen pro Zeiteinheit und aktivem Zentrum.

$$\text{TOF} = \frac{\text{TON}}{t}$$

Ein Katalysator beschleunigt oder verlangsamt die Reaktionsgeschwindigkeit der Hin- und der Rückreaktion in gleichem Maße, sodass zwar der Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung, nicht aber die thermodynamische Lage des chemischen Gleichgewichts beeinflusst wird. Im Gleichgewicht herrscht ein dynamischer Zustand, bei dem von außen betrachtet zwar keine Stoffmengenänderungen der beteiligten Komponenten erkennbar sind, Hin- und Rückreaktion jedoch permanent mit exakt derselben Geschwindigkeit ablaufen. Die Lage des chemischen Gleichgewichts kann durch eine Änderung diverser Parameter verschoben werden. Das „Prinzip von Le Chatelier“ (oder auch „Prinzip des kleinsten Zwanges“) gestattet hierbei eine qualitative Aussage hinsichtlich der Manipulation der Gleichgewichtskonzentrationen eines Systems. Setzt man eine chemische Reaktion, welche sich im Gleichgewichts-

zustand befindet, äußeren Einflüssen beziehungsweise Zwängen aus, so reagiert das System nach Le Chatelier derartig, dass dieser Zwang minimiert wird.^[25,26] Äußere Zwänge sind in diesem Zusammenhang beispielsweise Änderungen des Druckes, der Stoffmengenkonzentrationen oder der Temperatur. Das allgemeingültige Prinzip erlaubt bei sehr geringem Aufwand zuverlässige Vorhersagen bezüglich der Richtung, in die eine Gleichgewichtslage durch Störungen gelenkt werden kann. Tabelle 1.2 beinhaltet verschiedene Einflüsse und deren Auswirkungen auf das chemische Gleichgewicht einer Reaktion.^[27] Ein prominentes Anwendungsbeispiel ist das Haber-Bosch-Verfahren. Hier wird die Ammoniakausbeute durch eine enorme Druckerhöhung gesteigert, da das System dieser Kompression ausweicht und die Gleichgewichtslage aufgrund der Volumenabnahme im Verlauf der Reaktion zugunsten der Produktseite verschoben wird (s. Abbildung 1.1).^[28]

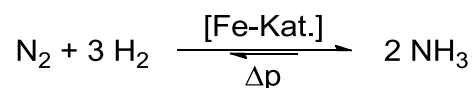


Abbildung 1.1: Gleichgewichtsreaktion zur Ammoniaksynthese aus den Elementen.

Tabelle 1.2: Störungen des Gleichgewichts nach Le Chatelier.

Zwang	Auswirkung
Temperaturerhöhung	Förderung der endothermen Reaktion
Temperatursenkung	Förderung der exothermen Reaktion
Druckerhöhung	Ausweichen in Richtung der Komponenten, die das geringere Volumen beanspruchen
Drucksenkung	Ausweichen in Richtung der Komponenten, die das größere Volumen beanspruchen
Erhöhung einer Stoffmengenkonzentration	Erhöhter Verbrauch dieser Komponente
Senkung einer Stoffmengenkonzentration	Erhöhte Bildung dieser Komponente

1.1 Hydrierungsreaktionen

Die Hydrierung von Mehrfachbindungen zwischen Hetero- und Kohlenstoffatomen zählt zu den grundlegenden Reaktionen der organischen Synthese. Hierbei sind Umsetzungen sowohl in kleinem als auch in großtechnischem Maßstab von enormer Bedeutung.^[29-31] Demzufolge wurden Hydrierungsreaktionen in außerordentlichem Umfang und mit beeindruckendem Erfolg erforscht. Heutzutage sind zahlreiche Varianten zur Reduktion solcher Doppel- und Dreifachbindungen etabliert. Klassischerweise werden stöchiometrische Reduktionsmittel wie Borane oder Metallhydride (beispielsweise LiAlH_4) verwendet.^[32-35] Allerdings verlieren diese historisch relevanten Verfahren in der heutigen Zeit zunehmend an Popularität, da die Atomökonomie und die Reduzierung von Abfällen beziehungsweise Nebenprodukten zentrale Aspekte einer nachhaltigen „grünen“ Chemie sind.

Eine andere Möglichkeit stellt die katalytische Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff dar (s. Abbildung 1.2), welche erstmals durch Paul Sabatier (Nobelpreis 1912) und Jean B. Senderens in den 1890er Jahren beschrieben wurde. In der Regel erfolgt die Addition des molekularen Wasserstoffes an den Akzeptor „A“ in Autoklaven bei sehr hohem Druck, sehr hoher Temperatur und in Gegenwart eines Metallkatalysators.^[36,37] Aufgrund des hohen Wasserstoffdruckes ist die Gleichgewichtslage dieser Umsetzungen meist stark zugunsten der Produktseite verschoben.

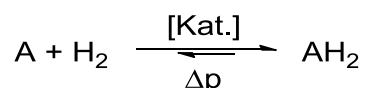


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung einer katalytischen Hydrierung mit molekularem Wasserstoff.

Katalytische Hydrierungsreaktionen können sowohl mit heterogenen als auch mit homogenen Katalysatoren durchgeführt werden, wobei beide Varianten spezifische Vor- und Nachteile aufweisen. Eine Vielzahl aktiver Hydrierkatalysatoren basiert auf den Übergangsmetallen Cobalt, Eisen, Iridium, Nickel, Palladium, Platin,

Rhodium und Ruthenium.^[38-41] Einen der bekanntesten heterogenen Vertreter stellt Raney-Nickel dar.^[42-45] Meilensteine in der homogenkatalytischen Hydrierung waren die Arbeiten im Bereich der Übergangsmetallhydridokomplexe und der Wasserstoffaktivierung an Übergangsmetallen von Halpern, Vaska und Sloan *et al.* anfang der 1960er Jahre.^[46-51] Als Geburtsstunde homogener Hydrierungsreaktionen kann die bahnbrechende Veröffentlichung eines quadratisch-planaren Rhodium(I)komplexes zur Hydrierung von Alkenen durch Wilkinson *et al.* im Jahre 1966 erachtet werden (s. Abbildung 1.3).^[52-56] Seit diesem Durchbruch erfolgte ein regelrechter Siegeszug der (asymmetrischen) homogenkatalytischen Hydrierung.^[57-59] Im Jahre 2001 wurden William S. Knowles und Ryoji Noyori aufgrund ihrer fundamentalen Beiträge (beispielsweise Rh(dipamp) und Ru-BINAP) zur modernen enantioselektiven Hydrierung mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.^[60-69]

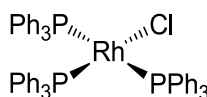


Abbildung 1.3: Molekülstruktur des Wilkinson-Katalysators.

Zur industriellen Hydrierung werden sowohl heterogene als auch homogene Katalysatoren verwendet. Großtechnische Prozesse favorisieren heterogene Aktivkomponenten in Kombination mit gasförmigem Wasserstoff. Hinsichtlich asymmetrischer Verfahren nehmen allerdings homogene Katalysatoren eine Schlüsselrolle ein. Bedeutende Anwendungsbeispiele der katalytischen Hydrierung sind etwa die Ammoniaksynthese, die Hydrodesulfurierung, die Fetthärtung, die Hydroformylierung, die Bindung und Umwandlung von Kohlenstoffdioxid sowie die Darstellung enantiomerenreiner Aminosäuren und Wirkstoffe.^[70-85]

Eine weitere Option zur Reduktion von Doppel- und Dreifachbindungen ist die katalytische Transferhydrierung. Hierbei handelt es sich um eine Art der Hydrierung, die insbesondere für kleine bis mittelgroße Ansätze praktisch ist und die durch ihr enormes Potential sowie ihre milden Reaktionsbedingungen überzeugt.^[86] Eine detaillierte Vorstellung ebenjener Hydrierungsalternative folgt im nachstehenden Abschnitt.

1.1.1 Die katalytische Transferhydrierung

Grundsätzlich bezeichnet man die Reduktion einer Mehrfachbindung unter Zuhilfenahme eines Wasserstoffdonors „DH₂“ in Gegenwart eines Katalysators als katalytische Transferhydrierung (s. Abbildung 1.4). Als Wasserstoffakzeptoren „A“ können beispielsweise unterschiedliche Aldehyde, Ketone, α,β -ungesättigte Ester, Imine und Nitroverbindungen hydriert werden.^[86-88]



Abbildung 1.4: Schematische Darstellung einer katalytischen Transferhydrierung.

Mit der Disproportionierung von Dimethyl-1,4-dihydroterephthalat in Gegenwart von Palladium wurde im Jahre 1903 durch Knoevenagel *et al.* erstmals eine katalytische Transferhydrierung beobachtet.^[89,90] Mitte der 1920er Jahre veröffentlichten Meerwein, Ponndorf und Verley unabhängig voneinander die erste Transferhydrierung von Carbonylverbindungen.^[91-94] Hierbei werden im Zuge einer Gleichgewichtsreaktion Aluminiumalkoholate primärer Alkohole zur Reduktion von Aldehyden, beziehungsweise sekundärer Alkohole zur Hydrierung von Ketonen genutzt. In der Regel erfordert die homogene Umsetzung, welche nach ihren Entdeckern als Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV-Reduktion) bezeichnet wird, allerdings den Einsatz stöchiometrischer Mengen des Metallalkoxids und einen großen Überschuss des entsprechenden Lösungsmittels zum Verschieben der Gleichgewichtslage. Neben den enormen Mengen an Abfall, welche folglich nach vollendeter Reaktion anfallen und nicht im Sinne einer nachhaltigen Chemie sind, stellen ungewünschte Nebenreaktionen und die hohe Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Aluminiumkomponenten weitere Nachteile dieses Verfahrens dar. Nichtsdestotrotz wurde die MPV-Reduktion, unter anderem aufgrund des Einsatzes preiswerter Metalle, umfassend erforscht und sehr erfolgreich angewandt.^[95-97]

Ein entscheidender Meilenstein in der Geschichte der Transferhydrierung gelang Henbest *et al.* Mitte der 1960er Jahre. Die Entdeckung, dass ein Iridiumhydridokomplex die Reduktion diverser Ketone zu den korrespondierenden

Alkoholen in Isopropanol katalysiert, stellt die erste Übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierung dar.^[98,99] Seit jener bahnbrechenden Beobachtung wurde dieser Form der Hydrierungsreaktion eine enorme Aufmerksamkeit zuteil. In unzähligen Arbeiten wurde die Verbesserung der Katalysatoren sowie die der Reaktionsbedingungen angestrebt und realisiert. Von entscheidender Bedeutung für den außerordentlichen Erfolg der homogenkatalytischen Transferhydrierung waren die richtungsweisenden Beiträge von Blum, Sasson, Bäckvall, Milstein und Noyori *et al.* während der letzten Jahrzehnte.^[100-110] Aufgrund der permanenten Erforschung neuer Systeme steigt die Anzahl potentieller Anwendungen kontinuierlich weiter. So wurden unter anderem asymmetrische Transferhydrierungsprozesse zur Darstellung diverser Pharmazeutika, Duftstoffe sowie zahlreicher sonstiger enantiomerenreiner Verbindungen etabliert.^[64,111-118]

Transferhydrierungsreaktionen benötigen keinen molekularen Wasserstoff unter erhöhtem Druck, was die Durchführung der Reduktionen ohne aufwendige und teure Laborausstattungen sowie Reaktoren gestattet. Zusätzlich wird hierdurch das Explosionsrisiko deutlich verringert.^[87,119] Neben der Minimierung des Gefahrenpotentials sind sowohl die milden Reaktionsbedingungen als auch die hohen Selektivitäten und Aktivitäten weitere Vorteile dieser nachhaltigen und zugleich praktikablen Art der Hydrierung. Die meisten aktiven Katalysatoren sind iridium-, rhodium- oder rutheniumbasierte Komplexe, wobei auch andere späte Übergangsmetalle wie beispielsweise Cobalt, Eisen, Nickel oder Palladium auf ihr Potential zur Transferhydrierung untersucht wurden.^[86,120-126] Als Wasserstoffdonoren werden üblicherweise kleine organische Moleküle, vornehmlich Isopropanol oder Formiate, eingesetzt.^[127-129] Abbildung 1.5 zeigt ein allgemeines Beispiel der weit verbreiteten Transferhydrierung mit Isopropanol als Wasserstoffquelle und Lösungsmittel.

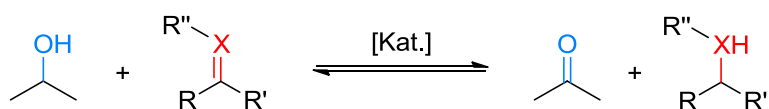


Abbildung 1.5: Allgemeines Schema einer Transferhydrierung mit Isopropanol.

In Anbetracht der steigenden Nachfrage nach einer möglichst „grünen“ und umweltfreundlichen Chemie wäre der Einsatz nachhaltigerer Wasserstoffdonoren zur

katalytischen Transferhydrierung wünschenswert. Die Substitution des Isopropanols, beispielsweise durch Glycerin, ist demzufolge ein aktueller Aspekt der Forschung.^[130-136] Weitere interessante Wasserstoffquellen mit sehr großem Potential sind primäre Alkohole wie etwa Ethanol. Doch obwohl Ethanol sehr einfach zugänglich ist und aus nachwachsenden Rohstoffen generiert werden kann, wurde dieser Alkohol bislang nur in wenigen Systemen, kombiniert mit sehr teuren und empfindlichen Katalysatoren, zur Transferhydrierung eingesetzt.^[137-146] Dies kann unter anderem auf die sowohl kinetisch als auch thermodynamisch ungünstigere Dehydrierung des Ethanols im Vergleich zu sekundären Alkoholen zurückgeführt werden.^[137,147] Außerdem werden primäre Alkohole im Verlauf der Reaktion zu den korrespondierenden Aldehyden oxidiert, welche eine wesentlich höhere Reaktivität als die Ketone, die aus der Oxidation sekundärer Alkohole entstehen, aufweisen und den Katalysator durch die Bildung inaktiver Carbonylkomplexe vergiften können.^[148-159] Des Weiteren durchlaufen Aldehyde insbesondere aufgrund des basischen Reaktionsmilieus eine Vielzahl von Nebenreaktionen wie etwa Aldolkondensationen, was beispielsweise die α -Alkylierung der Substrate zur Folge haben kann (s. Abbildung 1.6).^[160-166]

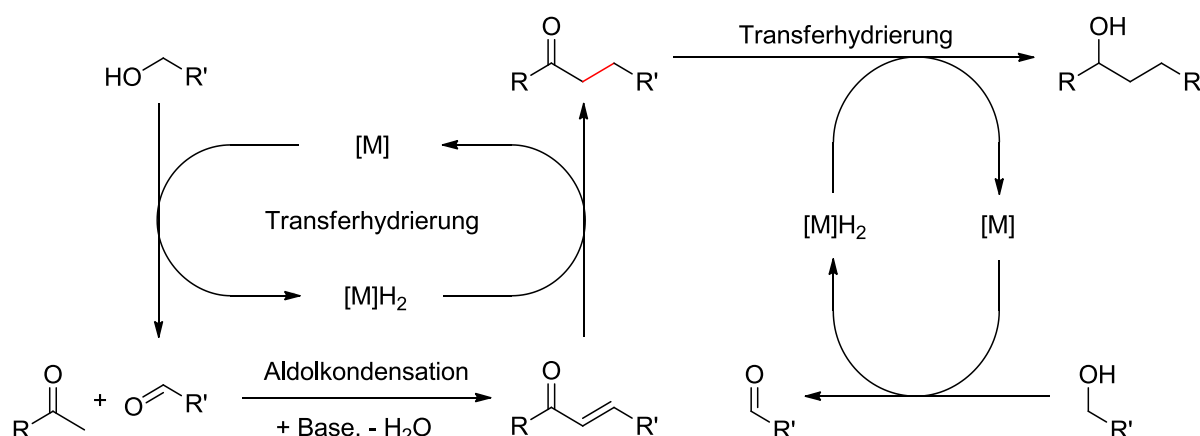


Abbildung 1.6: Schematischer Reaktionsmechanismus der α -Alkylierung.^[160-166]

Die katalytische Transferhydrierung stellt einen wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Dissertation dar. Im folgenden Kapitel werden die zugrundeliegenden Mechanismen dieser Hydrierungsreaktion näher erläutert.

1.1.2 Mechanismen der Transferhydrierung

Transferhydrierungen sind Gleichgewichtsreaktionen und verlaufen nach unterschiedlichen Mechanismen. In Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator kann zwischen einer direkten Hydridübertragung von Wasserstoffdonor zu Wasserstoffakzeptor und einem mehrstufigen Reaktionsverlauf über Metallhydride differenziert werden.^[167,168]

Die direkte Hydridübertragung erfolgt in der Regel beim Einsatz von Hauptgruppenmetallkatalysatoren, beispielsweise im Falle der sehr gut untersuchten Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion.^[169,170] Hierbei sind sowohl der Wasserstoffdonor als auch der Wasserstoffakzeptor in direkter räumlicher Nähe am Metall gebunden und bilden einen sechsgliedrigen, cyclischen Übergangszustand aus (s. Abbildung 1.7). Die Koordination des Substrates am Metall erleichtert den nukleophilen Angriff des Hydrids, welches im Zuge eines konzertierten Prozesses übertragen wird.

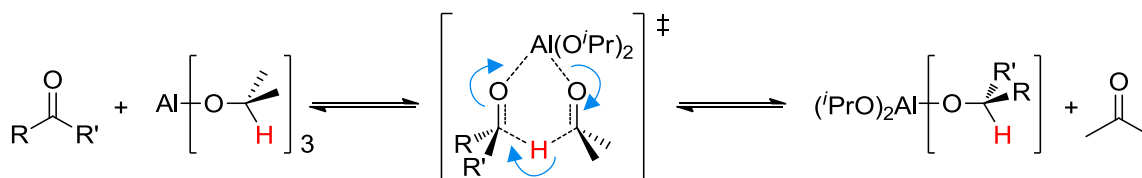


Abbildung 1.7: Direkte Hydridübertragung im cyclischen Übergangszustand der MPV-Reduktion.

Übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierungen durchlaufen hingegen meist einen mehrstufigen Reaktionspfad, in den ein Metallhydrid als Schlüsselkomponente involviert ist. Auf Grundlage dieser Hydridspezies erfolgt eine Klassifizierung in einen dihydridischen und einen monohydridischen Mechanismus (s. Abbildung 1.8).^[171]

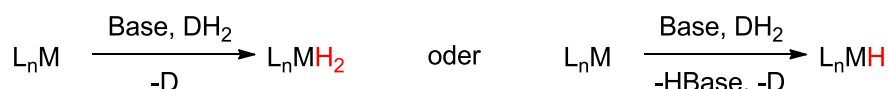


Abbildung 1.8: Schematische Generierung des Metaldihydrids (l.) und des Metallmonohydrids (r.).

Bäckvall *et al.* lieferten entscheidende Beiträge zur mechanistischen Aufklärung der Übergangsmetallkatalysierten Umsetzung, wie etwa die drastische Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge einer Basenzugabe zur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -katalysierten Transferhydrierung.^[102,171] In nachfolgenden Arbeiten jener Gruppe konnte gezeigt werden, dass dieser Reaktion ein dihydridischer Mechanismus zugrunde liegt. Der eingesetzte $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ -Katalysator wird dabei in Gegenwart einer Base mit Isopropanol zu $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ umgesetzt (s. Abbildung 1.9).^[172,173]

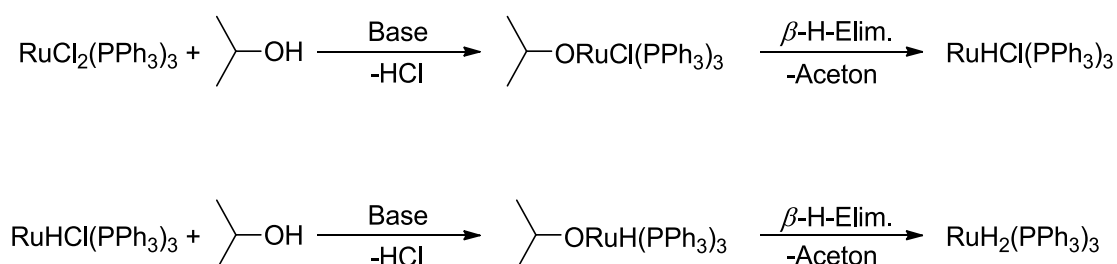


Abbildung 1.9: Basenbegünstigte Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit Isopropanol.^[173]

Der postulierte Dihydridmechanismus ist in Abbildung 1.10 dargestellt. In einem ersten Schritt (i) deprotoniert die Base den Alkohol und ermöglicht somit zweimal die Bildung eines intermediären Rutheniumisopropanolates, welches anschließend eine β -Hydrid-Eliminierung durchläuft. Die verwendete Rutheniumverbindung $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ wird dadurch in die katalytisch aktive Rutheniumdihydridspezies $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3$ überführt. Diese Route zur Generierung des Dihydridkatalysators erklärt somit die enorme Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Basenzugabe. Danach erfolgt eine Hydridübertragung zum Carbonylkohlenstoffatom des koordinierten Substrates (ii). Die anschließende reduktive Eliminierung des Produktes (iii) führt zur Ausbildung einer hochreaktiven 14 Valenzelektronen Ruthenium(0)spezies. Eine oxidative Addition des Lösungsmittels Isopropanol (iv) und die darauf folgende β -Hydrid-Eliminierung (v) bilden schließlich den Ruthenium(II)katalysator zurück und vervollständigen den Katalysezyklus.^[172,173]

Ferner konnte in Studien zur Racemisierung von Alkoholen mittels Isotopenmarkierung durch Deuterium gezeigt werden, dass die Wasserstoffübertragung im Verlauf

des dihydridischen Mechanismus nicht selektiv vom Kohlenstoffatom des Donors zu jenem des Akzeptors verläuft. Ursache dieses Identitätsverlustes der Wasserstoffatome ist die Äquivalenz der beiden Hydride am Übergangsmetall.^[174,175]

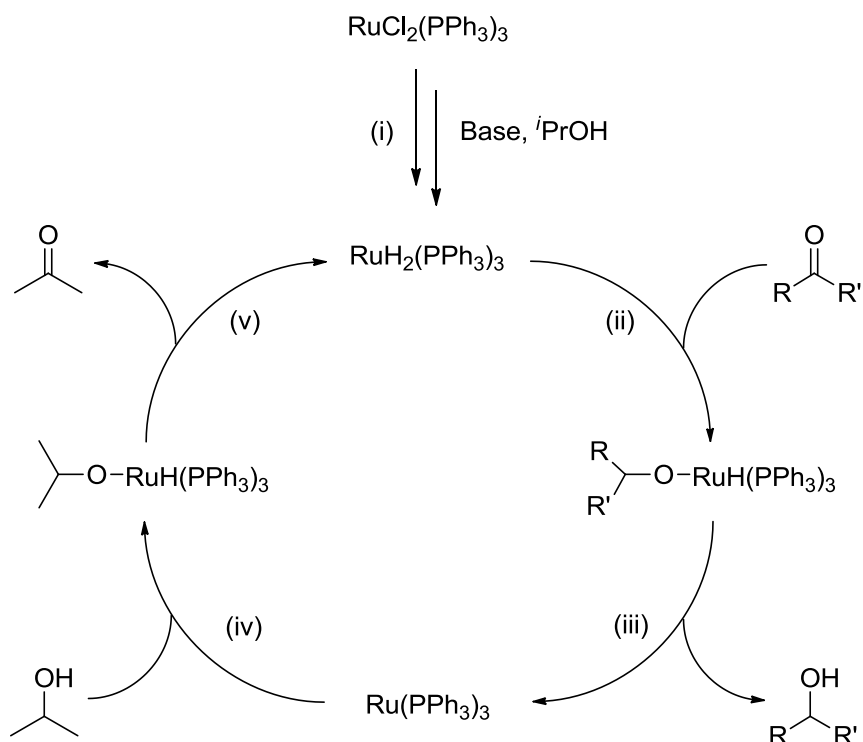


Abbildung 1.10: Dihydridmechanismus nach Bäckvall *et al.* am Beispiel von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$.^[172,173]

Neben der dihydridischen Route kann die übergangsmetallkatalysierte Transferhydrierung auch nach einem monohydridischen Mechanismus verlaufen, welcher wiederum in eine *inner sphere* und eine *outer sphere* Variante untergliedert werden kann. Ein direkter Vergleich der Übergangszustände zur Darstellung der Metallmonohydridspezies beider Varianten ist in Abbildung 1.11 gezeigt. Charakteristisch für den *inner sphere* Mechanismus ist die Ausbildung eines Übergangsmetallalkoxids, welches eine β -Hydrid-Eliminierung durchläuft. Im Gegensatz dazu kann die *outer sphere* Route ohne eine direkte Koordination des Wasserstoffdonors am Metallzentrum stattfinden.^[171] In einem konzertierten Prozess erfolgt hier die Ausbildung des Metallhydrids bei gleichzeitiger Deprotonierung des Alkohols durch einen geeigneten

Liganden. Im Gegensatz zum dihydridischen Mechanismus verläuft die Wasserstoffübertragung im monohydridischen Mechanismus unter strikter Beibehaltung der Identitäten, da lediglich das kohlenstoffgebundene Wasserstoffatom des Donors zur Generierung des Metallhydrids genutzt wird und dieses wiederum hochselektiv auf das Carbonylkohlenstoffatom des Substrates übertragen wird.^[174,175]

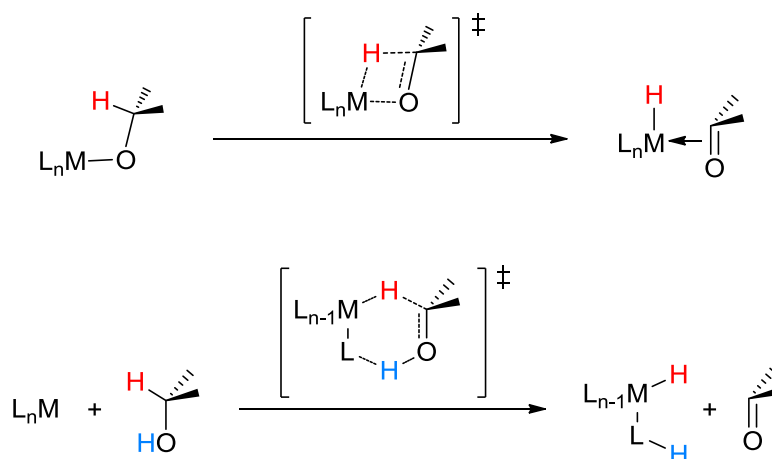


Abbildung 1.11: Vergleich der *inner sphere* (o.) und *outer sphere* (u.) Route des Monohydridmechanismus.^[171]

Sowohl der *inner sphere* als auch der *outer sphere* Reaktionsmechanismus wurden von Noyori *et al.* eingehend erforscht. Die Synthese chiraler Katalysatoren sowie quantenmechanische Berechnungen der involvierten Übergangszustände trugen in bedeutendem Maße zum Verständnis der Reaktionspfade bei.^[107,109,176] Abbildung 1.12 veranschaulicht den postulierten *inner sphere* Monohydridmechanismus am Beispiel der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Isopropanol als Wasserstoffdonor. Zunächst erfolgt die Ausbildung eines Übergangsmetallisopropanolates (i), welches im Zuge einer β -Hydrid-Eliminierung (ii) Aceton abspaltet und in die aktive Metallhydridspezies überführt wird. Danach koordiniert das Substrat am Metallzentrum und das Hydrid wird selektiv auf dessen elektrophiles Carbonylkohlenstoffatom übertragen (iii). Die Protonierung des Substrates und simultane Rückbildung des Übergangsmetallisopropanolates schließen folglich den *inner sphere* Katalysezyklus der Transferhydrierung.

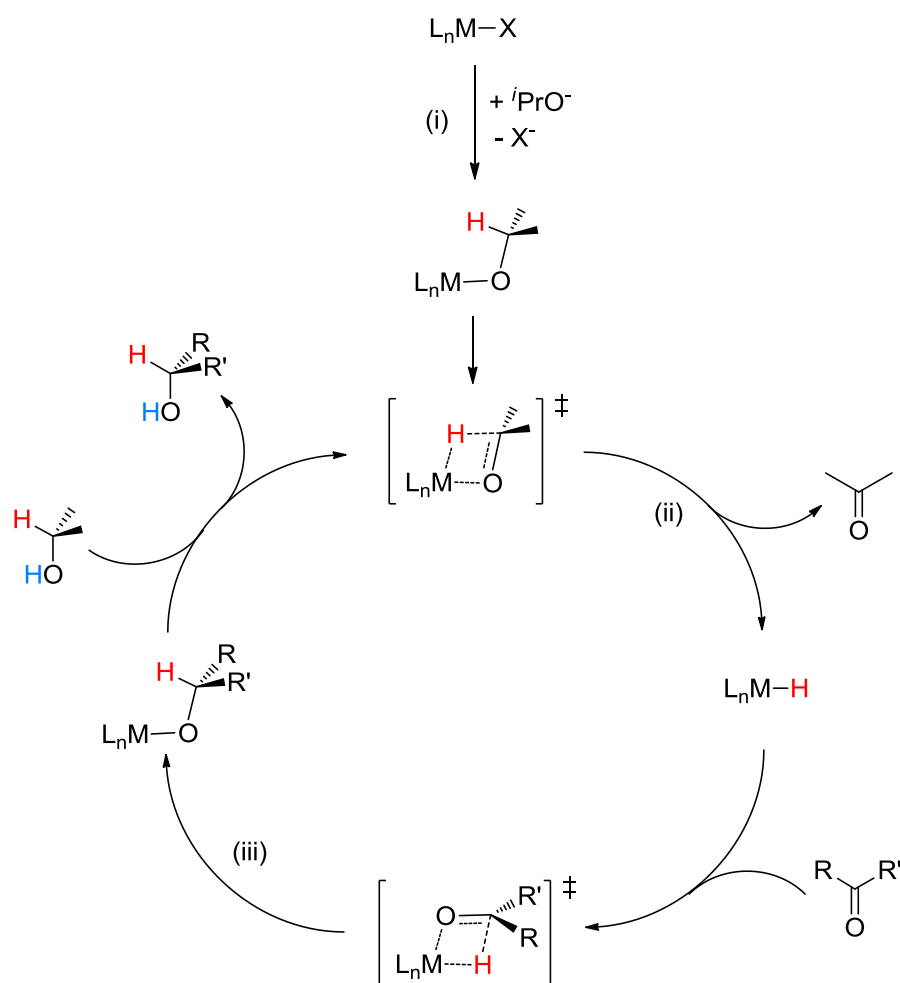


Abbildung 1.12: *Inner sphere* Reaktionsmechanismus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Isopropanol nach Noyori *et al.*^[176]

Viele populäre Transferhydrierungskatalysatoren Noyoris durchlaufen einen *outer sphere* Mechanismus (s. Abbildung 1.13), wobei Noyori hierfür den Begriff „*metal-ligand bifunctional catalysis*“ eingeführt hat.^[107,109,176] Ein essentielles Merkmal dieser Katalysatoren ist die Existenz eines basisch funktionalisierten Zentrums (meist stickstoffbasiert) am Liganden, welches sich in direkter Nähe zum Metall befindet und häufig durch Abspaltung von HX generiert wird. Im Rahmen eines kooperativen Prozesses wird ein cyclischer Übergangszustand erzeugt. Das basische Zentrum des Liganden bildet dabei eine Wasserstoffbrücke zum Alkohol aus, stabilisiert den Übergangszustand und erleichtert somit gleichzeitig den Hydridtransfer vom Donormolekül zum Metallzentrum. Ohne eine direkte Koordination des Substrates an das Übergangsmetall erfolgt anschließend die konzertierte Wasserstoffübertragung.^[171,176,177]

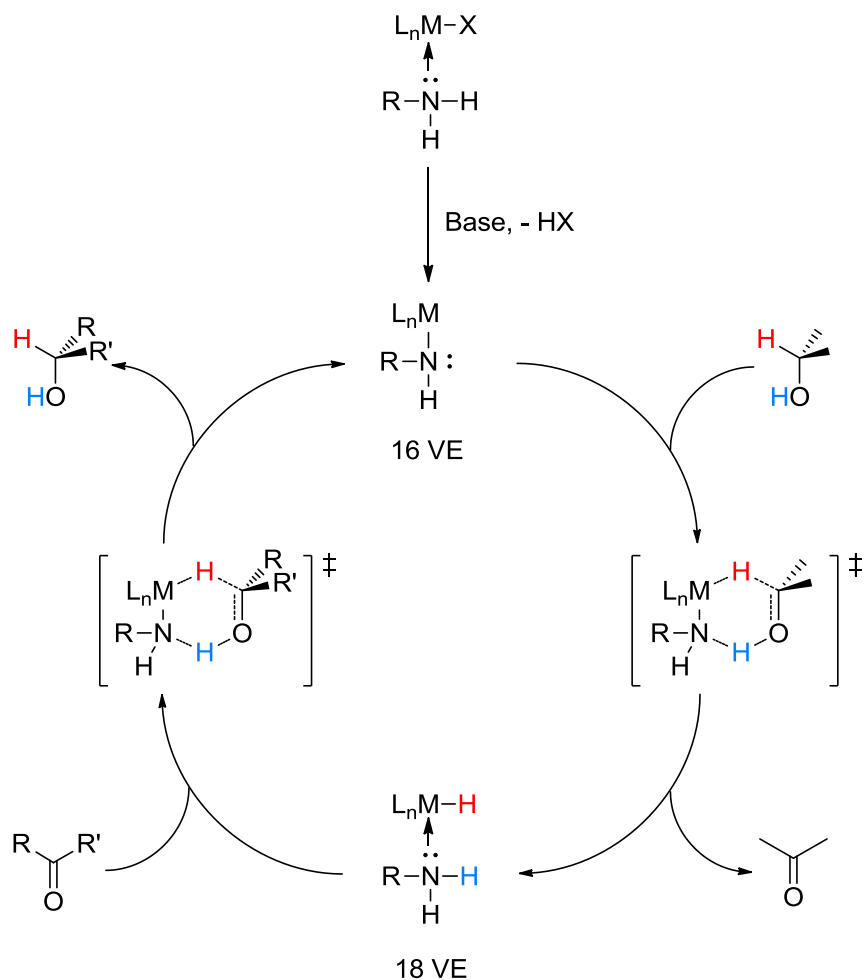


Abbildung 1.13: *Outer sphere* Reaktionsmechanismus der Transferhydrierung einer Carbonylverbindung mit Isopropanol nach Noyori *et al.*^[176]

Für den Reaktionsmechanismus der übergangsmetallkatalysierten Transferhydrierung sind sowohl das eingesetzte Metall als auch der jeweilige Ligand von enormer Bedeutung. Auf experimenteller Basis konnten Bäckvall *et al.* zeigen, dass iridium- und rhodiumbasierte Katalysatoren insbesondere die monohydridische Route favorisieren, während für Rutheniumkatalysatoren in Abhängigkeit vom Ligandensystem sowohl die monohydridische als auch die dihydridische Variante beobachtet werden kann. Geringe Modifikationen des Liganden können bereits eine grundlegende Änderung des Mechanismus zur Folge haben.^[171,175]

1.2 Dehydrierungsreaktionen

Prinzipiell wird im Rahmen einer Dehydrierungsreaktion, welche der Umkehrung einer Hydrierungsreaktion entspricht, Wasserstoff aus einer chemischen Verbindung abgespalten. In Abhängigkeit vom Verbleib dieses Wasserstoffes erfolgt eine Klassifizierung in zwei unterschiedliche Varianten (s. Abbildung 1.14): Einerseits die akzeptorlose Dehydrierung, bei der molekularer Wasserstoff freigesetzt wird und andererseits die katalytische Transferdehydrierung, welche sich durch die Wasserstoffübertragung auf einen Akzeptor „A“ auszeichnet.

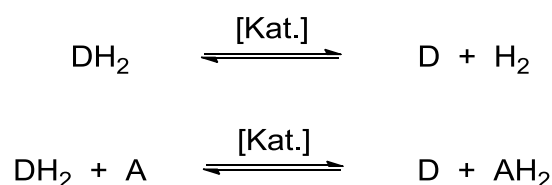


Abbildung 1.14: Schematischer Vergleich der akzeptorlosen Dehydrierung (oben) und der Transferdehydrierung (unten).

Die akzeptorlose Dehydrierung ist aufgrund der reversiblen Speicherung und Freisetzung des Wasserstoffes insbesondere für den Energie- und Treibstoffsektor von großem Interesse. Der Austausch fossiler Brennstoffe durch wasserstoffbasierte Systeme, welche aus nachwachsenden Rohstoffen dargestellt werden können, ist ein aktuelles Thema der weltweiten Forschung.^[178-180] Außerdem können verschiedene Synthesen, wie beispielsweise die Darstellung von Heteroaromaten, über akzeptorlose Umsetzungen realisiert werden.^[181-183] Allerdings erfordert diese Art der Dehydrierung in der Regel stark erhöhte Temperaturen und das Handhaben des potentiell gefährlichen molekularen Wasserstoffes.^[184]

Im Gegensatz zur akzeptorlosen Variante wird der Wasserstoff bei katalytischen Transferdehydrierungen vom eingesetzten Substrat auf einen Akzeptor beziehungsweise ein geeignetes Oxidationsmittel übertragen, was der Rückreaktion der Transferhydrierung entspricht.

Selektive Dehydrierungen beziehungsweise Oxidationen primärer und sekundärer Alkohole zu den korrespondierenden Aldehyden und Ketonen sind in der organischen Synthese sowohl für Laborprozesse als auch für die industrielle Produktion von fundamentaler Relevanz.^[185-187] In der Vergangenheit erforderte das Erzielen hoher Ausbeuten dieser Oxidationsreaktionen den Einsatz gefährlicher respektive schädlicher Metallkomponenten, vor allem chrom(VI)- und mangan(VII)-basierte Verbindungen, in stöchiometrischen oder gar überstöchiometrischen Mengen.^[188-191] Im Zuge dieser Verfahren fallen folglich hochgiftige und umweltverschmutzende Schwermetallabfälle in äquivalentem Ausmaße an, was nicht mit den Anforderungen einer nachhaltigen Chemie zu vereinbaren ist.^[192,193] Weitere Nachteile dieser klassischen Umsetzungen sind Verunreinigungen der Produkte durch eine rasche Überoxidation (im Falle primärer Alkohole und Aldehyde) sowie eine begrenzte Anwendungsbreite und Selektivität aufgrund der geringen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Infolgedessen wurden alternative Reagenzien für milde stöchiometrische Oxidationen entwickelt. Populäre Beispiele hierfür sind etwa die 2-Iodoxybenzoesäure (IBX), das Dess-Martin-Periodinan oder aktiviertes DMSO nach Swern *et al.* (s. Abbildung 1.15).^[194-201]

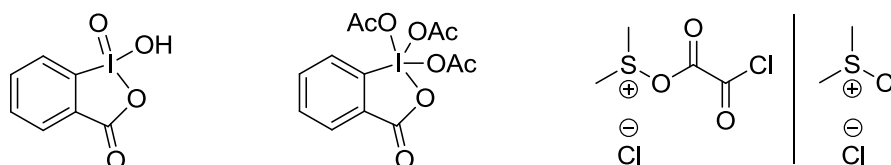


Abbildung 1.15: Molekülstrukturen (von links nach rechts) der 2-Iodoxybenzoesäure, des Dess-Martin-Periodinans und des aktivierten DMSO.

Darüber hinaus wurden durch die kontinuierliche Verbesserung der sowohl heterogenen als auch homogenen Katalysatorleistungen und durch die Optimierung der Reaktionsbedingungen außerordentliche Fortschritte im Bereich der katalytischen Oxidation erzielt.^[202-206] Im Fokus aktueller Forschung stehen Prozesse, die Übergangsmetallkatalysatoren (überwiegend auf Basis von Gold, Kupfer, Palladium und Ruthenium) in Kombination mit preiswerten und umweltschonenden Oxidationsmitteln verwenden, um die oben genannten Probleme zu umgehen.^[207-211] Molekularer Sauerstoff ist hierfür ein vielversprechendes und weit verbreitetes Oxidationsmittel.^[212]

Dennoch sind auch mit der Verwendung dieses Wasserstoffakzeptors einige Nachteile verbunden. Neben den Risiken, die das Arbeiten mit oxidierenden Gasen insbesondere unter erhöhtem Druck birgt, erfordert die Sauerstoffaktivierung häufig weitere Cosubstrate. Ferner erfordert die Durchführung vieler dieser Oxidationsreaktionen den Einsatz halogener Kohlenwasserstoffe, was im Hinblick auf eine „grüne“ Chemie wiederum nicht wünschenswert ist.^[213,214]

Seit ihrer Entdeckung Mitte der 1930er Jahre hat die Oppenauer-Oxidation, die Umkehrung der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (s. Abbildung 1.16), auf dem Gebiet der homogenen Katalyse eine breite Anwendung gefunden.^[215-219] Die Lage des chemischen Gleichgewichtes dieser reversiblen Reaktion wird durch einen Überschuss des eingesetzten Lösungsmittels Isopropanol (für Reduktionen) respektive Aceton (für Oxidationen) gesteuert.

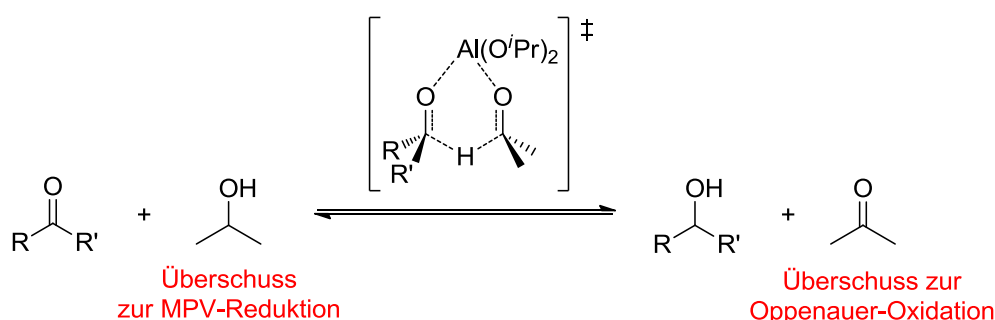


Abbildung 1.16: Gleichgewicht der MPV-Reduktion und Oppenauer-Oxidation.

Eine weitere vielfach angewandte Methode stellt die biomimetische aerobe Oxidation dar, welche meist in Gegenwart eines homogenen Kupferkatalysators und eines NO-Radikals erfolgt.^[220] Diese Form der Dehydrierung wurde erstmal von Brackman *et al.* Mitte der 1960er Jahre beschrieben.^[221] Im Jahre 1984 beobachteten Semmelhack *et al.* die Umsetzung primärer Alkohole zu den korrespondierenden Aldehyden mit Hilfe von Cu/TEMPO.^[222] Seitdem gelang vielen Forschungsgruppen die Entwicklung effizienter Systeme, die auf unterschiedlichen Übergangsmetallkatalysatoren und NO-Radikalen oder Nitrosylionen sowie Sauerstoff als terminalem Wasserstoffakzeptor basieren.^[223,224] Unabhängig von den verschiedenen Katalysatoren sind geeignete Cosubstrate wie etwa ABNO, AZADO oder TEMPO allerdings vergleichsweise teure Verbindungen.^[186,225-227]

Im Jahre 1976 untersuchten Sharpless (Nobelpreis für Chemie 2001) *et al.* die Dehydrierung von Alkoholen unter Verwendung unterschiedlicher Rutheniumverbindungen und *N*-Oxide.^[228] In ihren Studien konnten sowohl primäre als auch sekundäre Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen umgesetzt werden. Aus einer Reihe getesteter *N*-Oxide wurden für *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid die mit Abstand besten Ergebnisse verzeichnet. Ferner wurden verschiedene Rutheniumkomponenten eingesetzt, wobei die katalytischen Aktivitäten stark variierten. Mechanistisch wurde hierbei eine Rückreaktion der Transferhydrierung mit niedervalentem Ruthenium in den Oxidationsstufen 0-IV postuliert.

Mehr als zehn Jahre später beobachteten Ley und Griffith *et al.* die hochselektive Umsetzung von Alkoholen zu den korrespondierenden Aldehyden und Ketonen in Gegenwart von Tetraalkylammoniumperruthenat(VII) (TBAP und TPAP) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid.^[229] Infolge des Bedarfs geringer Katalysatormengen und der hohen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen wurde die nach ihren Entdeckern benannte Ley-Griffith Oxidation zu einer bedeutenden und vielfach angewandten Reaktion der organischen Synthese.^[230-233] Während Sharpless 1976 die Elementarschritte und die Umkehrung einer Transferhydrierung mit niedervalentem Ruthenium als mechanistische Grundlage der Dehydrierung vermutete, wurden für die Ley-Griffith Variante hohe Oxidationsstufen des Rutheniums von V-VII postuliert (s. Abbildung 1.17).^[231,234-236]

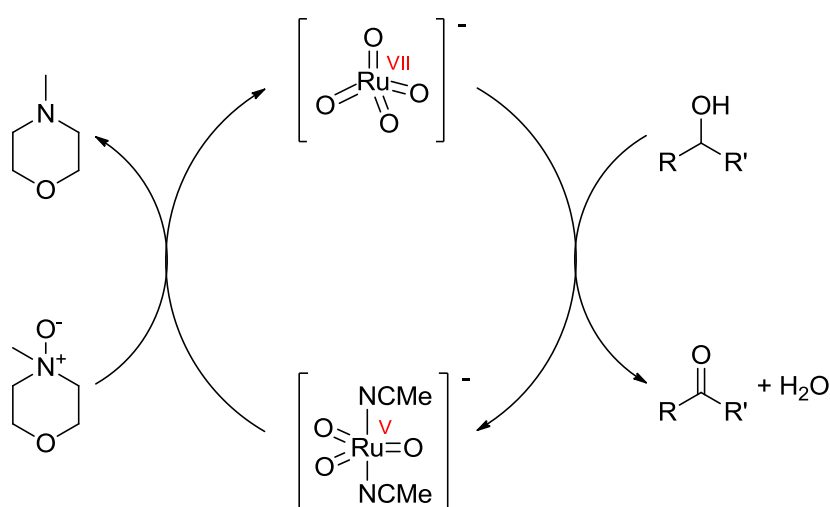


Abbildung 1.17: Mechanismus der Ley-Griffith Alkoholorxidation in Acetonitril nach Zerk *et al.*^[235]

1.3 Bispyrazolypyridinliganden

Chelatisierende tridentate Liganden mit Stickstoffdonorzentren (*N,N,N*-Liganden) sind in der Übergangsmetallchemie unter anderem aufgrund ihrer guten Bindungseigenschaften und ihrer geringen Toxizität sehr populär und wurden ausgiebig untersucht. Ihre korrespondierenden Komplexe weisen, mitunter in den Materialwissenschaften, in der Redox- und Koordinationschemie oder in diversen homogenkatalytischen Umsetzungen, ein sehr breites Anwendungsspektrum auf.^[237-240] Die bekanntesten Vertreter dieser Ligandenklasse stellen zweifellos die 2,2':6',2''-Terpyridine dar. Allerdings wurden auch andere Verbindungen wie etwa 2,6-Bispyrazolypyridine erfolgreich erforscht und eingesetzt.^[241] Aufgrund ihrer synthetischen Flexibilität können verschiedene Eigenschaften dieser 2,6-Bispyrazolypyridine, zum Beispiel die Löslichkeit, die Elektronik oder die Sterik, nach Belieben beeinflusst werden. Infolgedessen eröffnet die große Vielfalt dieser Liganden zahlreiche potentielle Anwendungsmöglichkeiten. So werden die Übergangsmetallkomplexe der 2,6-Bispyrazolypyridine beispielsweise zur Untersuchung des Spin Crossover, für lumineszierende Materialien oder als Katalysatoren zur homogenen Katalyse eingesetzt.^[242-247] Die Molekülstrukturen des 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridins und des 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridins, die beiden prominenten Konstitutionsisomere des 2,6-Bispyrazolypyridins, sind in Abbildung 1.18 veranschaulicht.

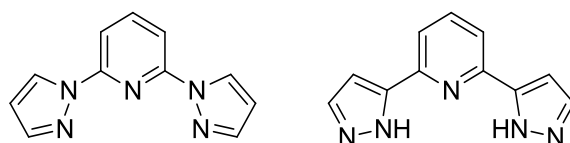


Abbildung 1.18: Molekülstrukturen von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin (links) und 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin (rechts).

Eine vielfach angewandte Route zur Synthese des 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridins ist in Abbildung 1.19 dargestellt. Hierbei wird 2,6-Dibrompyridin im Zuge einer nukleophilen Substitution mit zwei Äquivalenten eines Alkalipyrazolylsalzes umgesetzt. Unter Abspaltung des entsprechenden Alkalibromids wird der Triheterozyklus ausgebildet.^[242]

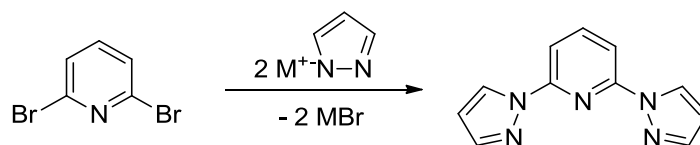


Abbildung 1.19: Gängige Darstellung von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin.

In dieser Dissertation wurden ausschließlich 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine eingesetzt. Eine retrosynthetische Betrachtung dieses Ligandensystems ist in Abbildung 1.20 gezeigt. In bisherigen Arbeiten der Forschungsgruppe Thiel konnten bereits verschiedene Funktionalisierungen sowohl des Ligandenrückgrats als auch des Pyrazolylstickstoffatoms realisiert werden. Sandra Schäfer und Dr. Leila Taghizadeh Ghoochany gelang etwa die Synthese funktionalisierter Bispyrazolylpyridinliganden, deren luft- und feuchtigkeitsstabile Ruthenium(II)komplexe zur Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol genutzt werden können.^[248-250] Ferner konnte Dr. Cedric Groß durch die Einführung zusätzlicher Phosphordonorzentren am Pyrazolylstickstoffatom multimetallische Komplexe synthetisieren.^[251]

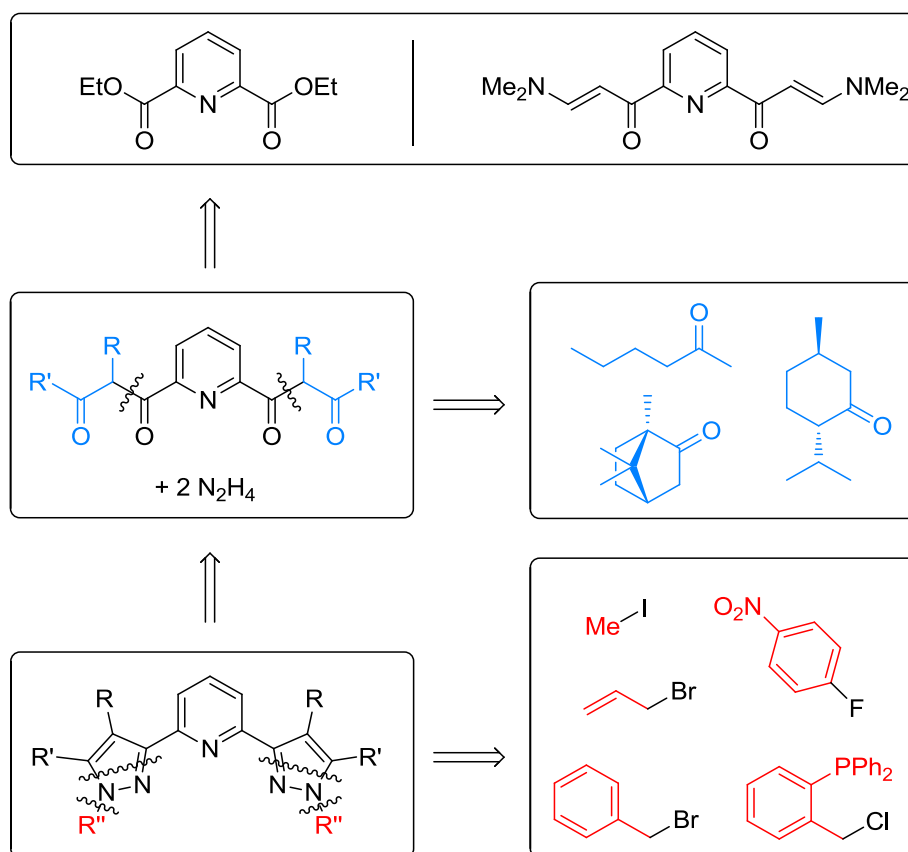


Abbildung 1.20: Retrosynthetische Analyse des 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden.

1.4 Brauereirückstände

Zum Bierbrauen werden prinzipiell Getreide, Wasser, Hopfen und Hefe benötigt. Ein allgemeines Prozessschema zur Verarbeitung dieser Zutaten ist in Abbildung 1.21 dargestellt. Während des sogenannten Mälzens wird zunächst Braumalz aus Getreide gewonnen. In einem ersten Schritt wird hierbei durch Wasserzugabe und anschließende Keimung Grünmalz hergestellt. Während dieses Keimvorganges werden Amylasen, welche Polysaccharide und Stärke spalten können, gebildet und aktiviert. Im Zuge des Darrens werden danach wichtige Aromen entwickelt und der Wassergehalt drastisch reduziert. Das konservierte trockene Malz wird im Anschluss daran geschrotet und zum Maischen erneut mit Wasser versetzt. Mit der enzymatischen Hydrolyse der Stärke und der Proteine beginnt hierbei der eigentliche Brauprozess. Beim darauffolgenden Läutern der Maische werden die wasserlöslichen Inhaltsstoffe des Malzes, auch als Würze bezeichnet, per Filtration vom unlöslichen Rückstand, dem Biertreber, abgetrennt.^[252]

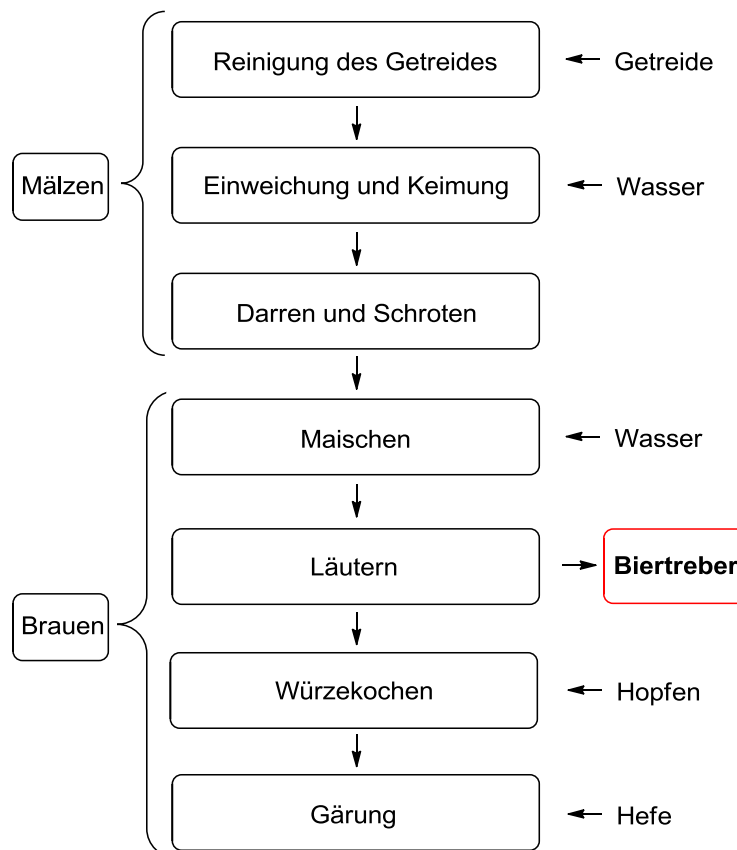


Abbildung 1.21: Schematischer Ablauf eines Brauprozesses.

Jährlich fallen weltweit schätzungsweise 40 Mio. Tonnen Biertreber an, was in etwa 85% der Gesamtmenge aller Nebenprodukte des Brauprozesses entspricht. Pro 100 l Bier entstehen ungefähr 20 kg dieser Brauereirückstände, welche hauptsächlich aus den Schalen des Getreides bestehen und insbesondere Cellulose, Hemicellulose, Lignin und unlösliche Proteine, aber auch Lipide und verschiedene Minderkomponenten enthalten.^[252-257] Die Zusammensetzung des Trebers hängt grundsätzlich von mehreren Faktoren, beispielsweise der eingesetzten Getreidesorte sowie deren Erntezeit oder den Bedingungen während des Konservierens und des Mälz- und Maischvorganges, ab.^[258,259] Sowohl Hopfen als auch Hefe haben keinen Einfluss auf den Biertreber, da beide erst in späteren Verfahrensschritten zugegeben werden. Aufgrund der enormen Produktionsmenge, der zahlreichen Inhaltsstoffe, der leichten und ganzjährigen Verfügbarkeit sowie des verschwindend geringen Preises sind diese Nebenprodukte des Bierbrauens, welche zurzeit hauptsächlich als Viehfutter genutzt werden, eine interessante Rohstoffquelle mit großem Potential.^[257,260-262]

Das grenzüberschreitende EU-Interreg-Projekt „BIOVAL“, in das Forschungsgruppen aus Belgien, Deutschland, Frankreich und Luxemburg involviert sind, strebt in diesem Zusammenhang eine alternative Verarbeitung des Biertreibers an. Durch die Entwicklung neuer Produkte und Protokolle soll hierbei auf eine nachhaltige Art und Weise eine potentielle Wertschöpfungskette für die industrielle Nutzung der Brauereirückstände gestaltet werden.

2 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Dissertation sollten bispyrazolylpyridinhaltige Rutheniumkomplexe dargestellt und zur katalytischen Hydrierung und Dehydrierung eingesetzt werden.

Basierend auf Vorarbeiten aus dem Arbeitskreis Thiel sollte zunächst der literaturbekannte, tridentate 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridinligand synthetisiert und anschließend mit einer geeigneten Rutheniumvorstufe umgesetzt werden. Der daraus resultierende Ruthenium(II)katalysator wurde von Dr. Leila Taghizadeh Ghoochany erfolgreich zur Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol verwendet. Auf Grundlage dieser Erkenntnis sollte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und -führung sowie eine Erweiterung der Substratbreite erfolgen.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurde die homogen katalysierte Transferhydrierung intensiv erforscht. Diese effektive Möglichkeit zur selektiven Hydrierung, insbesondere von Carbonylverbindungen zu den korrespondierenden Alkoholen, wird in der Regel in Kombination mit Isopropanol durchgeführt. Sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Sicht wäre der Einsatz nachhaltigerer Alkohole als Wasserstoffquelle der Transformation wünschenswert und ist demzufolge ein aktueller Schwerpunkt der Forschung. Allerdings ist diese Substitution an eine Vielzahl elementarer Herausforderungen geknüpft. Ethanol ist eine nachhaltige und attraktive Alternative zu Isopropanol, welche bislang in vergleichsweise geringem Ausmaße zur katalytischen Transferhydrierung genutzt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher Ethanol als potentieller Wasserstoffdonor für Transferhydrierungsreaktionen des eingesetzten Katalysatorsystems untersucht und etabliert werden.

Einen weiteren wesentlichen Bestandteil der vorliegenden Dissertation stellt die Funktionalisierung des Katalysators dar. Ziel hierbei waren die selektive Variation des Bispyrazolylpyridins und Ligandenaustauschreaktionen, um den Zugang zu neuen Rutheniumkomplexen zu ermöglichen, welche wiederum auf ihre potentielle katalytische Aktivität hin untersucht werden sollten. Auf Basis dieser Erkenntnisse könnten eventuell beobachtete Beziehungen zwischen der Struktur und den

Eigenschaften beziehungsweise der Reaktivität der Verbindungen fundamental zum Verständnis des Katalysatorsystems beitragen und somit die Entwicklung neuer katalytisch aktiver Komplexe begünstigen.

Des Weiteren bildet die Erforschung rutheniumkatalysierter Dehydrierungsreaktionen einen zusätzlichen Schwerpunkt dieser Arbeit. Oxidationsreaktionen sind von enormer Bedeutung und gehören zu den grundlegenden chemischen Transformationen. In Kombination mit dem dargestellten Rutheniumkomplex sollte unter Beachtung finanzieller Gesichtspunkte zunächst ein geeignetes Oxidationsmittel zur katalytischen Dehydrierung eruiert werden. Ziel der nachfolgenden Arbeiten war schließlich das Erstellen eines effektiven Protokolles, welches die Oxidation primärer und sekundärer Alkohole gestattet.

Hinsichtlich des EU-Interreg-Projektes „BIOVAL“ stand insbesondere die in den Brauereirückständen enthaltene Lipidfraktion im Fokus. Neben der Extraktion und Analyse dieser Fette sollte auch eine potentielle Wertschöpfungskette erarbeitet werden. Eine Wertsteigerung einzelner Komponenten könnte hier beispielsweise durch die im Rahmen dieser Dissertation erarbeiteten Katalyseprotokolle und Transformationen erzielt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Vorarbeiten und Ausgangssituation

Wie bereits in der Einleitung erläutert, werden Bispyrazolypyridinliganden und ihre Übergangsmetallkomplexe sowohl in der Synthese als auch in der Grundlagenforschung und katalytischen Anwendung vielfach eingesetzt (s. Kapitel 1.3). In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Werner R. Thiel wurden in vorangegangenen Arbeiten zahlreiche unterschiedlich funktionalisierte bispyrazolypyridinhaltige Komplexe synthetisiert und auf ihre katalytische Aktivität hin untersucht.^[248-251,263,264] Diese Arbeit knüpft an die Dissertation von Dr. Leila Taghizadeh Ghoochany aus dem Jahre 2012 an.

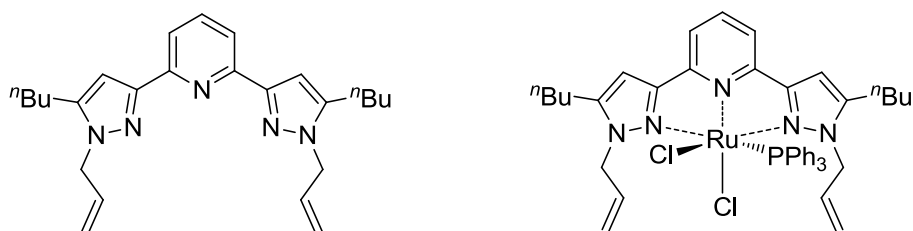


Abbildung 3.1: Molekülstruktur des Zielliganden (l.) und Ruthenium(II)komplexes (r.).

Ihr gelang erstmals die Synthese des in Abbildung 3.1 dargestellten Liganden sowie eines korrespondierenden Ruthenium(II)komplexes. Dieser weist bereits bei Raumtemperatur eine hohe Aktivität in der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit Isopropanol als Wasserstoffquelle auf (s. Abbildung 3.2).^[249]

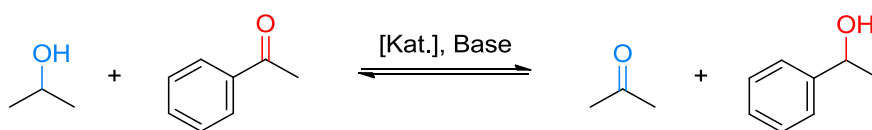


Abbildung 3.2: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol.

3.2 Darstellung des Liganden und des Katalysators

3.2.1 Darstellung von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester

Die kommerziell erworbene Pyridin-2,6-dicarbonsäure (auch Dipicolinsäure oder DPA) fungierte als preiswertes Startmaterial zur Synthese aller in dieser Arbeit dargestellten Bispyrazolylpyridinliganden. In einem ersten Schritt wurden die beiden Carboxygruppen der Dicarbonsäure mit Ethanol verestert. Hierfür stehen grundsätzlich zwei verschiedene Synthesevarianten zur Verfügung:

Einerseits eine Veresterung über die Zwischenstufe des Carbonsäurechlorids.^[265-267] Hierbei erfolgt zunächst eine Umsetzung der Säure mit einem Überschuss Thionylchlorid, wobei äquimolare Mengen HCl und SO₂ freigesetzt werden. Während die gasförmigen Nebenprodukte entweichen, verbleibt das gewünschte Zwischenprodukt im Rückstand der Reaktion. Der *-I*-Effekt des Chloratoms führt zu einer drastischen Verstärkung der positiven Polarisation am Carbonylkohlenstoffatom, was eine deutliche Reaktivitätssteigerung sowie eine hohe Hydrolyseempfindlichkeit zur Folge hat. Die nachfolgende irreversible Umsetzung mit dem jeweiligen Alkohol setzt ebenfalls ein Äquivalent HCl frei. Abschließend erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches durch die Entfernung und fachgerechte Entsorgung des überschüssigen Thionylchlorids.

Andererseits eine säurekatalysierte Fischer-Veresterung, welche im Vergleich zur ersten Methode wesentlich mildere Reaktionsbedingungen und ein geringeres Gefahrenpotential aufweist. Der Mechanismus dieser Reaktion wurde erstmalig im Jahre 1895 von Emil Fischer beschrieben.^[268] Katalytische Mengen eines sauren Katalysators begünstigen die Transformation von Carbonsäure und Alkohol zum entsprechenden Ester und Wasser. Mechanistisch erfolgt ein nukleophiler Angriff eines Alkoholmoleküls nach Protonierung der Carbonsäure durch den sauren Katalysator. Die anschließende Abspaltung von Wasser und Deprotonierung liefert schließlich das gewünschte Produkt.^[269] Der Reaktion liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Hin- (Veresterung) und Rückreaktion (Verseifung) zugrunde.

Abbildung 3.3 veranschaulicht die säurekatalysierte Veresterung der Ausgangsverbindung nach Fischer. Pyridin-2,6-dicarbonsäure wurde in Gegenwart

katalytischer Mengen Schwefelsäure mit Ethanol umgesetzt. Zum Erhöhen der Produktausbeute wurde ein Überschuss des Alkohols eingesetzt. Ferner wurde Toluol als „Schleppmittel“ zugesetzt und das gebildete Wasser mittels azeotroper Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt.

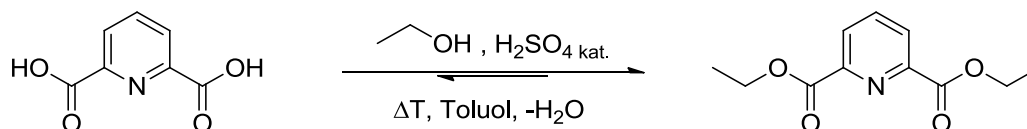


Abbildung 3.3: Veresterung von Pyridin-2,6-dicarbonsäure mit Ethanol.

Nach einer Reaktionsdauer von 24 Stunden konnte das farblose Produkt in einer sehr guten Ausbeute von 96% isoliert werden. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung (s. Abbildung 3.4) sind die aromatischen Signale des Pyridinringes als Tripletts bei einer chemischen Verschiebung von 7.99 ppm und als Dublett bei 8.26 ppm zu erkennen. Die Ethylgruppen des Diesters spalten, wie erwartet, zu einem Quartett bei 4.47 ppm sowie einem Tripletts bei 1.43 ppm auf.

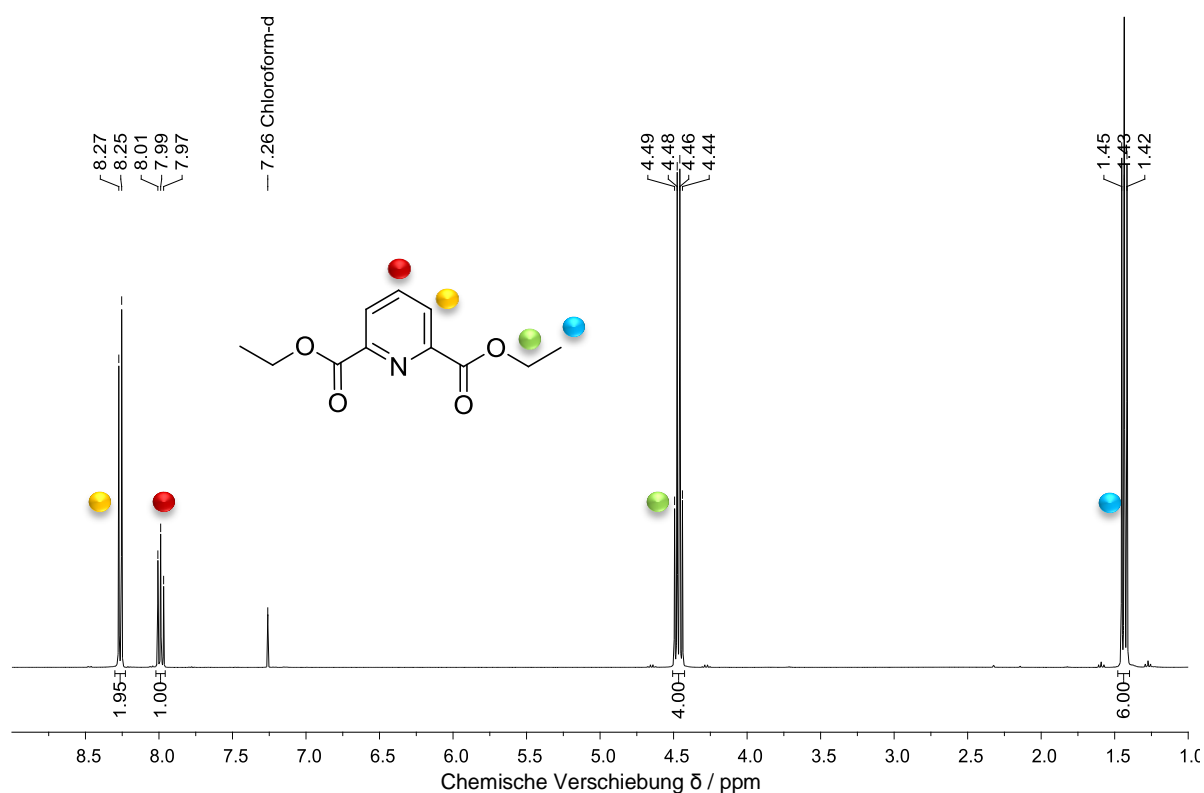


Abbildung 3.4: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester.

3.2.2 Darstellung von 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin

Ausgehend vom Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester erfolgte die Synthese des 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridins nach literaturbekannten Vorschriften.^[263,264,270,271] Hierfür wurde der Diester zusammen mit Natriumhydrid in trockenem THF vorgelegt, mit 2-Hexanon versetzt und anschließend für sechs Stunden erhitzt. Durch Variation des Ketons können unterschiedliche Alkyl- oder Arylgruppen in das Ligandengerüst eingebracht werden. Hierdurch können verschiedene Eigenschaften, beispielsweise die Löslichkeit der Zielliganden, beeinflusst und optimiert werden. Die starke Base deprotoniert zunächst selektiv die Methylgruppe des 2-Hexanons, welches daraufhin im Rahmen einer Claisen-Kondensation nukleophil am Kohlenstoffatom der Estergruppe angreift.^[272,273] Die zuvor eingeführte Abgangsgruppe erleichtert beziehungsweise ermöglicht diese Umsetzung zum Natriumsalz des Tetraketons, welches anschließend sauer aufgearbeitet und in Form eines hellbraunen Öls erhalten werden kann. Der Ringschluss zum gewünschten Bispyrazolypyridin ist schließlich über eine Kondensationsreaktion der 1,3-Diketone mit Hydrazinmonohydrat leicht zu realisieren (s. Abbildung 3.5).^[274]

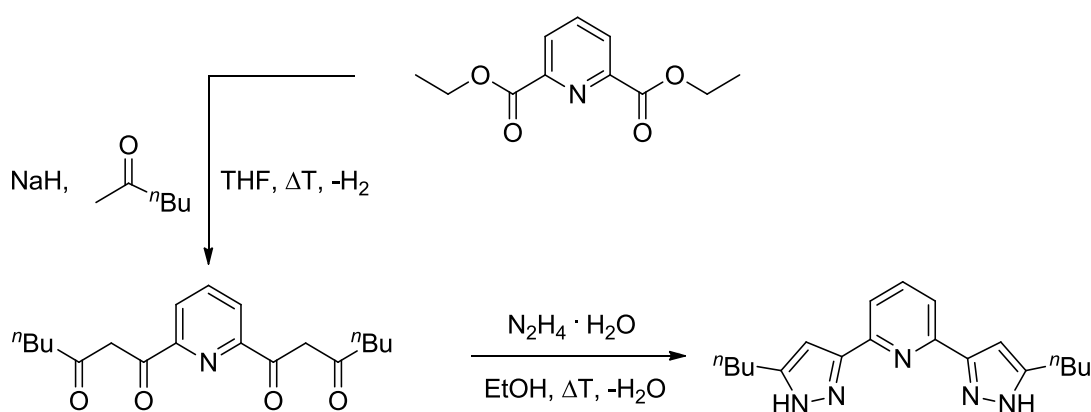


Abbildung 3.5: Syntheschema von 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin.^[249]

Der zyklisierte Bispyrazolypyridinligand wurde nach Umkristallisation aus Ethylacetat in einer Ausbeute von 43% in Form farbloser Kristalle isoliert und ist somit in sehr guter Reinheit und in wenigen Reaktionsschritten, ausgehend von kostengünstigen Startmaterialien, zugänglich.

Abbildung 3.6 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung in deuteriertem Chloroform sowie die Zuordnung der auftretenden Signale. Die an den Stickstoffatomen gebundenen Protonen (violett) sind bei einer chemischen Verschiebung von 12.42 ppm in Form eines stark verbreiterten Singulets zu erkennen. Außerdem sind die Protonen des Pyridinringes in Form eines Triplets (rot) bei 7.48 ppm sowie eines breiten Singulets (orange) bei 7.23 ppm zu beobachten. Die Protonen in 4-Position des Pyrazolrings (grün) weisen ebenfalls ein charakteristisches Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 6.28 ppm auf. Im Hochfeldbereich des Spektrums sind zudem die zu erwartenden Signale der *n*-Butylketten (blau) separiert. Die langen aliphatischen Ketten verbessern die Löslichkeit des Liganden in vielen unpolaren, organischen Lösungsmitteln. Darüber hinaus bewirkt der $+I$ -Effekt des Alkylrestes eine deutliche Steigerung der Elektronendichte im aromatischen π -System der Pyrazolyleinheiten.

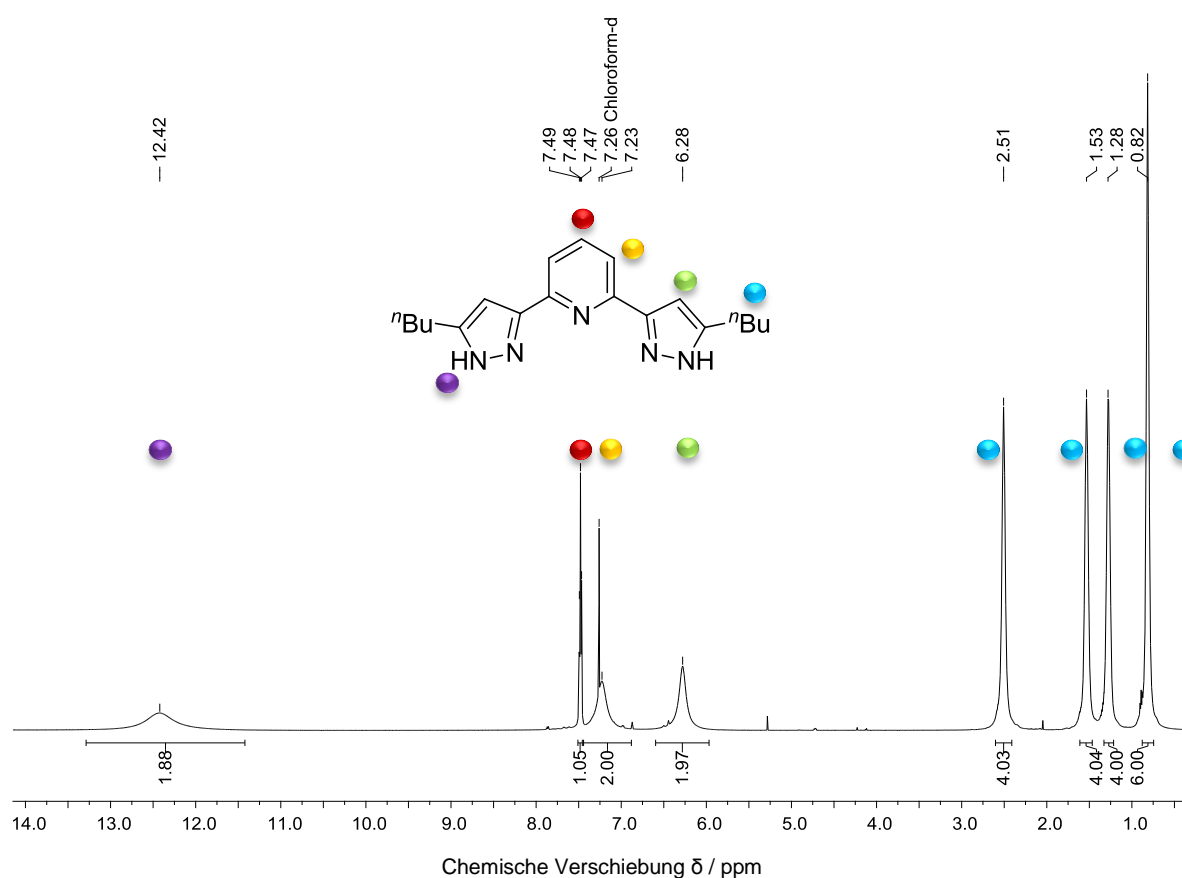


Abbildung 3.6: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (600.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin.

Mit Ausnahme des *para*-ständigen Protons des Pyridinringes (Triplett) sind alle Signale des NMR-Spektrums stark verbreitert und weisen demzufolge keine Feinaufspaltung auf. Die Hauptursache dieses Effektes ist die literaturbekannte *N-H*-Tautomerie der Pyrazole, welche in Abbildung 3.7 dargestellt ist.^[275] Demnach liegen drei tautomere Grenzstrukturen vor, welche sich durch die Positionierung der Protonen an den Stickstoffatomen unterscheiden. So kann die Anordnung der Wasserstoffatome unabhängig voneinander in 1- (vom Pyridin weg) oder 2-Position (zum Pyridin hin) erfolgen. Letzteres führt zu einer zusätzlichen Wechselwirkung zwischen Proton und Pyridinstickstoffatom.

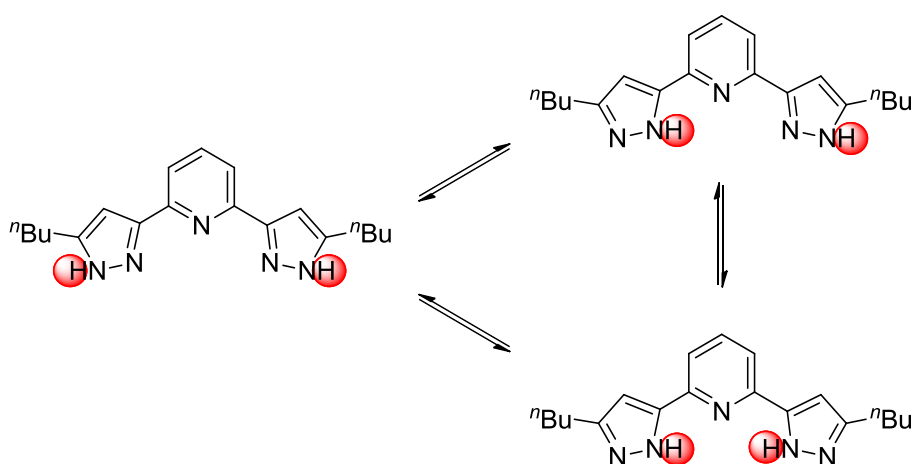


Abbildung 3.7: Tautomeres *N-H*-Gleichgewicht der Pyrazolringe.

Ein weiterer Grund für die Signalverbreiterung und -verschiebung ergibt sich außerdem aus der gehinderten Rotation der Pyrazoleinheiten um die Pyridin-Pyrazol-Einfachbindung (s. Abbildung 3.8). Eine Drehung um diese Achse führt zur Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem inneren Pyrazolstickstoffatom (2-Position) und dem *meta*-ständigen Proton des Pyridinringes.^[276,277]

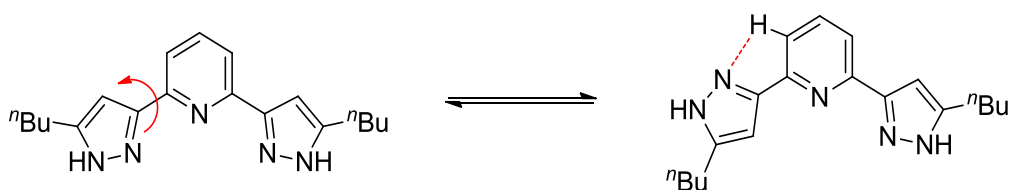


Abbildung 3.8: Rotation eines Pyrazolringes um die Pyridin-Pyrazol-Einfachbindung.

3.2.3 Darstellung von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin

Zur weiteren Funktionalisierung des Bispyrazolylpyridinliganden wurden in einem nächsten Schritt die Pyrazoleinheiten mit Hilfe der starken Base Natriumhydrid in wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran deprotoniert. Nach abgeschlossener Wasserstoffentwicklung wurde dem Reaktionsgemisch Allylbromid zugesetzt und die Suspension über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (s. Abbildung 3.9).^[250,251] Hierbei erfolgt ein nukleophiler Angriff der nun negativ geladenen Pyrazolringe am positiv polarisierten α -Kohlenstoffatom des Allylbromids. Einen enormen Beitrag zur Triebkraft dieser nukleophilen Substitution liefert die Salzbildung von Natriumbromid. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieser ionischen Verbindung in Tetrahydrofuran entfernt sich das anorganische Salz in Form eines farblosen Niederschlags aus der Reaktionslösung. Das zweifach *N*-allylierte, farblose Rohprodukt wurde isoliert und abschließend in einer Ausbeute von 69% aus Ethylacetat/*n*-Pentan umkristallisiert.

Neben der elektronischen und sterischen Funktionalisierung wird durch die Allylgruppe darüber hinaus ein weiteres π -System in das Ligandengerüst eingebracht. Bei Bedarf kann die Olefineinheit als Elektronendonator fungieren und aufgrund der räumlichen Nähe reversibel an das Metallzentrum koordinieren. Diese zusätzliche chelatisierende Koordination kann maßgeblich zur Stabilisierung verschiedener katalytischer Übergangszustände und 16 Valenzelektronenspezies beitragen. Des Weiteren kann die Synthese der Ruthenium(II)komplexe durch eine „Vorkoordination“ der Allyleinheiten am Metallzentrum positiv beeinflusst beziehungsweise ermöglicht werden (s. Abbildung 3.41).

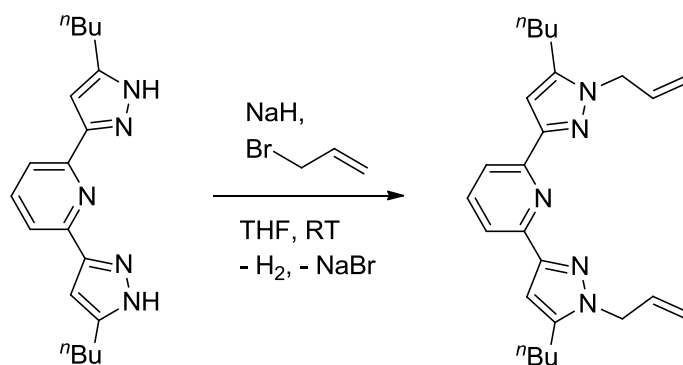


Abbildung 3.9: *N*-Allylierung des Bispyrazolylpyridinliganden.

Durch eine Variation des Halogenalkans „RX“ können verschiedene organische Alkyl- sowie Arylgruppen zur *N*-Funktionalisierung verwendet werden, was wiederum zu einer drastischen Vergrößerung der potentiellen Anwendungsbreite dieses Ligandensystems führt. Prinzipiell kann die Einführung der organischen Reste „R“ bereits im Zuge der Ringschlussreaktion erfolgen, indem die entsprechenden Alkylhydrazinderivate eingesetzt werden. Problematisch hierbei sind allerdings signifikante Einbußen der Ausbeute, deren Ursache in der Regioselektivität der Ringschlussreaktion zu finden ist. So erfolgt die Anordnung der Reste neben der gewünschten 1,1-Funktionalisierung in statistischem Maße auch in 1,2- respektive 2,2-Position der Pyrazoleinheiten. Zur Vermeidung eines solchen Gemisches verschiedener Konstitutionsisomere wird die *N*-Substitution nachträglich vollzogen, wodurch eine hohe Regioselektivität gewährleistet werden kann.^[278,279]

Der postulierte Reaktionsmechanismus zur regioselektiven *N*-Alkylierung des Bispyrazolpyridins ist in Abbildung 3.10 veranschaulicht. Nach vollendeter Deprotonierung und Wasserstofffreisetzung liegt das Dinatriumsalz des Liganden vor. Anschließend werden die Natriumkationen chelatisierend koordiniert und verhindern dadurch die Funktionalisierung der inneren Stickstoffatome in 2-Position der Pyrazolringe. Die Wechselwirkungen zum Pyridinstickstoffatom des tridentaten Ligandengerüsts sind hierfür von fundamentaler Bedeutung. Eine Substitution des Pyridinfragmentes durch eine Phenyleinheit würde infolgedessen zur Ausbildung eines Konstitutionsisomeregemisches führen.

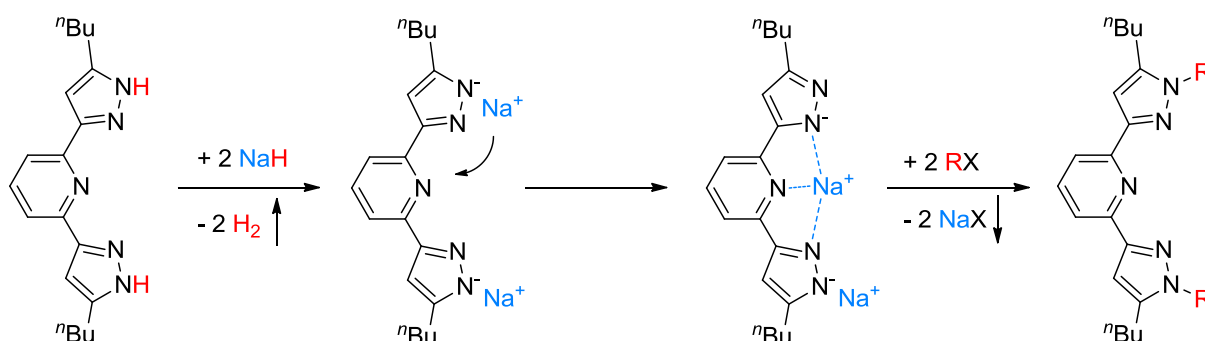


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung zur regioselektiven *N*-Alkylierung der äußeren Pyrazolstickstoffatome.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Im Gegensatz zum Protonen-NMR-Spektrum der *N-H*-unsubstituierten Verbindung liegt hier keine Signalverbreiterung vor. Die Signale des allylierten Zielliganden sind scharf aufgelöst und die Feinaufspaltung beziehungsweise Kopplung der Signale ist deutlich zu erkennen. Demzufolge sind die in Abbildung 3.6 beobachteten Effekte vermutlich ein Resultat der *N-H*-Tautomerie der Pyrazolringe (s. Abbildung 3.7).

Die aromatischen Protonen des Pyridinringes (rot und orange) befinden sich in tiefem Feld bei einer chemischen Verschiebung von 7.86 ppm bis 7.67 ppm. Das scharfe, charakteristische Singulett der Protonen in 4-Position des Pyrazolringes (grün) liegt bei 6.84 ppm und erfährt somit im Vergleich zum unsubstituierten Liganden eine Tieffeldverschiebung von knapp 0.6 ppm. Des Weiteren finden sich im gemessenen Spektrum die zu erwartenden Signale der aliphatischen Allyl- und Butylketten.

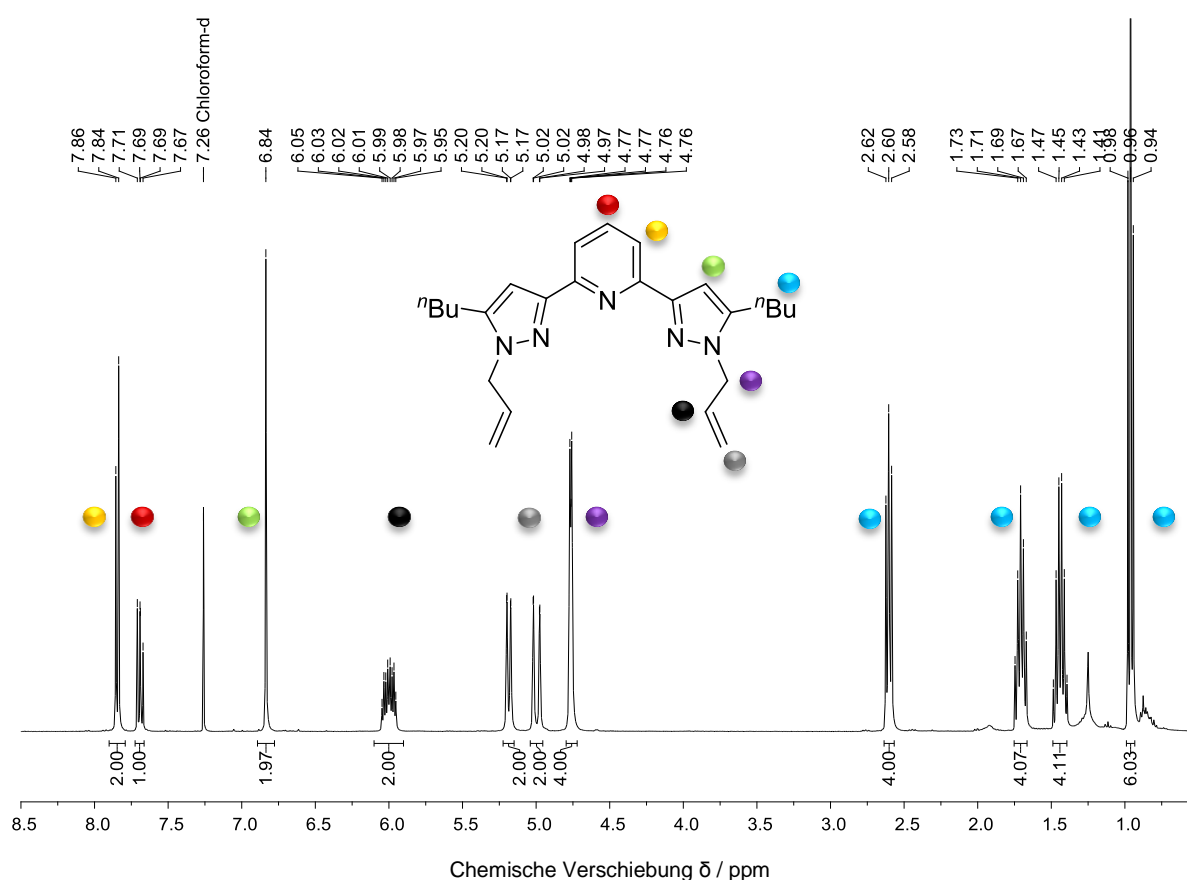


Abbildung 3.11: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Zielliganden.

3.2.4 Darstellung von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II)

Die Synthese des Rutheniumkatalysators erfolgte schließlich durch die Umsetzung des zuvor dargestellten tridentaten Bispyrazolylpyridinliganden (s. Kapitel 3.2.3) mit einer geeigneten Ruthenium(II)-vorstufe. Hierfür wurden einerseits 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin und andererseits (Dichlorido)(tristriphenylphosphan)ruthenium(II)^[280,281] in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan gelöst, zusammengeführt und bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt (s. Abbildung 3.12).^[249] Nach erfolgreicher Aufarbeitung konnte der rote Zielkomplex in nahezu quantitativer Ausbeute mit einer sehr guten Reinheit isoliert und charakterisiert werden.

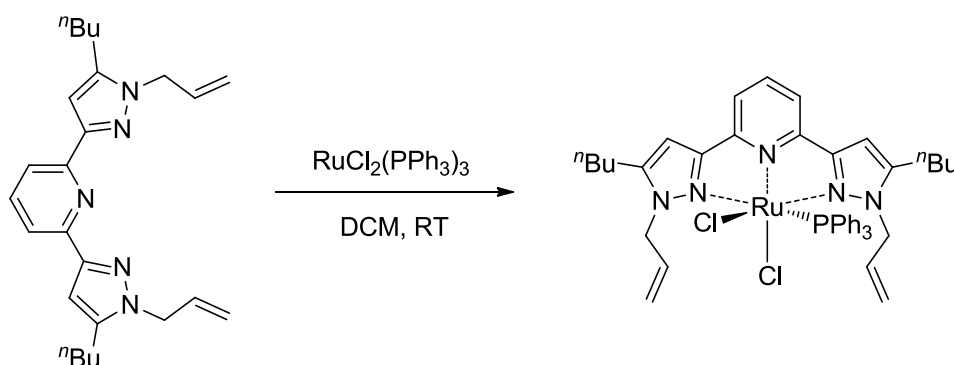


Abbildung 3.12: Umsetzung des Liganden mit der Ruthenium(II)-vorstufe.

Das zentrale Ruthenium(II)-kation des Komplexes weist eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf, wobei die drei Stickstoffdonoratome des Bispyrazolylpyridinliganden meridional (in einer Ebene) angeordnet sind. Zwei zueinander *cis*-ständige Chlorido- sowie ein Triphenylphosphanligand vervollständigen die Koordinationsgeometrie rund um das Übergangsmetall. Aus Gründen der Sterik erfolgt die Anordnung des räumlich anspruchsvollen Triphenylphosphans *cis*-ständig zum Pyridinring des tridentaten Liganden. Dies wird aus den spektroskopisch erhaltenen Daten der Verbindung eindeutig ersichtlich.

So weist das ¹H-NMR-Spektrum des Rutheniumkatalysators bei einer chemischen Verschiebung von 2.62 ppm bis 2.50 ppm ein Multiplett auf, welches die

CCH_2CH_2 -Protonen der *n*-Butylkette repräsentiert (s. Abbildung 3.13). Die sehr komplexe Signalmultiplizität basiert auf der Diastereotopizität der entsprechenden Protonen. Eine *trans*-ständige Koordination des Phosphans zum Pyridin würde die Symmetrie erhöhen und zugleich die Diastereotopizität aufheben. Das daraus resultierende, vereinfachte Signalmuster wäre in Form eines Triplets zu erwarten. Selbiges gilt auch für die Methylenbrücken der Allyleinheiten, welche aufgrund der *cis*-Geometrie der beiden Chloridoliganden ebenso diastereotope Protonen aufweisen. Die Signale dieser Protonen befinden sich bei einer chemischen Verschiebung von 4.21 ppm als Dublett eines Dubletts sowie bei 6.25 ppm bis 6.16 ppm in Form eines Multipletts, wobei die komplexe Multiplizität des zweiten Signals durch die Überlagerung mit den Protonen der Olefineinheit (schwarz) hervorgerufen wird.

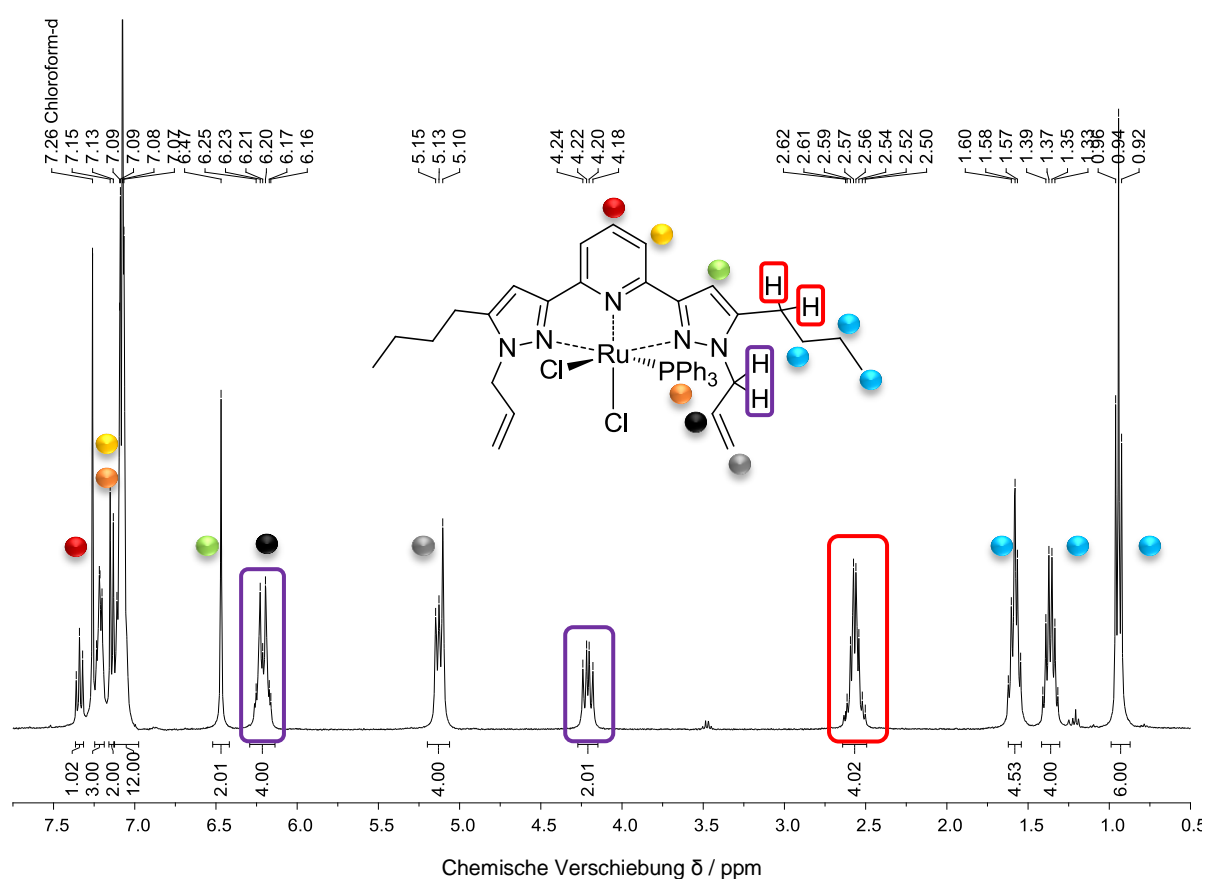


Abbildung 3.13: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Katalysators.

Beim Vergleich der gemessenen ^1H -NMR-Spektren des freien Liganden und des Ruthenium(II)komplexes ist neben der oben erläuterten Diastereotopizität und

folgenden Aufspaltung der Methylengruppen eine enorme Verschiebung der Signale zu beobachten. Abbildung 3.14 zeigt die chemischen Verschiebungen im direkten Vergleich zueinander. Während sich die aliphatischen Butylketten, unter anderem aufgrund der räumlichen Distanz zum Übergangsmetall, nur minimal in höherem Feld befinden, erfahren sowohl die beiden Allyleinheiten als auch das aromatische Ligandenrückgrat im Rutheniumkomplex eine starke Verschiebung der jeweiligen Signale. Ursache hierfür sind die Koordination der Liganden am Übergangsmetallzentrum und die damit einhergehenden elektronischen (σ -Donor- und π -Akzeptor-) sowie sterischen Wechselwirkungen im Komplex. Außerdem „erstarrt“ das Grundgerüst des Bispyrazolylpyridins durch die tridentate Bindung am zweifach positiv geladenen Rutheniumkation, sodass eine Rotation um die Pyridin-Pyrazol-Einfachbindung unterbunden wird (s. Abbildung 3.8).

Im gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung ist ein scharfes Singulett bei 42.7 ppm zu beobachten (s. Abbildung 3.15), was dem typischen Verschiebungsbereich triphenylphosphanhaltiger, oktaedrischer Ruthenium(II)komplexe dieses Typs entspricht.^[248-251,282-290]

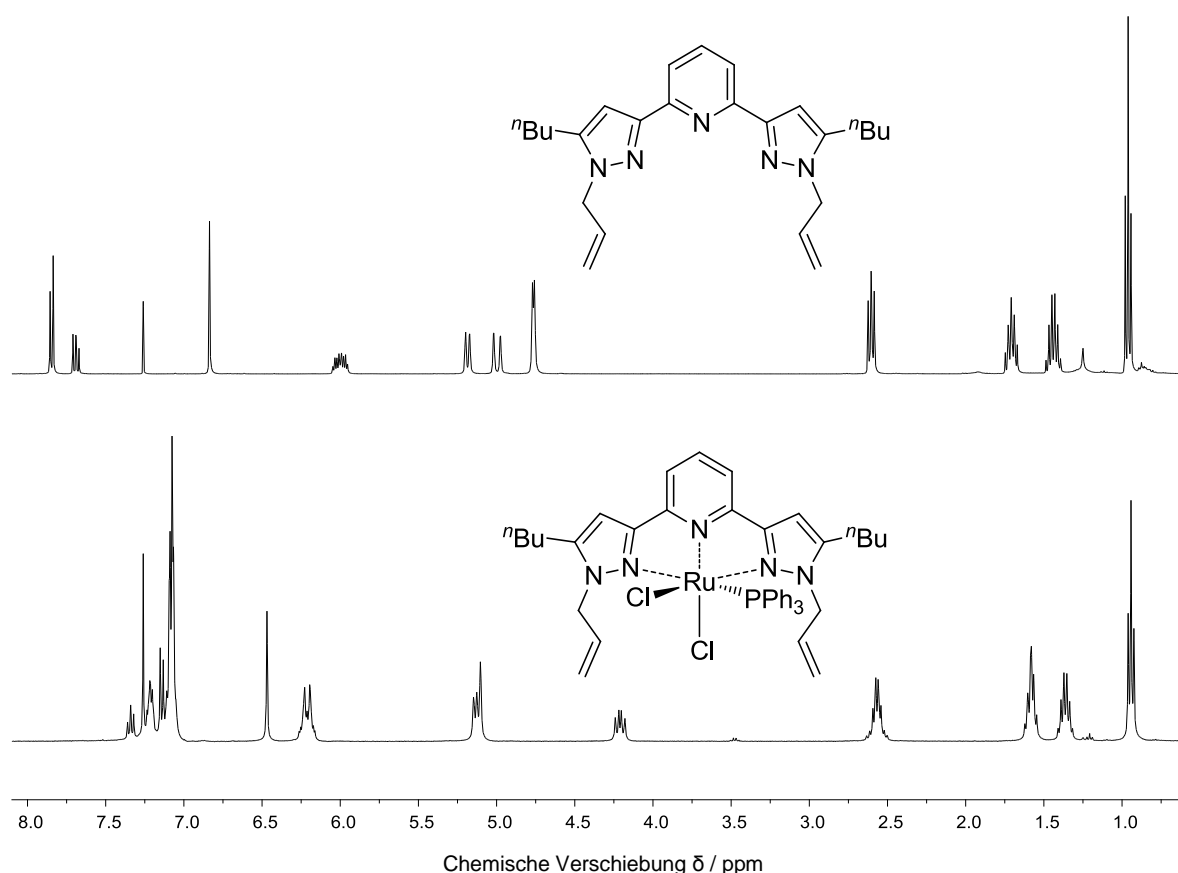


Abbildung 3.14: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von Ligand (o.) und Komplex (u.).

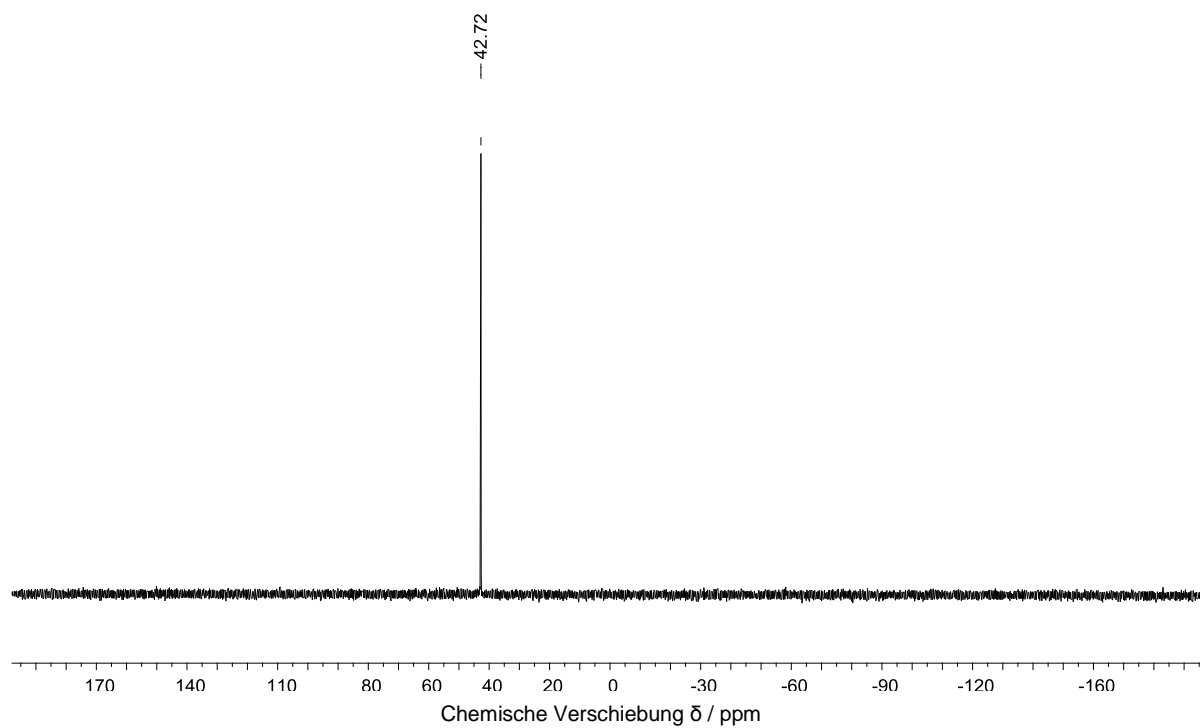


Abbildung 3.15: ^{31}P -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Katalysators.

3.2.5 Rekapitulation des Kapitels

Kapitel 3.2 beinhaltet die literaturbekannte Darstellung eines tridentaten *N,N,N*-Ligandensystems sowie dessen Umsetzung mit der Rutheniumvorstufe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (s. Abbildung 3.16).^[250] Ausgehend von der preiswerten Dipicolinsäure konnte der *N-H*-unsubstituierte Bispyrazolylpyridinligand in wenigen Syntheseschritten erhalten und anschließend im Zuge einer regioselektiven *N*-Allylierung der Pyrazolyleinheiten (in 1-Position) funktionalisiert werden. Eine Koordination dieses Liganden an das Ruthenium(II)zentrum lieferte schließlich den Zielkomplex in nahezu quantitativer Ausbeute. Sowohl der Übergangsmetallkatalysator als auch alle isolierten Ligandenvorstufen konnten in einer ausgesprochen hohen Reinheit erhalten und (unter anderem spektroskopisch) charakterisiert werden (s. Kapitel 5).

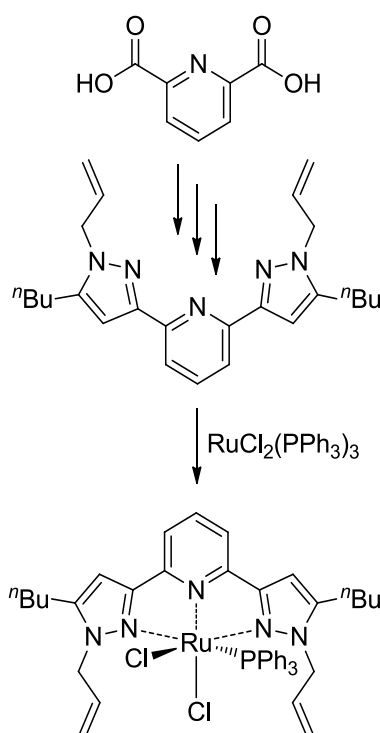


Abbildung 3.16: Katalysatorsynthese ausgehend von der Dipicolinsäure.

Im nachfolgenden Kapitel dieser Arbeit wird der hier synthetisierte Rutheniumkomplex als homogener Katalysator zur katalytischen Transferhydrierung eingesetzt. Dabei werden verschiedene Reaktionsbedingungen beziehungsweise -parameter variiert und optimiert, unterschiedliche Wasserstoffquellen getestet und die Substratbreite der Reaktion wird erweitert.

3.3 Katalytische Transferhydrierung

Die Hydrierung von Mehrfachbindungen zwischen Kohlenstoff- und Heteroatomen stellt, insbesondere in der organischen Synthese, eine der grundlegenden Reaktionen dar. Hierbei sind Umsetzungen sowohl im Labormaßstab als auch in industriellem Umfang von Bedeutung. Während industrielle Prozesse in der Regel mit gasförmigem Wasserstoff und heterogenen Katalysatoren betrieben werden, bietet die homogen katalysierte Transferhydrierung zahlreiche Vorteile für Umsetzungen kleineren Maßstabs. Unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen können hohe Selektivitäten und Umsätze erzielt werden. Ferner benötigt diese Umsetzung keinen gasförmigen Wasserstoff bei stark erhöhtem Druck, was das Gefahrenpotential und den Aufwand der Reaktionsführung drastisch verringert (s. Kapitel 1.1.1). Stattdessen dienen in der Regel kleine, organische Moleküle, vornehmlich Isopropanol und Formiate, als Wasserstoffquelle. Obwohl die Anzahl der aktiven Übergangsmetallkatalysatoren (hauptsächlich iridium-, rhodium- oder rutheniumbasierte Komplexe) für die Transferhydrierung von Carbonylverbindungen rapide ansteigt, sind nur wenige Systeme bekannt, die primäre Alkohole als Wasserstoffquelle nutzen. Als Hauptursache hierfür gilt zum einen das schlechtere Redoxpotential im Vergleich zu sekundären Alkoholen, wie beispielsweise Isopropanol. Zum anderen werden primäre Alkohole im Verlauf des Reaktionszyklus zu den korrespondierenden Aldehyden oxidiert, welche aufgrund ihrer hohen Reaktivität Nebenreaktionen durchlaufen (s. Abbildung 1.6). Im Rahmen der „Green Chemistry“ und der damit einhergehenden zunehmend starken Nachfrage nach umweltschonenden Ressourcen und Transformationen wäre der Einsatz von nachwachsenden Rohstoffen wie beispielsweise Glycerin, Methanol oder Ethanol als Wasserstoffdonor von großem Interesse.

3.3.1 Transferhydrierung mit Isopropanol

Acetophenon fungierte als Modellsubstrat zur Untersuchung der Aktivität des synthetisierten Ruthenium(II)komplexes in der katalytischen Transferhydrierung. Dr. Leila Taghizadeh Ghoochany konnte im Rahmen ihrer Dissertation bereits bei Raumtemperatur gute Umsätze dieser Carbonylverbindung in Kombination mit obigem Katalysator und Isopropanol feststellen, was den Ausgangspunkt dieser Arbeit bildet.^[249,250]

Optimierung der Base

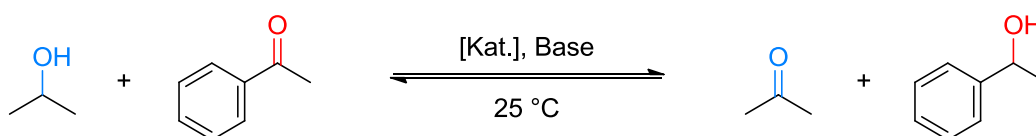
Im Zuge der Reaktionsoptimierung wurden sukzessiv verschiedene Parameter der katalytischen Reaktion variiert, wobei zunächst eine Optimierung der Base beziehungsweise der eingesetzten Basenmenge erfolgte. Die Umsetzungen des Substrats Acetophenon mit Isopropanol erfolgten gemäß „Methode A“ der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) bei einer Temperatur von 25 °C und in Gegenwart des Ruthenium(II)katalysators. Die Analyse der Reaktionsmischungen erfolgte per GC anhand des internen Standards Tetradecan (s. Kapitel 5.2.6).

Mit Kaliumhydroxid (KOH), Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) und Natrium-*iso*-propanolat (NaⁱOPr) wurden drei unterschiedliche, starke Basen verwendet. Allerdings lieferten die katalytischen Testreaktionen, trotz Basenvariation, identische Ausbeuten des Produkts 1-Phenylethanol. Im Gegensatz zur Wahl der (starken) Base ist die zugegebene Basenmenge von enormer Bedeutung für den Umsatz der Transformation (s. Tabelle 3.1). Die experimentell erhaltenen Daten verdeutlichen, dass die katalytische Umsetzung des Eduktes, wie in den meisten literaturbekannten Systemen, die Gegenwart einer starken Base erfordert, was wiederum im Einklang mit den postulierten Reaktionsmechanismen steht (s. Kapitel 1.1.2). Nichtsdestotrotz gibt es auch Systeme, die aufgrund einer basischen Funktionalisierung des Ligandensystems nicht auf eine externe Basenzugabe angewiesen sind.^[291-309] So gelang Dr. Christian Kerner während seiner Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel die Darstellung chelatisierender *N,N'*-2-Aminopyrimidinylpyridinliganden, deren korrespondierende, kationische Ruthenium(II)komplexe im Zuge einer „Rollover Cyclometallierung“ zur basenfreien Transferhydrierung genutzt

werden können.^[310] Allerdings erzielen selbige Verbindungen um ein Vielfaches geringere Aktivitäten und Umsätze in der katalytischen Transferhydrierung verschiedener Carbonylverbindungen als die Ruthenium(II)katalysatoren, welche im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurden.

Die grafische Auftragung (s. Abbildung 3.17) veranschaulicht die immense Bedeutung der eingebrachten Basenmenge für den zeitlichen Umsatz an Acetophenon. Sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Einstellung respektive Lage des chemischen Gleichgewichtes ändern sich bei einer Variation der Basenkonzentration. Eine graduelle Steigerung des Kaliumhydroxidanteils von 0 mol-% über 1 mol-%, 2.5 mol-% und 5 mol-% hin zu einem Betrag von 7.5 mol-% führt zu einer wesentlichen Verbesserung des Substratumsatzes und zur Erhöhung der Produktausbeute. Da eine weitere Anhebung der zugegebenen Kaliumhydroxidmenge auf einen Wert von 10 mol-% eine Reduzierung des gebildeten Produktanteils zur Folge hatte, wurden 7.5 mol-% für nachfolgende katalytische Umsetzungen als optimale Basenmenge eingesetzt.

Tabelle 3.1: Optimierung der Basenkonzentration.



Basenkonzentration / mol-%	Umsatz / % nach			
	10 min	20 min	30 min	60 min
0	0	0	0	0
1	5	7	7	10
2.5	18	25	29	38
5	35	51	60	79
7.5	59	81	90	94
10	48	73	84	93

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), KOH in Isopropanol (4 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 25 °C, verschlossenes Rollrandglas; Ausbeutebestimmung per GC.

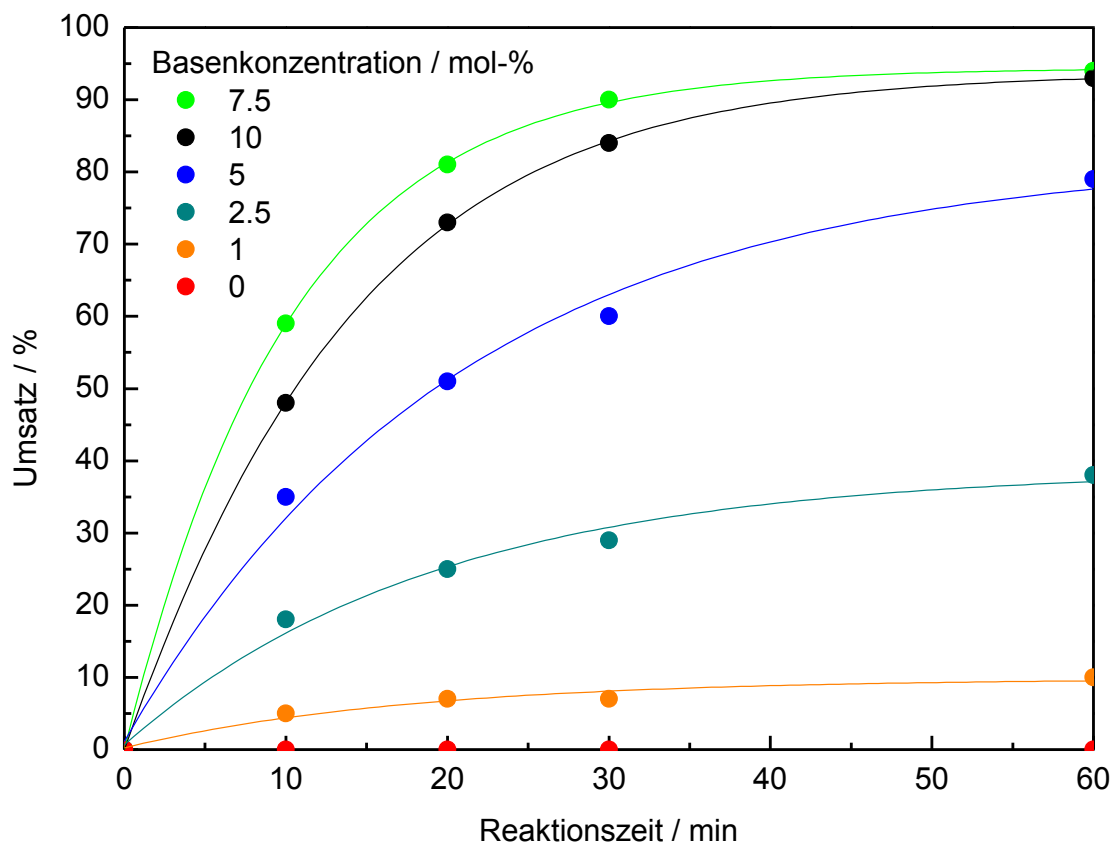


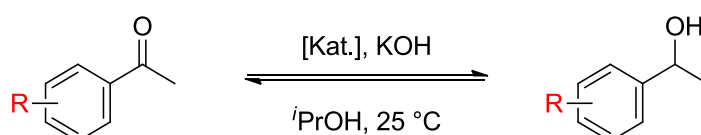
Abbildung 3.17: Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon bei Variation der zugegebenen Basenmenge.

Gleichgewichtslagen ausgewählter Substrate

Nach Ermittlung der optimalen Basenkonzentration wurden in einem nächsten Schritt verschiedene Acetophenonderivate als Substrate für die katalytische Transferhydrierung getestet (s. Tabelle 3.2). 4-Methylacetophenon, 4-Methoxyacetophenon, 2,4,6-Trimethylacetophenon sowie 4-Bromoacetophenon dienten hierbei als erste Testverbindungen zur geplanten Erweiterung der Substratbreite. Während die katalytische Umsetzung von Acetophenon einen Umsatz von 94% erreichte (s. Tabelle 3.1), lieferten die substituierten Carbonylverbindungen unter identischen Reaktionsbedingungen wesentlich schlechtere Ergebnisse. Die Produktausbeuten von 2,4,6-Trimethylacetophenon, 4-Methoxyacetophenon sowie 4-Methylacetophenon liegen mit 55%, 71% bzw. 88% in einem mäßigen bis guten Bereich. Beim 4-Bromoacetophenon hingegen wurden lediglich 12% des eingesetzten Edukts umgesetzt. Obwohl die Durchführung der Katalysen bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur von 25 °C und in Gegenwart einer geringen Katalysatormenge

erfolgte, kam es im Falle aller getesteten Substrate bereits nach zehnmütiger Reaktionszeit zur Einstellung eines stationären Zustandes, sodass keine weitere Steigerung der Produktausbeute festgestellt werden konnte. Diese Stagnation ist jedoch keineswegs auf eine Desaktivierung des Katalysators zurückzuführen. Stattdessen kommt an dieser Stelle in drastischem Ausmaße zum Tragen, dass es sich bei der katalytischen Transferhydrierung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Erstaunlicherweise sind die substratabhängigen Lagen des chemischen Gleichgewichts trotz eines enormen Überschusses des Lösungsmittels Isopropanol stark zugunsten der Edukte verschoben. Abbildung 3.18 veranschaulicht die Umsätze der getesteten Acetophenonderivate und den Effekt der Gleichgewichtseinstellung.

Tabelle 3.2: Transferhydrierung substituierter Acetophenone mit Isopropanol.



Substrat	Umsatz / % nach			
	10 min	20 min	30 min	60 min
	87	88	88	88
	69	70	71	71
	52	55	55	55
	11	12	12	12

Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Isopropanol (4 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 25 °C, verschlossenes Rollrandglas; Ausbeutebestimmung per GC.

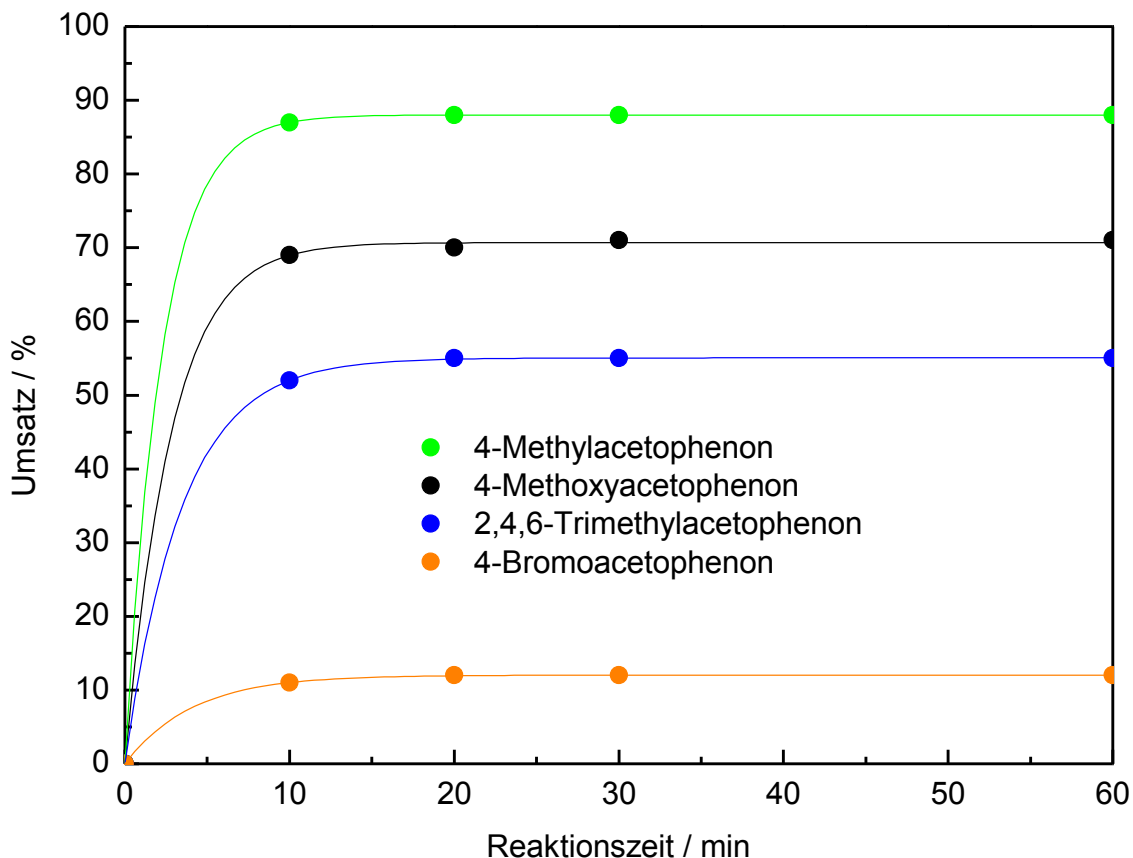


Abbildung 3.18: Zeitabhängiger Umsatz substituierter Acetophenone.

Gleichgewichtsverschiebung und Erweiterung der Substratbreite

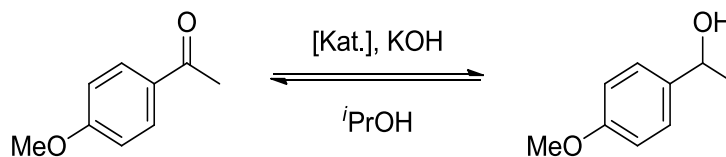
Die Durchführung der katalytischen Experimente zu den Tabellen 3.1 und 3.2 erfolgte in verschlossenen Rollrandgläsern, welche ein Fassungsvermögen von 20 mL aufwiesen (s. Abbildung 3.19). Die abgedichteten Reaktionsgefäße stellen ein geschlossenes System dar, wodurch zwar der kontinuierliche Austausch von Energie, nicht jedoch von Materie, mit der Umgebung gegeben ist.^[311] Da katalytische Transferhydrierungen reversible Reaktionen sind, kommt es zur Einstellung eines scheinbar ruhenden Zustandes, welcher sich durch eine konstante Zusammensetzung des Systems auszeichnet. Dieses chemische Gleichgewicht stellt allerdings ein dynamisches System dar, wobei im Gleichgewichtszustand Hin- und Rückreaktion mit exakt derselben Reaktionsgeschwindigkeit ablaufen, sodass von außen keine Konzentrationsänderungen festzustellen oder messbar sind.^[312] Der eingesetzte Katalysator beeinflusst zwar den Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung, da er beide Reaktionsrichtungen in gleichem Maße beschleunigt oder verlangsamt, nicht aber die Konzentrationen der Komponenten im Gleichgewichtszustand.



Abbildung 3.19: Rollrandglas als geschlossenes Reaktionsgefäß.

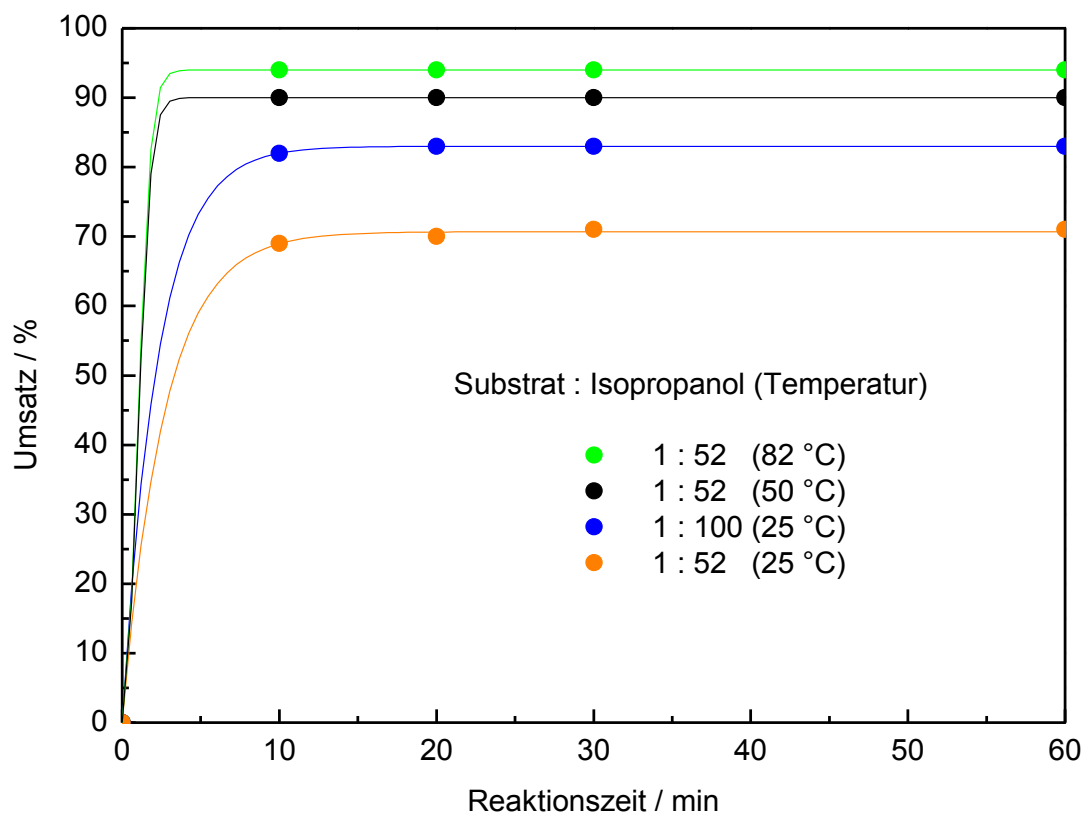
Eine Verschiebung der vorliegenden, chemischen Gleichgewichtslagen zugunsten der gewünschten Produkte kann mit Hilfe des „Prinzips von Le Chatelier“ (auch „Prinzip des kleinsten Zwangs“) verwirklicht werden. Dieser allgemeingültige Grundsatz gestattet qualitative Vorhersagen hinsichtlich der Störung und Verschiebung des chemischen Gleichgewichts durch unterschiedliche äußere Einflüsse. So kann die Lage des Gleichgewichtszustandes beispielsweise durch Änderung der Parameter Temperatur, Druck oder Stoffmengenkonzentration beeinflusst werden (s. Tabelle 1.2).

Die Gleichgewichtsverschiebung der katalytischen Transferhydrierung im geschlossenen System wird nachfolgend am Beispiel von 4-Methoxyacetophenon dargestellt. Tabelle 3.3 beinhaltet die Umsätze des Edukts bei Variation von Temperatur und Stoffmengenzusammensetzung unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen. Eine Erhöhung der Temperatur im geschlossenen Reaktionsgefäß von 25 °C auf 50 °C oder 82 °C führt zur prozentualen Steigerung des Produktanteils in der Reaktionslösung von 71% auf 90% oder 94%. Gleichzeitig bewirkt die Temperatursteigerung eine Beschleunigung von Hin- und Rückreaktion und somit eine schnellere Einstellung des Gleichgewichtszustands (s. Abbildung 3.20).^[313] Ferner kann das chemische Gleichgewicht durch Vergrößerung des zugegebenen Lösungsmittelvolumens zugunsten der Produkte verschoben werden. Durch eine Verdopplung der Isopropanolmenge konnte auf diese Weise eine Umsatzsteigerung von 12% realisiert werden.

Tabelle 3.3: Verschiebung des Gleichgewichts am Beispiel von 4-OMe-Acetophenon.

Verhältnis Substrat : Isopropanol	Temperatur / °C	Umsatz / % nach			
		10 min	20 min	30 min	60 min
1 : 52	82	94	94	94	94
1 : 52	50	90	90	90	90
1 : 52	25	69	70	71	71
1 : 100	25	82	83	83	83

Reaktionsbedingungen: 4-Methoxyacetophenon (1 mmol), Katalysator (0.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Isopropanol (4 mL bzw. 7.7 mL), Tetradecan als interner Standard (100 µL), verschlossenes Rollrandglas; Ausbeutebestimmung per GC.

**Abbildung 3.20:** Gleichgewichtsverschiebung im geschlossenen System.

Mit Hilfe der oben dargestellten Methoden kann die Lage des chemischen Gleichgewichts im geschlossenen System in gewissem Maße optimiert werden. Allerdings ist die thermische Beeinflussung des Gleichgewichtszustands durch den Siedepunkt des Lösungsmittels Isopropanol auf eine Maximaltemperatur von 82 °C limitiert. Zudem sollte eine stetige Erhöhung der eingesetzten Solvensmenge sowohl aus ökologischer als auch aus ökonomischer Perspektive vermieden werden. Die Verdopplung der Isopropanolkonzentration ermöglicht eine Steigerung des Produktanteils im Reaktionsgemisch von 71% auf 83%. Das Erreichen nahezu quantitativer Eduktumsätze würde jedoch eine beträchtliche Zunahme des Reaktionsvolumens voraussetzen.

Die Betrachtung der individuellen Siedepunkte aller Komponenten des Reaktionsgemisches zeigt eine weitere Möglichkeit zur Gleichgewichtsverschiebung auf (s. Abbildung 3.21). Aceton, das Nebenprodukt der katalytischen Transferhydrierung mit Isopropanol, verfügt mit 56 °C über den mit Abstand niedrigsten Siedepunkt der enthaltenen Bestandteile. Eine Störung des chemischen Gleichgewichts kann nach Le Chatelier nicht nur durch die Erhöhung sondern ebenso durch das Verringern einer Stoffmengenkonzentration erfolgen. Das kontinuierliche Entfernen von Aceton aus der Reaktionslösung führt demnach zur Verschiebung des chemischen Gleichgewichts zugunsten der Produktseite. Zur verfahrenstechnischen Umsetzung dieses Ansatzes wurde das geschlossene System durch eine offene Reaktionsführung in Form eines Schlenkkolbens mit aufgesetzter Vigreux-Kolonne ersetzt (s. Abbildung 3.22). Außerdem wurde die Reaktionstemperatur der katalytischen Umsetzungen auf 82 °C erhöht, sodass das gebildete Aceton kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch destilliert und abgetrennt wurde. Aufgrund der optimierten Reaktionsbedingungen, insbesondere der Temperatursteigerung, wurden bei einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol-% bereits nach fünf Minuten quantitative Umsätze festgestellt. Infolgedessen konnte die Menge des eingesetzten Rutheniumkomplexes bis auf 0.1 mol-% minimiert werden (s. Tabelle 3.4).

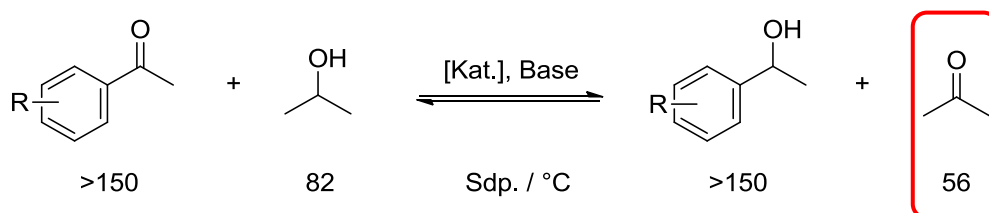
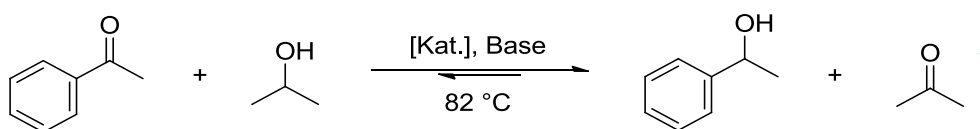


Abbildung 3.21: Siedepunkte der einzelnen Komponenten des Reaktionsgemisches.



Abbildung 3.22: Kolben mitsamt Vigreux-Kolonne als offenes Reaktionsgefäß.

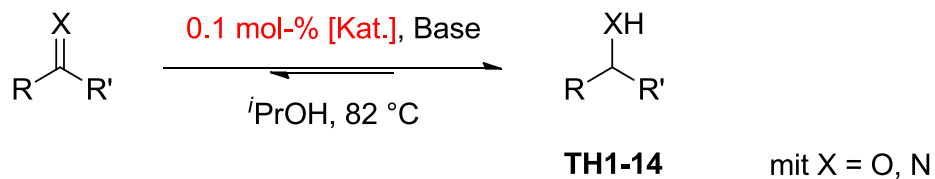
Tabelle 3.4: Transferhydrierung von Acetophenon im offenen System.

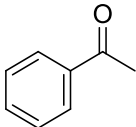
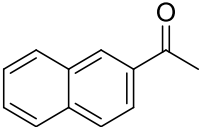
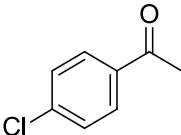
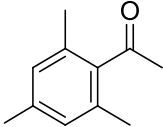
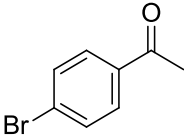
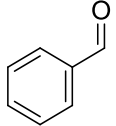
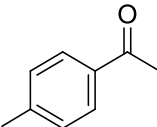
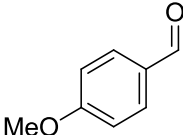
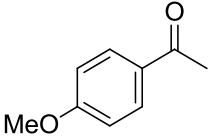
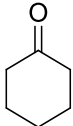
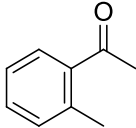
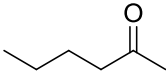
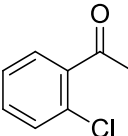
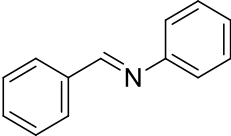


Katalysatorbeladung / mol-%	Umsatz / % nach 5 min
0.5	>99
0.25	>99
0.1	98

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), KOH (7.5 mol-%) in Isopropanol (4 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μL), Vigreux-Kolonne, 82 $^\circ\text{C}$; Ausbeutebestimmung per GC.

Nach abgeschlossener Reaktionsoptimierung wurde die Substratbreite der katalytischen Transferhydrierung mit Isopropanol (im Rahmen des Forschungspraktikums von Bianca Kaiser) erweitert. Tabelle 3.5 enthält hierzu einige Anwendungsbeispiele. Die Umsetzung der Edukte erfolgte gemäß „Methode B“ der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) mit einer geringen Katalysatormenge von 0.1 mol-%. Die geschickte Reaktions- beziehungsweise Verfahrensführung ermöglichte die Verschiebung der Gleichgewichtszustände, sodass für alle Substrate, trotz vorher teils äußerst ungünstiger Gleichgewichtslagen, bereits innerhalb weniger Minuten annähernd quantitative Umsätze erzielt werden konnten.

Tabelle 3.5: Anwendungsbeispiele der optimierten Transferhydrierung mit 2-Propanol.

Eintrag	Substrat	Umsatz / %	Eintrag	Substrat	Umsatz / %
1		98 (5 min)	8		99 (15 min)
2		>99 (5 min)	9		99 (15 min)
3		99 (15 min)	10		96 (15 min)
4		>99 (10 min)	11		99 (20 min)
5		>99 (10 min)	12		>99 (5 min)
6		>99 (5 min)	13		94 (20 min)
7		99 (5 min)	14		98 (20 min)

Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), Katalysator (0.1 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Isopropanol (4 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 82 $^\circ$ C, Vigreux-Kolonne; Ausbeutebestimmung per GC.

3.3.2 Variation der Wasserstoffquelle

Nachhaltige und umweltfreundliche chemische Umsetzungen gewinnen in zunehmendem Maße an Bedeutung.^[314,315] Demzufolge ist die Nutzung nachwachsender Rohstoffe als Wasserstoffquelle wünschenswert. Die Substitution des üblicherweise zur katalytischen Transferhydrierung eingesetzten Isopropanols durch nachhaltigere Wasserstoffdonoren ist von großem Interesse und eines der zentralen Forschungsthemen. Glycerin, welches weltweit in enormen Mengen als Nebenprodukt der Biodieselproduktion anfällt, ist hierfür eine vielversprechende und stark untersuchte Option.^[316] Neben der gezielten Reduktion des Substrates würde eine gleichzeitige Oxidation des 1,2,3-Propantriols in einer zusätzlichen Wertsteigerung resultieren.

Beim Einsatz von Glycerin anstelle des sekundären Alkohols Isopropanol konnte allerdings bereits nach sehr kurzen Zeitintervallen eine Stagnation des Reaktionsumsatzes beobachtet werden. Die Ursache dieser Feststellung ist im basischen Milieu begründet, welches zwingend zur Reaktionsführung erforderlich ist (s. Tabelle 3.1 und Abbildung 3.17). Ein allgemeines Schema zur katalytischen Transferhydrierung mit Glycerin als Reduktionsmittel ist in Abbildung 3.23 dargestellt. Zudem werden die grundlegenden Neben- beziehungsweise Folgereaktionen veranschaulicht.^[317-319]

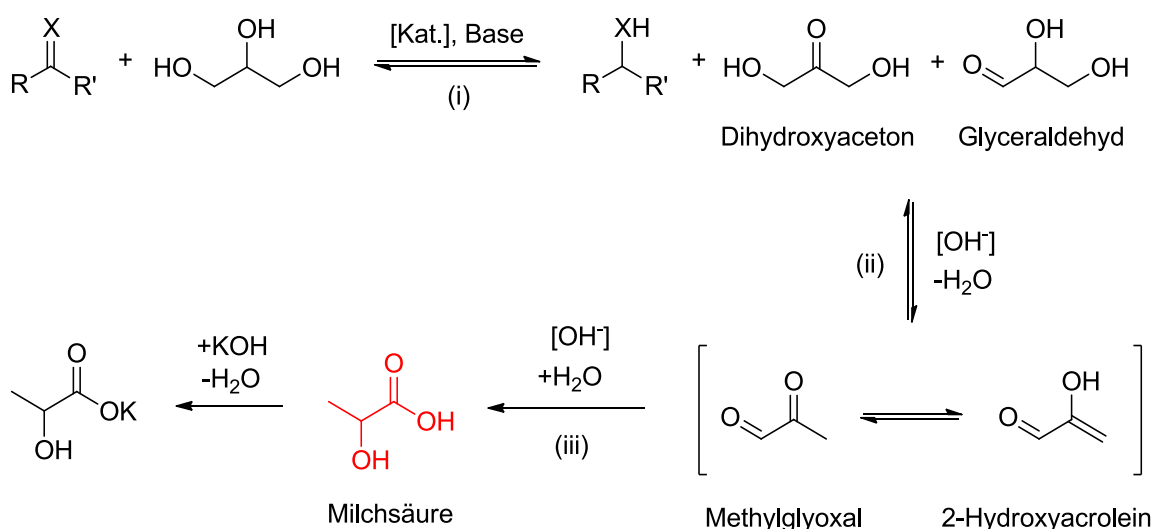
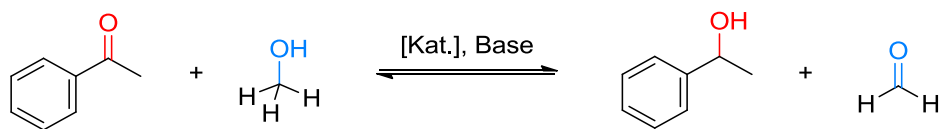


Abbildung 3.23: Schema zur katalytischen Transferhydrierung mit Glycerin als Wasserstoffquelle inklusive postulierter Folgereaktionen.

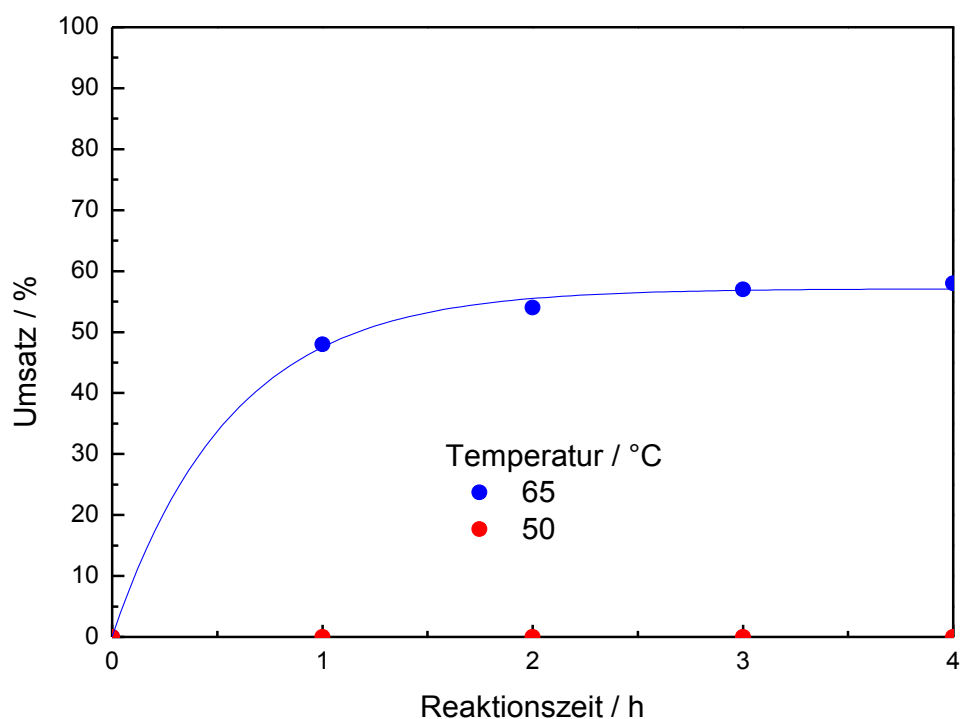
In einem ersten Schritt (i) erfolgt die angestrebte katalytische Transferhydrierung. Synchron zur Reduktion des jeweiligen Substrates verläuft die Oxidation des Glycerins zum 1,3-Dihydroxyaceton (DHA) beziehungsweise Glyceraldehyd, wobei die Bildung des Ketons bevorzugt wird. Im alkalischen Umfeld liegt hier zudem ein tautomeres Gleichgewicht der beiden Oxidationsprodukte zugrunde.^[320,321] In einer Reihe basenkatalysierter Nebenreaktionen, welche ohne Beteiligung eines Übergangsmetalle ablaufen, wird anschließend Milchsäure gebildet, welche wiederum in Form eines Lactatsalzes gefangen wird. Die zugrundeliegenden Reaktionsschritte dieser Umwandlung sind eine basenkatalysierte Dehydratisierung (ii) zu Methylglyoxal (Pyruvaldehyd) beziehungsweise 2-Hydroxyacrolein sowie eine Cannizzaro-Reaktion (-Disproportionierung)(iii).^[322,323] Die Neutralisation der eingesetzten Base durch die dargestellte Milchsäure limitiert folglich den Substratumsatz, sodass eine drastische Erhöhung der eingebrachten Kaliumhydroxidmenge zur Steigerung der Produktausbeute erforderlich wäre. So setzten Sharninghausen *et al.* 2015 beispielsweise einen bis zu zehnfachen Überschuss Kaliumhydroxid pro Äquivalent Substrat ein.^[324]

Im Gegensatz zu Isopropanol sind primäre Alkohole als Wasserstoffquelle für katalytische Transferhydrierungen nicht sehr weit verbreitet. Verglichen mit sekundären weisen primäre Alkohole das ungünstigere Redoxpotential auf. Außerdem werden primäre Alkohole im Zuge der Transferhydrierung zu hoch reaktiven Aldehyden oxidiert, was beispielsweise zu diversen Nebenreaktionen mit dem eingesetzten Substrat oder Katalysator führen kann (s. Abbildung 1.6). Methanol, der einfachste Vertreter der (primären) Alkohole, wird mit Hilfe von Synthesegas, einem Gemisch aus Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid, hergestellt. Hierbei kann das benötigte Gasmisch mitunter aus nachwachsenden Rohstoffen beziehungsweise Biomasse generiert werden.^[325,326] Tabelle 3.6 und Abbildung 3.24 beinhalten die Ergebnisse der durchgeführten katalytischen Testreaktionen mit Methanol anstelle von Isopropanol. Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C konnte keine Umsetzung des Modellsubstrats Acetophenon festgestellt werden. Die Durchführung der Reaktion bei 65 °C, der Siedetemperatur von Methanol, lieferte hingegen bereits nach einer Stunde eine Produktausbeute von 48%. Allerdings konnte im weiteren Reaktionsverlauf keine adäquate Steigerung des Substratumsatzes beobachtet werden.

Tabelle 3.6: Katalytische Transferhydrierung mit Methanol.

Temperatur / °C	Umsatz / % nach			
	1 h	2 h	3 h	4 h
65	48	54	57	58
50	0	0	0	0

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), Katalysator (2.0 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Methanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L); Ausbeutebestimmung per GC.

**Abbildung 3.24:** Temperaturabhängiger Reaktionsumsatz der katalytischen Transferhydrierung mit Methanol.

Die oben dargestellte Stagnation des Reaktionsumsatzes kann insbesondere auf die hohe Reaktivität des *in situ* gebildeten Formaldehyds zurückgeführt werden. Kurzkettige primäre Alkohole beziehungsweise die korrespondierenden Aldehyde können unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Kohlenmonoxid generieren, was die Bildung von Übergangsmetallcarbonylkomplexen begünstigt (s. Kapitel 1.1.1). Dr. Leila Taghizadeh Ghoochany konnte im Rahmen ihrer Arbeiten bereits zeigen, dass die korrespondierenden Carbonylkomplexe des verwendeten Rutheniumkatalysators nahezu keine katalytische Aktivität in der Transferhydrierung aufweisen. Abbildung 3.25 veranschaulicht die von Taghizadeh Ghoochany *et al.* postulierte Molekülstruktur dieser Carbonylverbindung.^[249] Die sukzessive Vergiftung des Katalysators während der Reaktion ist somit eines der grundlegenden Probleme beim Einsatz primärer Alkohole zur katalytischen Transferhydrierung.

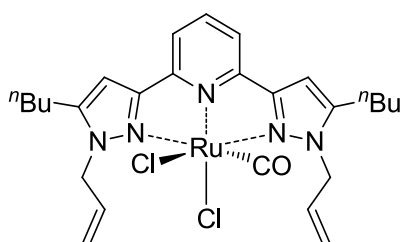


Abbildung 3.25: Postulierte Molekülstruktur von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)-pyridin)carbonyl(dichlorido)ruthenium(II).^[249]

Ethanol ist ein weiterer primärer Alkohol, dessen Gewinnung durch nachwachsende Rohstoffe gewährleistet ist.^[327-331] Grützmaier *et al.* waren im Jahre 2008 die Ersten, die eine katalytische Transferhydrierung mit Ethanol veröffentlichten.^[137] Aufgrund der oben dargestellten Probleme gibt es allerdings vergleichsweise sehr wenige Systeme, die mit Ethanol arbeiten, obwohl es sich um einen potentiell einfach zugänglichen und somit attraktiven Alkohol handelt.

Aufbauend auf den Ergebnissen aus Kapitel 3.3.1 erfolgten weiterführende Arbeiten zur Substitution von Isopropanol durch Ethanol. Hierbei ist es uns durch eine geschickte Verfahrensführung gelungen, Acetaldehyd, das Nebenprodukt der Alkoholorxidation, schnellstmöglich aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Auf diese Weise kann sowohl das chemische Gleichgewicht zur Seite der Produkte verschoben

(s. „Das Prinzip von Le Chatelier“) als auch das Durchlaufen verschiedener Nebenreaktionen des Aldehyds vermieden werden. Die verwendeten Reaktionsgefäße sind in Abbildung 3.26 dargestellt.



Abbildung 3.26: Reaktionsgefäße zur katalytischen Transferhydrierung mit Ethanol.

Die Studien zur Optimierung und Anwendungsbreite der katalytischen Transferhydrierung mit Ethanol als Wasserstoffquelle sowie quantenmechanische Berechnungen sind ausführlich in der nachfolgenden Veröffentlichung aufgeführt:

„P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4858-4862: „*Applying Le Chatelier’s Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source*“. [332] Copyright 2018 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.“

Die Publikation wurde für dieses Manuskript angepasst und mit Erlaubnis der John Wiley & Sons, Inc. beigefügt.

Beiträge der Autoren:

Sowohl die Variation der Reaktionsgefäße als auch die Durchführung aller Experimente erfolgten durch mich. Prof. Dr. W. R. Thiel vollzog die quantenmechanischen Berechnungen. Das Manuskript und die „Supporting Information“ wurden in Kooperation durch mich und Prof. Dr. W. R. Thiel angefertigt.

JOHN WILEY AND SONS LICENSE
TERMS AND CONDITIONS

This Agreement between Pascal Weingart (“You”) and John Wiley and Sons (“John Wiley and Sons”) consists of your license details and the terms and conditions provided by John Wiley and Sons and Copyright Clearance Center.

License Number	4660070161240
License date	Sep 01, 2019
Licensed Content Publisher	John Wiley and Sons
Licensed Content Publication	ChemCatChem
Licensed Content Title	Applying Le Chatelier's Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source
Licensed Content Author	Werner R. Thiel, Pascal Weingart
Licensed Content Date	Oct 5, 2018
Licensed Content Volume	10
Licensed Content Issue	21
Licensed Content Pages	5
Type of use	Dissertation/Thesis
Requestor type	Author of this Wiley article
Format	Print and electronic
Portion	Full article
Will you be translating?	No

Applying Le Chatelier's Principle for a Highly Efficient Catalytic Transfer Hydrogenation with Ethanol as the Hydrogen Source

Pascal Weingart^[a] and Werner R. Thiel^{*[a]}

While isopropanol or formic acid derivatives are mainly applied as hydrogen sources in catalytic transfer hydrogenation reactions, there are only a few reports on the use of primary alcohols. In the present communication we report that ecologically benign and cheap ethanol can be applied with a ruthenium(II) that is completely stable against moisture and oxygen. Catalytic transfer hydrogenation is an equilibrium reaction. Therefore, a rapid removal of acetic aldehyde being formed as the product of ethanol oxidation is the key for high conversions. The reaction shows a broad substrate scope and allows the hydrogenation of ketones, aldehydes and imines.

Hydrogenation of multiple bonds between carbon and hetero atoms is a fundamental reaction in organic synthesis, both in the lab scale and industrial processes.^[1] Optionally, stoichiometric reducing agents such as LiAlH₄ or boranes^[2] or catalytic hydrogenation can be applied. Large-scale industrial hydrogenation processes are mainly performed with molecular hydrogen in the presence of heterogeneous catalysts. However, for reactions carried out in smaller scale, homogeneous catalytic transfer hydrogenation, where organic molecules serve as the hydrogen source, can be the best choice.

Since the early work of Meerwein, Ponnendorf and Verley, the reduction of aldehydes and ketones using generally stoichiometric amounts of aluminium alkoxides is known. Hereby, alkoxides derived from primary alcohols are applied for the reduction of aldehydes and those of secondary alcohols are used for ketones.^[3] However, with these protocols a large amount of waste has to be disposed at the end of the process.

In the year 1967, Henbest and co-workers published the first transition metal catalyzed transfer hydrogenation.^[4] Since then, great endeavor has been made to further develop catalysts and to improve the conditions of this reaction.^[5] Certainly, the contributions of the groups of Noyori and Milstein can be considered as milestones in paving the way to a broader application of catalytic transfer hydrogenation in the last 20 years.^[6,7]

Catalytic transfer hydrogenation reactions can be carried out in a highly selective manner under rather mild conditions without handling of molecular hydrogen or working at elevated pressure.^[8] These processes mainly use isopropanol or formic acid as both the solvent and the hydrogen source.^[9] Most of the efficient transfer hydrogenation catalysts are iridium, rhodium or ruthenium complexes.

In contrast to isopropanol, primary alcohols are not very common as hydrogen source in catalytic transfer hydrogenation reactions, mainly due to their adverse redox potential compared to secondary alcohols. Furthermore, primary alcohols are oxidized to aldehydes, which are far more reactive than ketones derived from secondary alcohols. Aldehydes undergo side reactions such as the α -alkylation of the substrates proceeding via aldol condensation especially under basic conditions.^[10]

Concerning the demands of sustainable chemistry, the substitution of isopropanol by methanol or ethanol would be favorable. Methanol however, accessible from renewable resources or natural gas, may generate formaldehyde, which either can be converted to carbon monoxide that poisons the catalyst or to formic acid which will neutralize the base required for the reaction.^[11] Ethanol is also easily available from natural resources,^[12] which is true for other primary alcohols such as glycol too. However, even though ethanol should be a rather attractive hydrogen donor, it yet has hardly been explored in catalytic transfer hydrogenation reactions, mainly due to the problems discussed above. In the rare cases it was used in the past, catalysts with very expensive transition metals and/or sophisticated ligands had to be employed.

In 2008, Grützmacher and co-workers were the first to report a transfer hydrogenation with ethanol as the hydrogen source. By applying air-sensitive rhodium complexes bearing a bis(5-*H*-dibenzo[a,d]cyclohepten-5-yl)amine ligand they could reach 98% of conversion of various ketones at mild temperatures in short times.^[13] Ethyl acetate is obtained as a highly stable byproduct via formation of the hemiacetal of acetic aldehyde. DFT calculations showed that the formation of ethyl acetate has a strong energetic impact on this transformation, which explains, that isopropanol is less efficient than ethanol with these catalysts. The capturing of the primary oxidation product acetic aldehyde in form of ethyl acetate solves the problem of side reactions caused by the reactive aldehyde. In the following year, the same group published chiral versions of this type of catalyst and could reach up to 58% ee.^[14]

In 2011 Adolfsson and co-workers published the first ruthenium catalyzed, asymmetric transfer hydrogenation with

[a] P. Weingart, Prof. Dr. W. R. Thiel
Fachbereich Chemie
Technische Universität Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Str. 54
67663 Kaiserslautern (Germany)
E-mail: thiel@chemie.uni-kl.de

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/cctc.201801334>

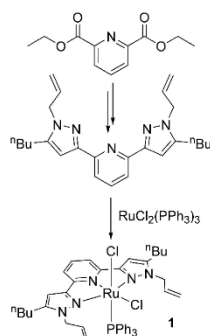
ethanol as the hydrogen source.^[15] They reported the reduction of aryl ketones under anhydrous conditions in a 1:1 solvent mixture of EtOH/THF at 40 °C in the presence of 1 mol% of the catalyst, 6 mol% of NaOtBu and 4.25 mol% of LiCl. Depending on the substrates, conversions varied between 99 and 15% with reaction times between 1 and 23 h. Stereoselectivities are excellent but chemoselectivity can be reduced according to side reactions caused by acetic aldehyde.

A further example of asymmetric transfer hydrogenation with ethanol originates from Zhou and co-workers.^[16] By applying 0.1 mol% of an iridium catalyst equipped with a rather complicated P,N,N'-donating spiro-type ligand under basic conditions, they were able to reach almost quantitative conversion of acetophenone after 10 h at 40 °C.

In 2016, Garcia and co-workers were the first to report a transfer hydrogenation with ethanol as solvent and hydrogen donor catalyzed by cheap nickel in the absence of a base.^[17] However, the catalyst loadings that are requested for good conversions are rather high (2 mol%), as are reaction temperature and reaction time (130 °C resp. 36 h).^[17]

Very recently Huang et al. published a very nice example of an iridium catalyst using ethanol for the transfer hydrogenation alkenes and of heterocycles. Here again ethyl acetate is found as the product of alcohol oxidation.^[18] It should not be overlooked here, that ethanol has already been applied as hydrogen source in the palladium catalyzed (stereoselective) transfer hydrogenation of other substrates such as ynamides and enones.^[19]

We here report a highly efficient transfer hydrogenation of ketones that allows the use of ethanol and avoids any undesired side reactions of acetic aldehyde, which is a clear advantage of this protocol. The ruthenium(II) catalyst **1** we use for this transformation was developed a few years ago in our group for converting isopropanol and is completely stable against oxygen and moisture.^[20] It bears a tridentate, twofold *N*-allylated 2,6-bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine ligand and is accessible almost quantitatively by simply adding the precursor RuCl₂(PPh₃)₃ to the ligand (Scheme 1). The ligand can be synthesized in just three steps in overall 60% yield from cheap pyridine-2,6-dicarboxylic acid diethyl ether. *N*-Butyl groups in the 5-positions

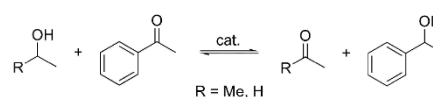


Scheme 1. Synthesis of the catalyst.

of the pyrazole rings increase the catalyst's solubility and its activity compared to compounds having a hydrogen atom at these position.

Even at room temperature, ruthenium catalysts of this type show extraordinary activities in the catalytic transfer hydrogenation with isopropanol as the hydrogen source. With catalyst concentrations as low as 0.1 mol-%, it is possible to convert aryl- and alkyl ketones to the corresponding alcohols at 82 °C within minutes. In the Supporting Information, there is a summary on the substrate scope of the catalytic transfer hydrogenation with isopropanol.

Catalytic transfer hydrogenations are typically equilibrium reactions (Scheme 2), as are Meerwein-Ponndorf-Verley reac-



Scheme 2. Catalytic transfer hydrogenation equilibrium.

tions.^[21] DFT calculations on the simple transformation of acetophenone and isopropanol to 1-phenylethanol and acetone at 40 °C gave $\Delta G = +4.4 \text{ kJ mol}^{-1}$. It therefore makes sense, to use isopropanol in large excess as the solvent to get high conversions. With ethanol, the situation of the equilibrium is even much more unfavorable ($\Delta G = +24.19 \text{ kJ mol}^{-1}$). This is true for all other primary alcohols and is due to the relative stabilities of ketones and aldehydes.^[22]

We therefore developed a strategy that allows overcoming both, the unfavorable thermodynamic situation and the high reactivity of acetic aldehyde. It has to be mentioned at this point that we do not observe the formation of ethyl acetate, which means that catalyst **1** either does not catalyze the formation of the hemiacetal of acetic aldehyde or is not able to dehydrogenate this intermediate. The catalytic transfer hydrogenation of acetophenone (Scheme 2) with ethanol as the solvent and hydrogen source was taken as the model reaction to optimize the reaction conditions (Table 1). The central point to avoid problems with acetic aldehyde is to get rid of this side product as soon as it is formed in equilibrium. This can be achieved by taking advantage of its high volatility (b.p.: 20 °C, 1013 mbar^[23]). Reacting the substrates at a moderate temperature of 40 °C in the presence of 1.5 mol-% of catalyst **1** gave yields of 1-phenylethanol of 33 and 35% after 30 resp. 90 min (entry 1). For this reaction a typical 50 ml two-neck flask equipped with a reflux condenser and an oil-vent was used. Doing the same reaction under a constant flow of nitrogen (N₂) of approx. 3 mL min⁻¹, gave 94% yield after 30 min and almost quantitative yield after 60 min (entry 2). At this point, it is important to mention that the carrier-gas nitrogen was bubbled through the reaction solution by means of a syringe. Reduction of the amount of catalyst led to reduced yields (entries 3 and 4), while an increased catalyst loading of 2.0 mol-% resulted in almost quantitative yield even after 30 min (entry 5). By lowering the reaction temperature to 25 °C 77 resp.

Table 1. Ruthenium catalysed transfer hydrogenation of acetophenone using ethanol as the hydrogen source.^[a]
















Entry	Catalyst loading [%]	T [°C]	Reaction vessel	Yield ^[b] [%]
1	1.5	40	flask	33/35 ^[c]
2	1.5	40	flask/N ₂ -flow	94/99
3	0.5	40	flask/N ₂ -flow	44/52
4	1.0	40	flask/N ₂ -flow	52/62
5	2.0	40	flask/N ₂ -flow	98/ > 99
6	2.0	25	flask/N ₂ -flow	77/94
7	2.0	78 ^[d]	flask/N ₂ -flow	93/96
8	1.5	40	vial	41/44
9	1.5	40	vial/N ₂ -flow	41/60 ^[e]
10	0	78	flask/N ₂ -flow	0/0 ^[e]

[a] Reaction conditions: acetophenone (1 mmol), KOH (7.5 mol-%) in EtOH (10 mL), 100 μ L of tetradecane (internal standard), nitrogen flow of approx. 3 mL min⁻¹; [b] yields determined by GC, reaction time: 30/60 min; [c] samples taken after 90 min; [d] boiling ethanol; [e] sample taken after 120 min.

94% yield were obtained after 30 resp. 60 min (entry 6), which further demonstrates the very high activity of catalyst 1. Interestingly an increase of the reaction temperature to the boiling point of the solvent ethanol (78 °C) resulted in slightly lower yields (entry 7). We assign this to a partial decomposition of the catalyst at the elevated temperature. The formation of a larger amount of side products under these conditions can be excluded (see the Supp. Information). The importance of the efficient removal of acetic aldehyde becomes evident in entries 8 and 9. Here 20 mL crimp-capped glass vials were applied instead of the 50 mL reaction vessel. Such glass vials are often used in lab-setups to test homogeneously catalyzed reactions. In case there was no ventilation of the vial (entry 8), yields were comparable to the reaction in the unvented flask (entry 1), since there is no way to remove acetic aldehyde from the equilibrium. Even bubbling nitrogen through the solution by a syringe gave only 41 (30 min) resp. 60% yield (90 min, entry 9). In this case, a second syringe was stuck through the crimp cap for venting the vial, with the tip set in the middle of the gas volume. Probably the resulting gas flow conditions were not optimal for an efficient removal of acetic aldehyde. There is no conversion in the absence of catalyst 1 (entry 10) and there is no reaction with ethanol in the absence of the substrate giving e.g. acetic aldehyde and hydrogen.

To elucidate the general applicability of this protocol, a series of different substrates (ketones, aldehydes and imines) were tested under the conditions given in Table 1, entry 2. The results are summarized in Table 2. In addition to acetophenone (entry 1), four other methylphenyl ketones with phenyl moieties functionalized in the 4-position were investigated (entries 2–5). Obviously, substituents with strong +I and +M character reduce the reactivity of the ketones. In contrast, the electron-withdrawing chloro and bromo substituents resulted in almost complete conversion after 30 min. DFT calculations gave the following ΔG values for the transfer hydrogenation of the methylphenyl ketones 4-R-C₆H₄COMe with ethanol: +21.9 (R = Br), +22.1 (R = Cl), +24.2 (R = H), +27.1 (R = Me) and +30.7 kJ mol⁻¹ (R = OMe). These values and the according data of 2-acetylnaphthalene (entry 9, $\Delta G = +24.2$ kJ mol⁻¹) correlate

Table 2. Substrate scope of the ruthenium catalysed transfer hydrogenation using ethanol as the hydrogen source.^[a]

Entry	Substrate	Yield ^[b] [%] after		
		15 min	30 min	45 min
1		81	94	98
2		91	> 99	> 99
3		91	> 99	> 99
4		63	78	83
5		35	53	61
6		> 99	> 99	> 99
7		> 99	> 99	> 99
8		21	37	46
9		77	88	> 99
10		> 99	> 99	> 99
11		62	80	86
12		98	> 99	> 99
13		> 99	> 99	> 99
14		25	39	50
15		89	96	98

[a] Reaction conditions: substrate (1 mmol), KOH (7.5 mol-%) in EtOH (10 mL), 100 μ L of tetradecane (internal standard), 1.5 mol-% of catalyst 1, 40 °C, continuous N₂-flow of 3 mL min⁻¹; [b] yields determined by GC.

linearly with the conversions measured for these compounds after 15 min (see: supporting information). A weak steric hindrance at the substrate is not impedimentary at all: In contrast, 2-methyl- and 2-chloroacetophenone (entries 6 and 7) already reached quantitative conversions after 15 min.

However, a further substituent at the second *ortho*-position slows down the reaction distinctly. 2,4,6-Trimethylacetophenone was converted by almost 50% after 45 min (entry 8).

Benzaldehyde reacted extremely rapidly and gave quantitative yields of benzylic alcohol after 15 min at 40 °C (entry 10). The same is true for 4-methoxybenzaldehyde (entry 12), while 4-bromobenzaldehyde clearly turned out to be less reactive (entry 11). In addition, the protocol also allows for the reduction of aliphatic ketones such as cyclohexanone and 2-hexanone (entries 13 and 14). According to the calculated ΔG values (+12.9 resp. +22.7 kJ mol⁻¹), the rather significant differences in reactivity between these two substrates can at least partially be assigned to differing electronic situations at the carbonyl groups. Differences in steric shielding of the carbonyl group may also play a role. Finally, *N*-phenylbenzylidene imine gave the corresponding benzyl phenyl amine in almost quantitative yield after 30 min. Olefins and heteroaromatic compounds are not hydrogenated with catalyst 1 and ethanol or isopropanol as the hydrogen source.

We could show, that by rapidly removing acetic aldehyde, the oxidation product of ethanol, from the transfer hydrogenation equilibrium it is possible to use this alternative hydrogen source together with a catalyst, that originally was developed for converting isopropanol. In summary, this is an ecologically benign transformation running at low temperature and low catalyst loadings, which uses a substrate being available from natural resources.

Experimental Section

General procedure for the catalytic transfer hydrogenation: The reactions were carried out in a 50 mL two necked flask attached to a reflux condenser. The second neck equipped with a septum adapter was used to bring in the continuous nitrogen flow of approx. 3 mL min⁻¹ through the reaction solution via a syringe. Catalyst 1 (12.6 mg, 0.015 mmol), KOH (4.2 mg, 0.075 mmol) and the internal standard tetradecane (100 μ L, 0.383 mmol) were dissolved in ethanol (8 mL). Then the organic substrate (1 mmol) dissolved in ethanol (2 mL) was added to this mixture. Samples were taken after 15 min, 30 min and 45 min (60 min) and analyzed by gas chromatography using an internal standard (tetradecane).

Quantum chemical calculations. Quantum chemical calculations on the transfer hydrogenation equilibria were performed with the program Gaussian16^[24] using the B3LYP gradient corrected exchange-correlation functional in combination with the 6-311G* basis set for all atoms.^[25] Full geometry optimizations were carried out in C₁ symmetry with the option "tight" using analytical gradient techniques and the resulting structures were confirmed to be true minima by diagonalization of the analytical Hessian Matrix. The influence of the solvent was included by applying the CPCM polarizable conductor calculation model.^[26] The temperature to be used for thermochemistry analysis was specified to be 313.15 K (40 °C) which corresponds to the reaction temperature.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge financial support by the EU-INTERREG project BIOVAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: Homogeneous catalysis · Ruthenium · Transfer hydrogenation · Ethanol

- [1] a) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686; b) J. G. De Vries, C. J. Elsevier in *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, pp. 1215–1244; c) J. Magano, J. R. Dunetz, *Org. Process Dev.* **2012**, *16*, 1156–1184.
- [2] E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 2617–2650.
- [3] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221–238; b) W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, *39*, 138–143; c) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, *37*, 537–542; d) G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257–7266; e) J. S. Cha, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 1032–1053.
- [4] J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544–544.
- [5] a) G. Brieger, T. J. Nestrick, *Chem. Rev.* **1974**, *5*, 567–580; b) R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129–170; c) G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051–1069; d) D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621–6686.
- [6] a) S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562–7563; b) R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97–102; c) K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 285–288; d) T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393–406.
- [7] a) C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024–12087; b) M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759–1792; c) T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979–1994; d) J. Zhang, M. Gandelman, L. J. W. Shimon, H. Rozenberg, D. Milstein, *Organometallics* **2004**, *23*, 4026–4033; e) J. Zhang, G. Leitun, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1113–1115; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131–1133.
- [8] a) C. Wang, X. Wu, J. Xiao, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1750–1770; b) J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237–248; c) A. Azua, M. Finn, H. Yi, A. B. Dantas, A. Voutchkova-Kostal, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3963–3972; d) F. Foubelo, C. Nájera, M. Yus, *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, *26*, 769–790; e) V. H. Mai, S.-H. Lee, G. I. Nikonov, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7751–7757; f) S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226–236; g) C. Kayan, N. Meric, M. Aydemir, Y. S. Oca, A. Baysal, H. Temel, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 127–133; h) S. Biswas, D. Sarkar, P. Roy, T. K. Mondal, *Polyhedron* **2017**, *131*, 1–7; i) A. K. Sharma, H. Joshi, K. N. Sharma, P. L. Gupta, A. K. Singh, *Organometallics* **2014**, *33*, 3629–3639; j) X.-H. Zhu, L.-H. Cai, C.-X. Wang, Y.-N. Wang, X.-Q. Guo, X.-F. Hou, *J. Mol. Catal. A* **2014**, *393*, 134–141.
- [9] a) L.-S. Zheng, Q. Lopis, P.-G. Echeverría, C. Féraud, G. Guillaumot, P. Phansavath, V. Ratovelomanana-Vidal, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 5607–5615; b) T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300–1308; c) M. Navarro, C. A. Smith, M. Albrecht, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 11688–11701; d) S. Baldino, S. Facchetti, A. Zanotti-Gerosa, H. G. Nedden, W. Baratta, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2279–2288; e) R. J. Newland, M. F. Wyatt, R. L. Wingad, S. M. Mansell, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6172–6176; f) M. Viji, N. Tyagi, N. Naitani, D. Ramaiah, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 12736–12745; g) M. Aydemir, N. Meric, *J. Organomet. Chem.* **2016**, *819*, 120–128.
- [10] a) H. Lundberg, H. Adolfsen, *Synthesis* **2016**, *48*, 644–652; b) C. S. Cho, B. T. Kim, T. J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020–9022; c) T. Kuwahara, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4703–4705; d) O. O. Kovalenko, H. Lundberg, D. Hübner, H. Adolfsen, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *30*, 6639–6642; e) H. Xiao, G. Wang, M. J. Krische, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16119–16122; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16353–16356; f) L. K. M. Chan, D. L. Poole, D. Shen, M. P. Healy, T. J. Donohoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 761–765; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 780–784.
- [11] a) J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, *0*, 3466–3475; b) P. S. Hallman, B. R. McCarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143–3150; c) E. Benedetti, G. Braca, G. Sbrana, F. Salvetti, B. Grassi, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 361–373; d) B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1546–1557; e) L. S. Van der Sluis, G. J. Kubas, K. G. Caulton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1033–1038; f) G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc.*

- Chem. Commun.* **1992**, 980–982; g) F. Abu-Hasanayn, M. E. Goldman, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2520–2524.
- [12] a) S. Kumar, N. Singh, R. Prasad, *Ren. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 1830–1844; b) R. P. John, G. S. Anisha, K. M. Nampoothiri, A. Pandey, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 186–193; c) S. Vaz, *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2014**, *1*: 13, 1–6; d) Y. P. Teoh, Z. X. Ooi, *BioResources* **2016**, *11*, 4295–4305; e) J. A. Banuelos, I. Velázquez-Hernández, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, *Renewable Energy* **2018**, *123*, 125–134.
- [13] T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245–3249; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3289–3293.
- [14] T. Zweifel, D. Scheschkewitz, T. Ott, M. Vogt, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *36*, 5561–5576.
- [15] H. Lundberg, H. Adolfsson, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2754–2758.
- [16] W.-P. Liu, M.-L. Yuan, X.-H. Yang, K. Li, J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6123–6125.
- [17] N. Castellanos-Blanco, A. Arévalo, J. J. García, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13604–13614.
- [18] Y. Wang, Z. Huang, X. Leng, H. Zhu, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4417–4429.
- [19] a) A. S. Reddy, K. C. K. Swamy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6984–6988; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7088–7092; b) Y. Tsuchiya, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4851–4854; c) D. Monguchi, C. Beemelmanns, D. Hashizume, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 867–873.
- [20] L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *23*, 3431–3437.
- [21] H. Lund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1938**, *708*, 1520–1525.
- [22] For a calculation of the equilibrium constant see the Supporting Information.
- [23] CRC Handbook of Chemistry and Physics, (ed.: D. R. Lide), Physical Constants of Organic Compounds, 90th ed., p. 3-1–3-523, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, USA.
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [25] a) R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654; b) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648; c) L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [26] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; b) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comb. Chem.* **2003**, *24*, 669–681.

Manuscript received: August 17, 2018
 Accepted Article published: September 10, 2018
 Version of record online: October 5, 2018

3.3.3 Rekapitulation des Kapitels

Der synthetisierte Ruthenium(II)komplex konnte erfolgreich als homogener Katalysator für die Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit Isopropanol als Wasserstoffquelle und Lösungsmittel eingesetzt werden. Im Zuge der Reaktionsoptimierung erfolgte zunächst eine Variation der Basenmenge. Hierbei wurde gezeigt, dass die Gegenwart einer starken Base zur Aktivierung des Katalysators und zur Umsetzung des Substrates zwingend erforderlich ist. Auf experimenteller Grundlage wurden 7.5 mol-% Kaliumhydroxid als ideale Basenkonzentration festgelegt. Des Weiteren umfasst Kapitel 3.3 die Erweiterung der Substratbreite. In einem ersten Schritt konnten für verschiedene Acetophenonderivate teils äußerst ungünstige Lagen des chemischen Gleichgewichts beobachtet werden. Durch Anwendung des Prinzips von Le Chatelier konnte eine Verbesserung der Gleichgewichtskonzentrationen zugunsten der Produkte verwirklicht werden. Ferner gelang das kontinuierliche Entfernen des Nebenproduktes Aceton aus dem Reaktionsgemisch per Reaktivdestillation. Somit konnten innerhalb weniger Minuten schließlich zahlreiche aromatische und aliphatische Carbonylverbindungen sowie Imine bei einer geringen Katalysatorbeladung von lediglich 0.1 mol-% hydriert werden.

Anschließend konnte die angestrebte Substitution des Isopropanols erfolgreich realisiert werden. Zunächst wurde Glycerin als Lösungsmittel und Wasserstoffdonor getestet und die katalytische Umsetzung des Modellsubstrats Acetophenon verfolgt. Die gebildeten Oxidationsprodukte des Glycerins durchlaufen allerdings eine Reihe literaturbekannter Folgereaktionen, was zur Bildung von Milchsäure, Neutralisation der involvierten Base und somit Stagnation der Transferhydrierung führt. Durch den Einsatz stöchiometrischer Mengen Kaliumhydroxid ist auf diesem Wege die gezielte Synthese von Lactaten möglich.

Mit Methanol beziehungsweise Ethanol konnten außerdem zwei primäre Alkohole als Wasserstoffquelle genutzt werden, welche insbesondere durch ihre Herstellung aus nachwachsenden Rohstoffen und ihre einfache Zugänglichkeit überzeugen. Die Verwendung primärer Alkohole zur katalytischen Transferhydrierung ist im Sinne einer nachhaltigen, „grünen“ Chemie zwar wünschenswert, birgt jedoch eine Vielzahl anspruchsvoller Herausforderungen. Eines der grundlegenden Probleme stellt hierbei die hohe Reaktivität der korrespondierenden Aldehyde dar, welche

verschiedene Nebenreaktionen eingehen. So führte der Einsatz von Methanol in unserem System zur Bildung von hoch reaktivem Formaldehyd, welches Kohlenstoffmonoxid generiert und somit eine Vergiftung des Katalysators begünstigt.

Als Resultat einer geschickten Reaktionsführung gelang schließlich die katalytische Transferhydrierung mit Ethanol als Lösungsmittel und Wasserstoffdonor. Durch das persistente Eintragen eines konstanten Inertgasstromes in die Reaktionslösung konnte Acetaldehyd, umgehend nach dessen Bildung, sehr effektiv aus dem Gleichgewicht entfernt werden. Infolgedessen konnten unerwünschte Nebenreaktionen sowie eine Katalysatorvergiftung erfolgreich vermieden und zahlreiche Substrate bei ausgesprochen milden Reaktionsbedingungen hydriert werden. Die Ergebnisse wurden in *ChemCatChem* publiziert.^[332] Abbildung 3.27 veranschaulicht die entwickelten Protokolle und verfahrenstechnischen Aspekte (blau) der katalytischen Transferhydrierung mit Isopropanol und Ethanol.

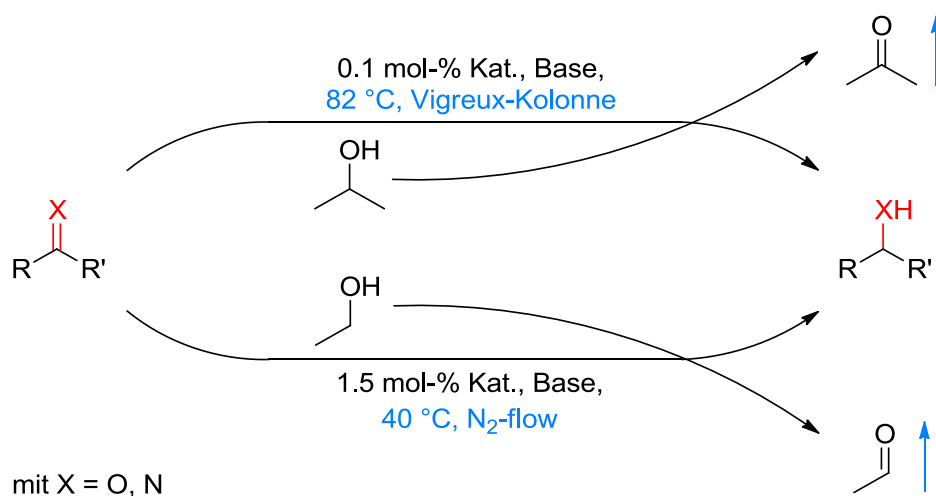


Abbildung 3.27: Reaktionsübersicht der katalytischen Transferhydrierung beim Einsatz von Isopropanol und Ethanol als Wasserstoffquelle.

Die Durchführung der quantenmechanischen Berechnungen zu den Gleichgewichtslagen der Transferhydrierung mit Ethanol erfolgte durch Prof. Dr. Werner R. Thiel mit Hilfe des Programmes Gaussian16 unter Verwendung des Funktionals B3LYP in Kombination mit dem Basissatz 6-311G* für alle Atome.^[333-340] Der Einfluss des Lösungsmittels wurde durch Anwendung des CPCM-Modells einbezogen.^[341,342] Tabelle 3.7 beinhaltet sowohl Reaktionsumsätze als auch be-

rechnete ΔG -Werte einiger *para*-substituierter Acetophenonderivate. Anhand der grafischen Darstellung dieser Daten ist zu erkennen, dass Reaktionsumsatz (nach 15 min) und (berechneter) ΔG -Wert linear korrelieren (s. Abbildung 3.28).

Tabelle 3.7: Reaktionsumsätze und berechnete ΔG -Werte ausgewählter Substrate.

Substrat	Umsatz / % nach 15 min	Berechnete ΔG -Werte / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Acetophenon	81	24.19
4-Bromoacetophenon	91	21.88
4-Chloroacetophenon	91	22.09
4-Methylacetophenon	63	27.10
4-Methoxyacetophenon	35	30.73

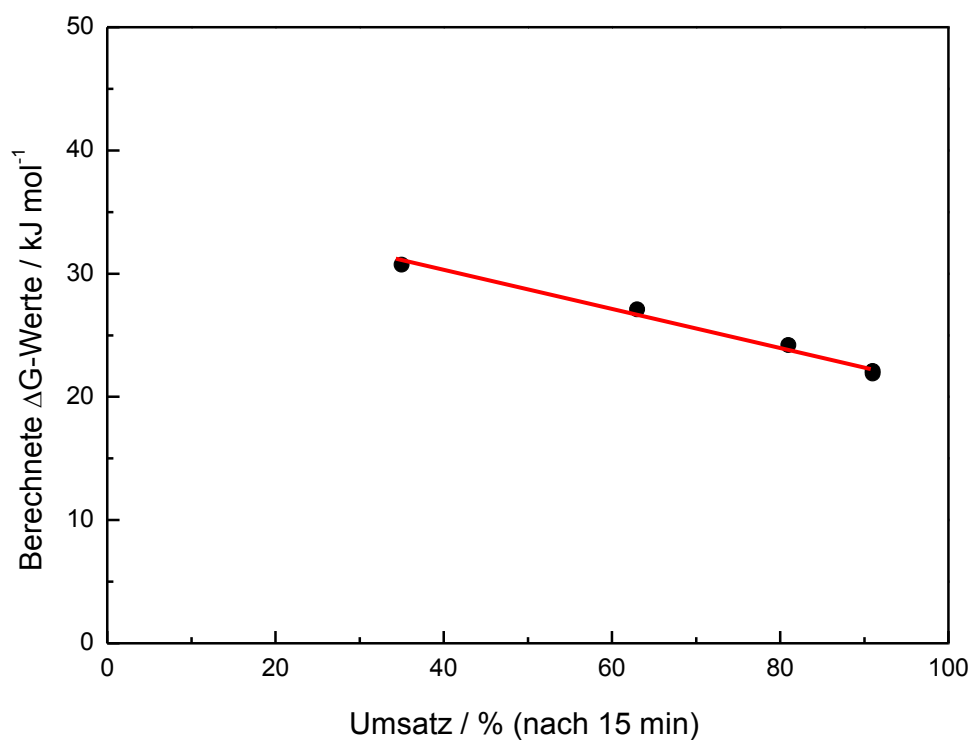


Abbildung 3.28: Korrelation der ermittelten Umsätze und berechneten ΔG -Werte.

3.4 Struktur-Eigenschafts-Beziehungen

Die Eigenschaften chemischer Verbindungen korrelieren mit deren Struktur. Im folgenden Kapitel wird die Molekülstruktur des eingesetzten Rutheniumkatalysators durch regioselektive Transformationen variiert (s. Abbildung 3.29). Hierbei erfolgt sowohl eine Funktionalisierung des Bispyrazolylpyridinliganden als auch ein Austausch der beiden Chloride beziehungsweise des Triphenylphosphans gegen unterschiedliche Liganden. Des Weiteren werden die modifizierten Komplexe jeweils auf ihr katalytisches Potential in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol getestet. Die daraus resultierenden Beobachtungen bezüglich des Zusammenhangs von Struktur und Aktivität sind wichtige Bestandteile der Untersuchung und Verbesserung des Katalysatorsystems.

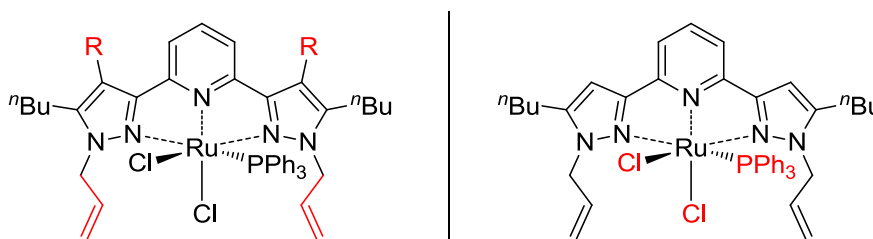


Abbildung 3.29: Beabsichtigte Variationen der Katalysatorstruktur.

3.4.1 Funktionalisierung des Liganden

Bispyrazolylpyridinliganden sind aufgrund ihrer synthetischen Flexibilität sehr gut zur Funktionalisierung geeignet (s. Kapitel 1.3). Sie können in wenigen Schritten durch Kondensations- und anschließende Ringschlussreaktionen dargestellt werden. Im Zuge dieser Umsetzungen konnten sowohl elektronenschiebende (Me) als auch elektronenziehende (Br, NO₂) funktionelle Gruppen regioselektiv in 4-Position des Pyrazolrückgrats eingeführt werden, um den elektronischen Einfluss des Liganden auf die Katalysatoraktivität zu untersuchen. Abbildung 3.30 veranschaulicht die Synthese und Funktionalisierung der Liganden. Die Claisen-Kondensation des Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylesters **1** mit 2-Hexanon führt, wie bereits in Kapitel 3.2.2 erläutert, zur Bildung eines Tetraketons. Per Ringschlussreaktion mit Hydrazinmonohydrat kann

unter anschließender Wasserabspaltung das unfunktionalisierte 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin **2a** hergestellt werden. Zur Synthese des zweifach methylsubstituierten Bispyrazolyipyridinliganden **2b** wird das intermediäre Tetraketon vor der Zyklisierung mit Iodmethan in Gegenwart von Kaliumcarbonat umgesetzt.^[343] Die α -Stellung zu den Carbonylgruppen steigert hierbei die *C-H*-Acidität und ermöglicht die Einführung der Methylgruppen in 2-Position der 1,3-Diketone. Aufgrund der hohen Elektronendichte in den Pyrazolringen sind die Verbindungen **2c** und **2d**, ausgehend von **2a**, durch eine elektrophile aromatische Substitution mit Brom beziehungsweise $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ zugänglich.^[271,344] Die anschließende *N*-Alkylierung liefert schließlich die funktionalisierten Zielliganden **3a-d** in guten Ausbeuten.

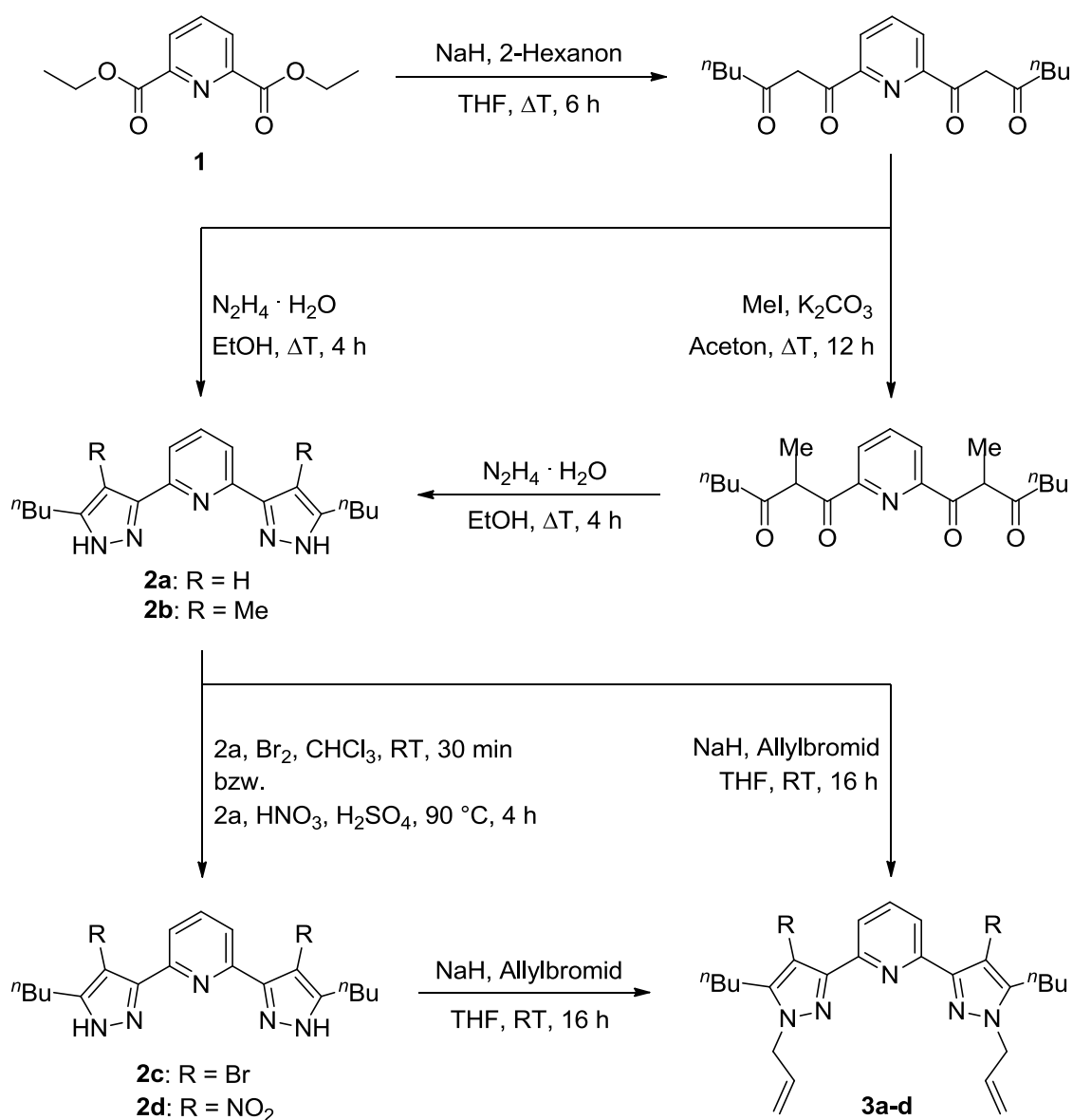


Abbildung 3.30: Syntheschema zur Funktionalisierung des Liganden.

Abbildung 3.31 zeigt die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine **2a-d** im direkten Vergleich. Bedingt durch die *N-H*-Tautomerie der Pyrazole (s. Abbildung 3.7) sind die Signale der Liganden **2a-c** stark verbreitert. Aufgrund der limitierten Löslichkeit von **2d** in deuteriertem Chloroform wurde hier deutlich polareres DMSO zur Aufnahme der NMR-Spektren verwendet, wodurch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt wird. Die Protonen-NMR-Spektren der Verbindungen **2b-d** weisen kein charakteristisches Singulett bei einer chemischen Verschiebung von circa 6-6.5 ppm auf, was die erfolgreiche Substitution der 4-Positionen der Pyrazolringe veranschaulicht. Daneben wird die Verringerung der Elektronendichte in den Pyrazoleinheiten durch die Bromo- respektive Nitrogruppen durch eine Verschiebung der Signale zu tieferem Feld ersichtlich.

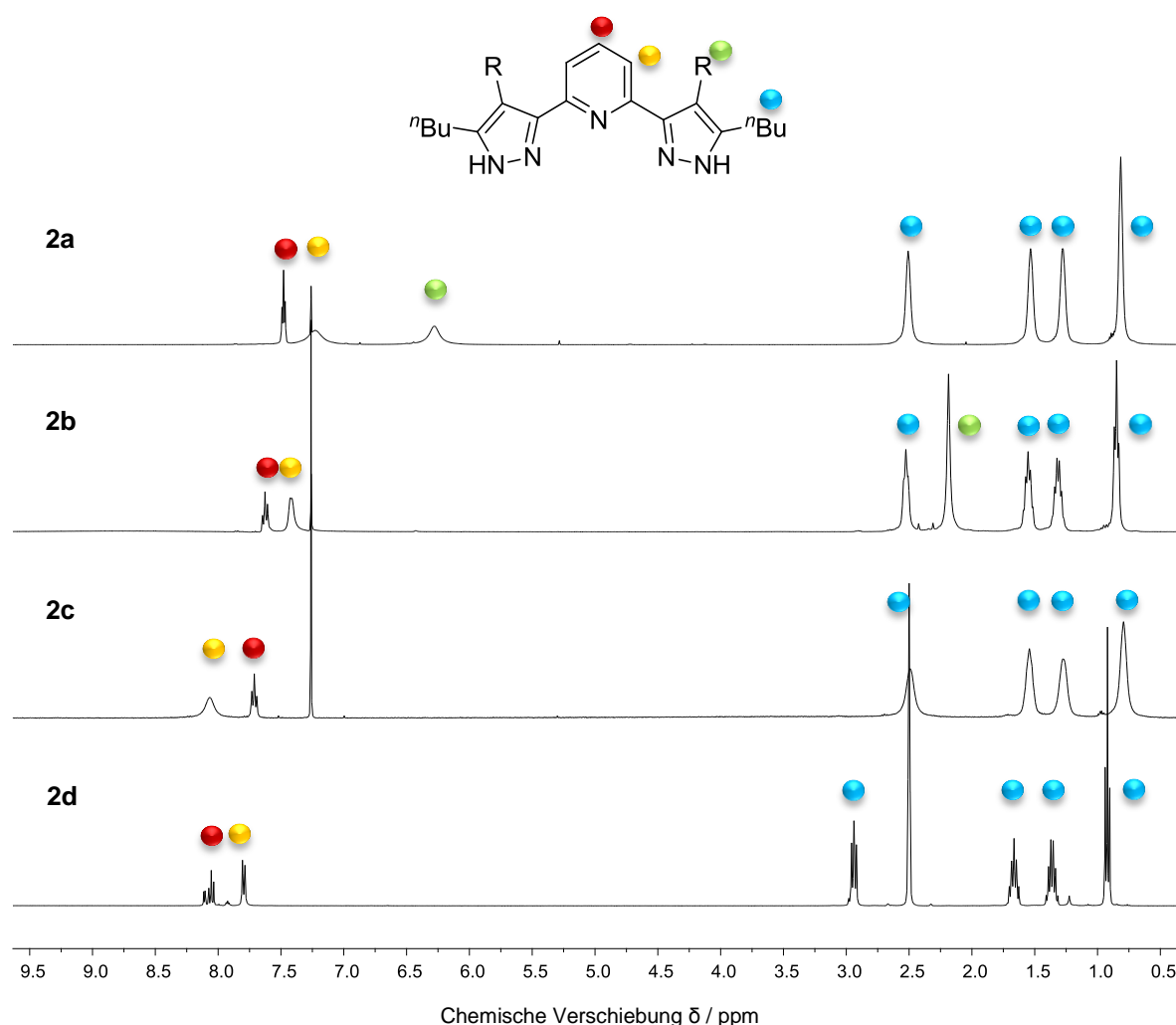


Abbildung 3.31: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindungen **2a-d**.

Um den Einfluss der Allylgruppen auf die katalytische Aktivität und die Komplexbildung zu untersuchen, wurde außerdem *n*-Propyliodid anstelle von Allylbromid zur *N*-Funktionalisierung des Bispyrazolopyridins **2a** eingesetzt (s. Abbildung 3.32). Das daraus resultierende 2,6-Bis(*N*-propyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin **4** konnte in guter Ausbeute in Form farbloser Kristalle isoliert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum von Verbindung **4** sind die überlagerten Signale der Pyridinprotonen bei einer chemischen Verschiebung von 7.75 ppm und das Singulett der Pyrazolringe bei 6.69 ppm zu erkennen. Gleichzeitig erfahren die Methyleneinheiten der aliphatischen Seitenketten, welche unmittelbar am Pyrazol gebunden sind, eine deutliche Tieffeldverschiebung.

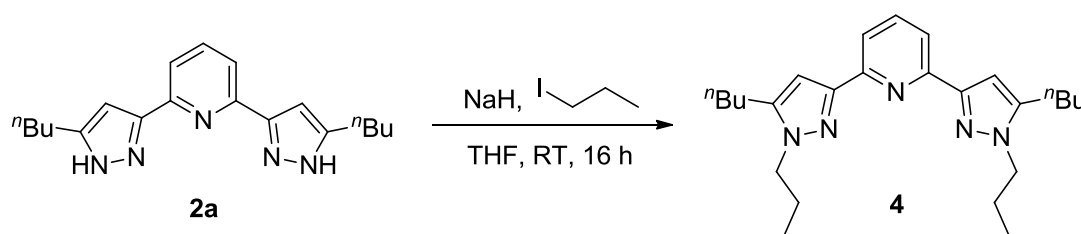


Abbildung 3.32: *N*-Propylierung des unfunktionalisierten Bispyrazolopyridins.

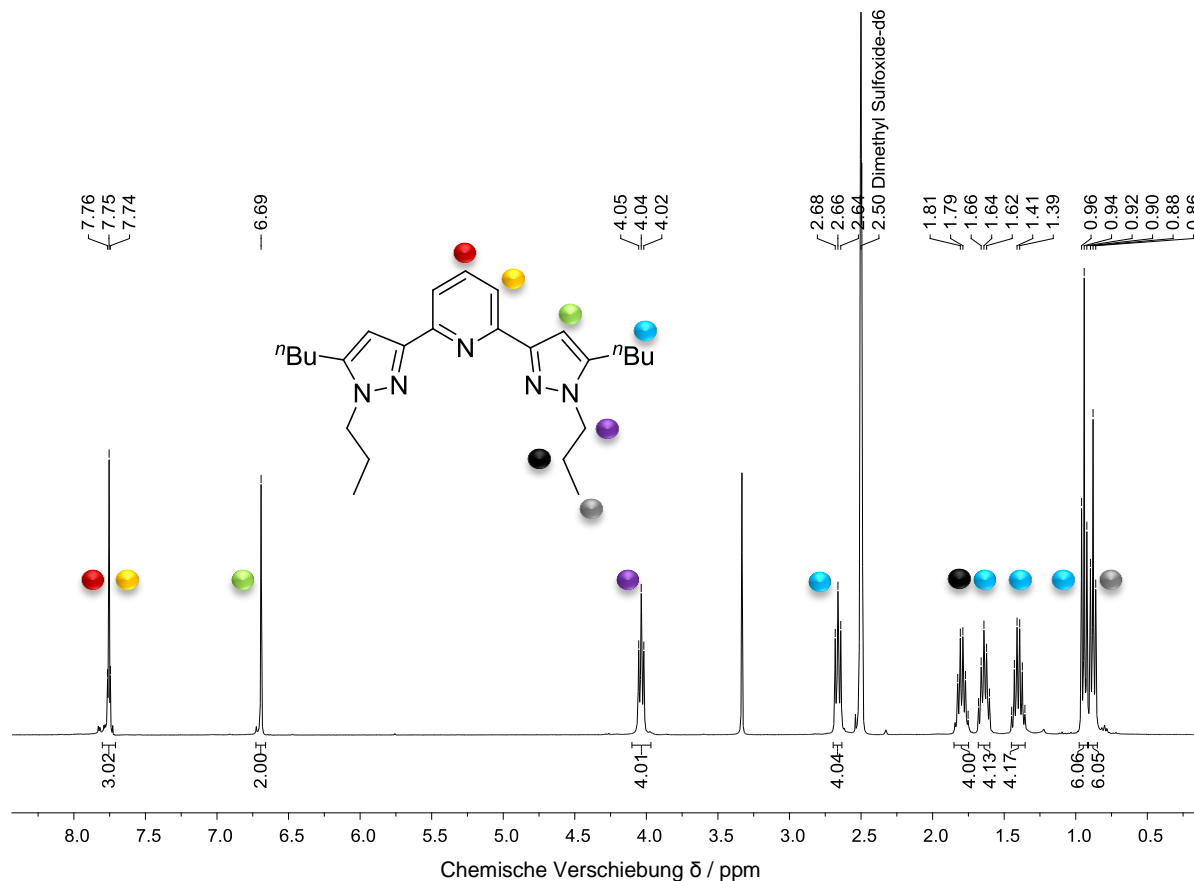


Abbildung 3.33: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C) von Ligand **4**.

Zum Test der katalytischen Aktivität bispyrazolpyridinhaltiger Ruthenium(III)-komplexe in der Transferhydrierung wurden die Liganden **3a** und **4** zunächst in Anlehnung an ein Verfahren zur Synthese von Ruthenium(III)terpyridinverbindungen mit $\text{RuCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ in Ethanol umgesetzt.^[345] Der geringe sterische Anspruch der ungesättigten Koordinationsumgebung des RuCl_3 -Fragments erlaubt dabei eine leichte Komplexierung der tridentaten Bispyrazolpyridine.

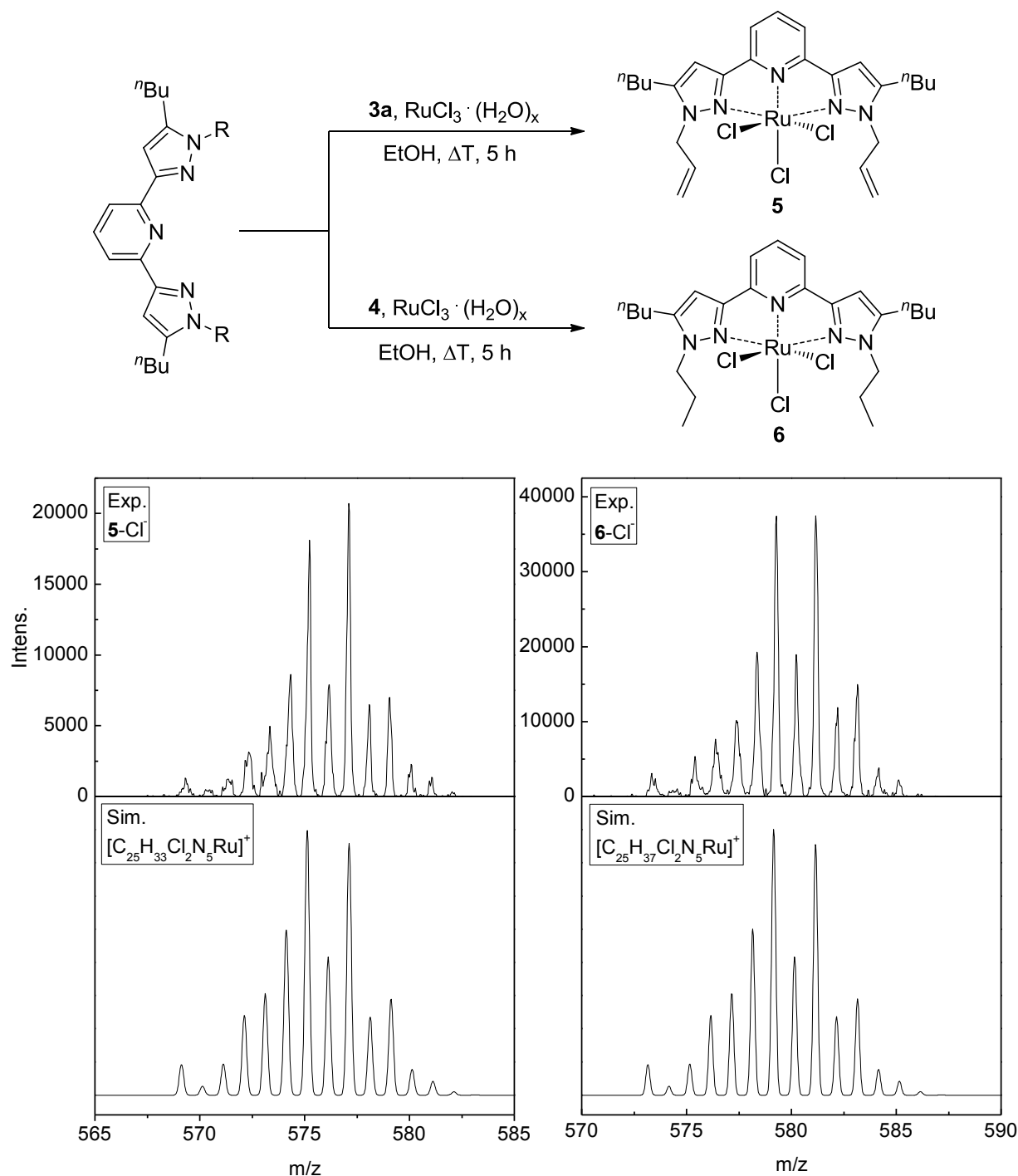


Abbildung 3.34: Synthese sowie Ausschnitte der experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektren der Ruthenium(III)komplexe **5** und **6**.

Aufgrund ihres paramagnetischen Verhaltens wurden die isolierten olivgrünen Ruthenium(III)komplexe **5** und **6** per ESI-MS untersucht. Abbildung 3.34 beinhaltet sowohl ein Syntheschema der Verbindungen als auch Ausschnitte der experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektren, welche jeweils das kationische $[\text{RuCl}_2(\text{N},\text{N},\text{N})]^+$ Komplexfragment nach Chloridabspaltung zeigen. **5** und **6** sind einfach zugänglich, katalysieren allerdings die Transferhydrierung weder mit Ethanol noch mit Isopropanol. Ursache der katalytischen Inaktivität dieser Ruthenium(III)-komplexe in der Transferhydrierung von Acetophenon könnte die starke Bindung der Chloride und Bispyrazolypyridine sein, da ohne Dissoziation eines Liganden keine freie Koordinationsstelle am Metall zur Verfügung steht, welche wiederum zum Eintritt in den Katalysezyklus erforderlich ist.

Die Synthese der funktionalisierten *N,N,N*-koordinierten Ruthenium(II)komplexe **7a-d** erfolgte gemäß einer literaturbekannten Methode (s. Abbildung 3.35 und Kapitel 3.2.4).^[248-250] Durch die Reaktion der tridentaten Liganden **3a-d** mit der Rutheniumvorstufe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ in Dichlormethan konnten die angestrebten 18 Valenzelektronenkomplexe in ausgezeichneten Ausbeuten erhalten werden.

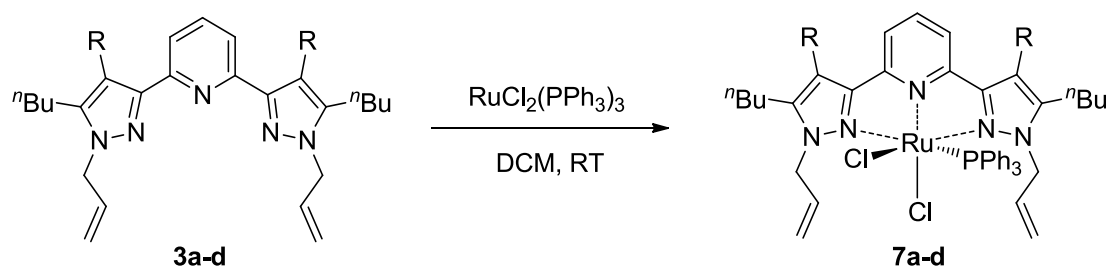


Abbildung 3.35: Darstellung der Ruthenium(II)katalysatoren **7a-d**.

7a-d verfügen über eine gute Löslichkeit in den meisten organischen Lösungsmitteln, was die einfache Aufreinigung der roten Verbindungen per Kristallisation ermöglicht. Langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung der Ruthenium(II)komplexe in Chloroform lieferte röntgenstrukturtaugliche Einkristalle von **7b** und **7c**. Abbildung 3.36 veranschaulicht die beiden Molekülstrukturen im Festkörper. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind weder ein Wassermolekül, welches durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu den beiden Chloriden in Komplex **7b** kokristallisierte, noch sonstige Wasserstoffatome der beiden Strukturen dargestellt.

7b kristallisierte in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und **7c** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei die Butylketten der Dibromverbindung fehlgeordnet sind. Beide Übergangsmetallkomplexe weisen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung auf. Die Ruthenium(II)zentren werden von zwei Chloridoliganden und meridional vom tridentaten N,N,N -Donor koordiniert. Aufgrund der anspruchsvollen Sterik befindet sich das Triphenylphosphan jeweils *cis*-ständig zum Pyridinring.

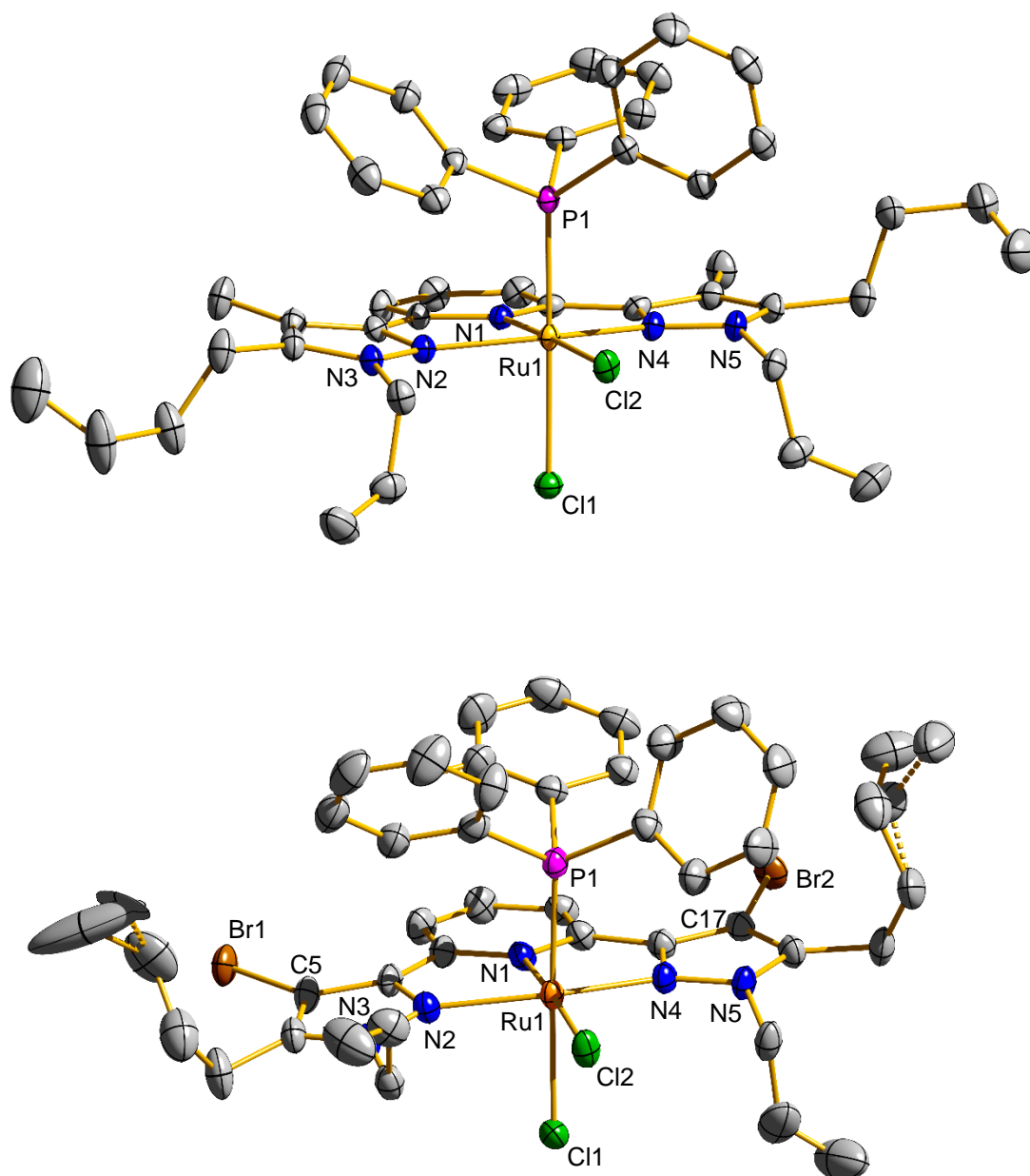


Abbildung 3.36: Festkörperstrukturen der Komplexe **7b** (oben) und **7c** (unten).

Tabelle 3.8: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe **7b** und **7c**.

Bindungslängen / Å	7b	7c
Ru1-Cl1	2.4714(5)	2.450(1)
Ru1-Cl2	2.4642(5)	2.464(1)
Ru1-P1	2.2879(6)	2.311(1)
Ru1-N1	1.987(2)	1.983(3)
Ru1-N2	2.082(2)	2.080(3)
Ru1-N4	2.096(2)	2.088(3)
Br1-C5	-	1.879(4)
Br2-C17	-	1.885(4)
Bindungswinkel / °	7b	7c
Cl1-Ru1-Cl2	90.83(2)	87.94(3)
Cl1-Ru1-P1	178.34(2)	178.04(3)
Cl1-Ru1-N1	87.53(5)	89.60(9)
Cl1-Ru1-N2	87.59(5)	88.25(9)
Cl1-Ru1-N4	86.81(5)	85.24(9)
Cl2-Ru1-P1	90.83(2)	91.57(3)
Cl2-Ru1-N1	178.06(6)	177.18(9)
Cl2-Ru1-N2	103.24(5)	103.47(9)
Cl2-Ru1-N4	101.19(5)	100.63(9)
P1-Ru1-N1	90.82(5)	90.94(9)
P1-Ru1-N2	92.17(5)	90.02(9)
P1-Ru1-N4	92.73(5)	96.72(9)
N1-Ru1-N2	77.74(7)	77.82(12)
N1-Ru1-N4	77.70(7)	77.78(12)
N2-Ru1-N4	155.00(7)	154.77(12)

Tabelle 3.8 führt ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Festkörperstrukturen auf. Die Abstände der Pyridinstickstoffatome N1 zu den Ruthenium(II)zentren sind etwa um 0.1 Å kürzer als jene der Pyrazolstickstoffatome N2 beziehungsweise N4. Grund hierfür sind die geometrischen und sterischen Anforderungen des tridentaten Ligandensystems, die mit der Koordination des Übergangsmetalls in der *N,N,N*-Bindungstasche einhergehen. Unter Berücksichtigung der Standardabweichung sind beim Vergleich der Komplexe **7b** und **7c** keine gravierenden Unterschiede der Bindungslängen und –winkel ersichtlich, was möglicherweise auf eine limitierte Qualität der Röntgenstrukturanalysen zurückzuführen ist. Grundsätzlich sollte der Einfluss des Substituenten in 4-Position der Pyrazoleinheiten insbesondere anhand der Ru-N2- und Ru-N4-Abstände deutlich werden.

Während die erhaltenen Festkörperstrukturdaten von **7b** und **7c** keine substituitionsbedingten Veränderungen erkennen lassen, veranschaulichen die aufgenommenen NMR-Spektren der Ruthenium(II)komplexe **7a-d** eindeutige Auswirkungen der elektronischen Ligandenfunktionalisierung. So konnten in ^{31}P -NMR-Studien abhängig vom eingeführten Substituenten Signalverschiebungen von bis zu 6 ppm beobachtet werden (s. Abbildung 3.37).

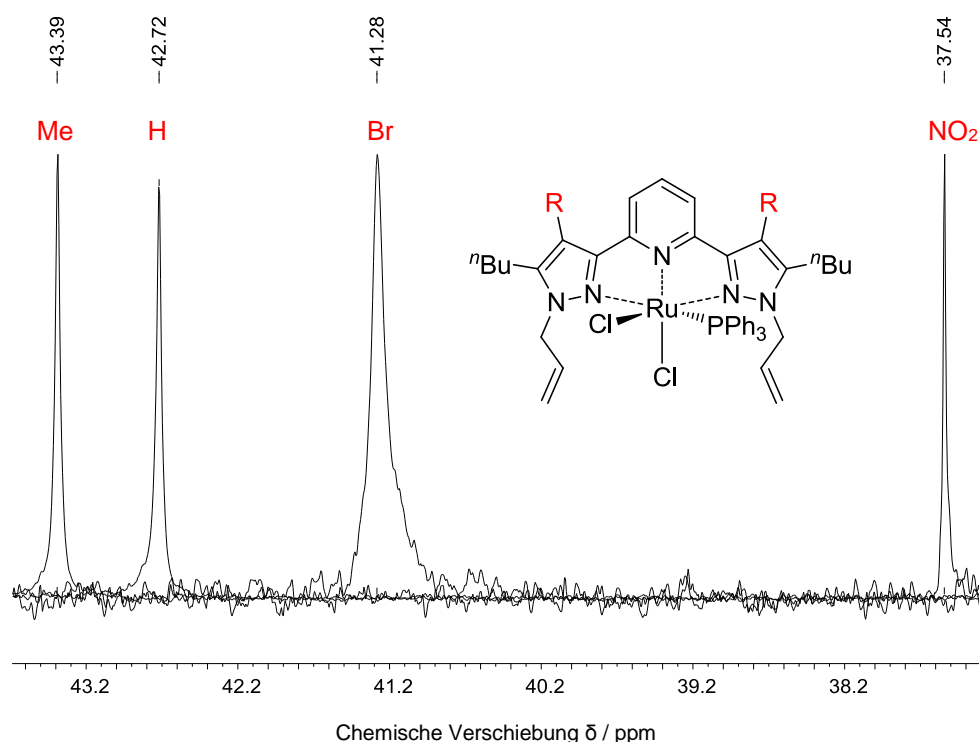
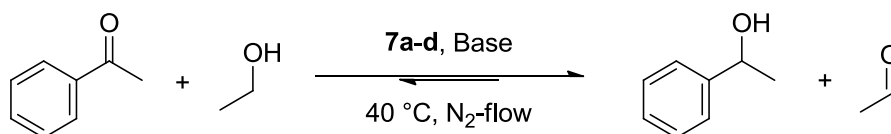


Abbildung 3.37: Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals bei Variation des Substituenten in 4-Position des Pyrazolringes.

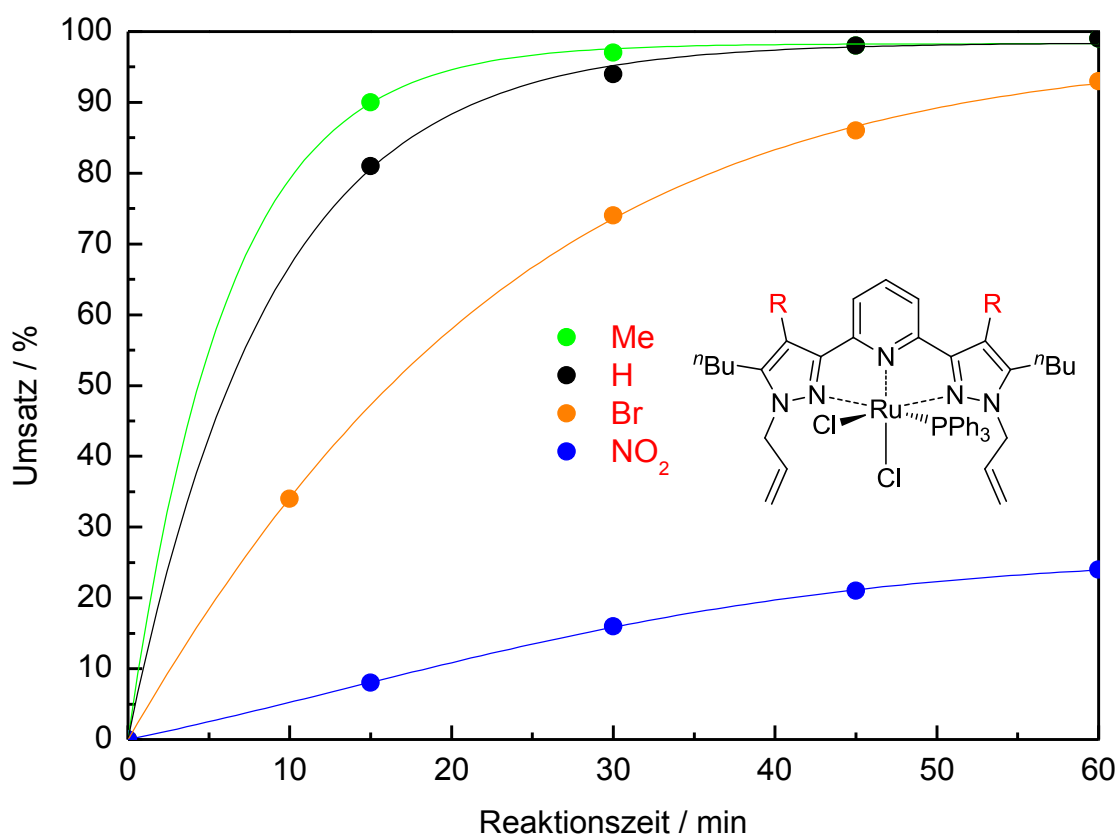
Die modifizierten Ruthenium(II)katalysatoren **7a-d** wurden nachfolgend auf ihre katalytische Aktivität in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol getestet. Durchgeführt wurden die Experimente hierzu unter identischen Reaktionsbedingungen gemäß dem in Kapitel 3.3.2 erarbeiteten und veröffentlichten Protokoll.^[332] Tabelle 3.9 und Abbildung 3.38 geben die Katalyseergebnisse bei Variation des Katalysators wieder. Bereits innerhalb sehr kurzer Zeitintervalle wird die enorme Auswirkung der Pyrazolsubstitution auf die Katalysatorleistung offensichtlich. Der zweifach methylierte Komplex **7b** erzielt mit 90% Umsatz nach 15 Minuten die besten Resultate, gefolgt von der unfunktionalisierten Verbindung **7a** mit 81%. **7c** und **7d** erreichen nach vergleichbarer Reaktionsdauer lediglich Produktausbeuten von 34% respektive 8%. Demzufolge verbessern elektronenschiebende Substituenten, beispielsweise Methylgruppen, in 4-Position der Pyrazolringe die katalytische Aktivität der eingesetzten Rutheniumkomplexe, wohingegen aus elektronenziehenden Funktionalisierungen etwa mit Bromo- oder Nitroeinheiten eine Abnahme der Leistungsfähigkeit hervorgeht. Hintergrund des unmittelbaren Einflusses der elektronischen Ligandenvariation auf die Katalysatoraktivität ist die Änderung der σ -Donor- und π -Akzeptorfähigkeiten des Bispyrazolylpyridins. Der positive induktive Effekt der Methylgruppe schiebt Elektronen in das Pyrazolrückgrat, steigert dessen σ -Donorstärke und erhöht somit die Elektronendichte am Metallzentrum. Einerseits könnte dies die Aktivierung des Katalysators respektive die Abspaltung des Phosphans beziehungsweise der Chloride erleichtern. Andererseits trägt die Verbesserung der Bindungseigenschaften möglicherweise zur Stabilisierung des Komplexes im Verlauf des Katalysezyklus bei. Stark elektronegative Substituenten reduzieren dagegen die Elektronendichte im Pyrazolring, verschlechtern die σ -Donoreigenschaften und beeinträchtigen dadurch die katalytische Umsetzung des Substrats.

Zur Quantifizierung der Katalysatoreffizienz von **7a-d** wurden die jeweiligen Umsatzfrequenzen TOF (engl. *turnover frequency*), welche die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes in Relation zur Katalysatorkonzentration angeben, ermittelt. Aus den Anfangssteigungen der Fits (s. Abbildung 3.38) und der eingesetzten Komplexstoffmenge wurden die katalytischen Aktivitäten der vier Rutheniumverbindungen berechnet. Die daraus resultierenden Werte erstrecken sich von 19 h^{-1} bis 609 h^{-1} (s. Tabelle 3.9). Dementsprechend differieren die Katalysatorleistungen des stärksten Elektronenschubs (Me) und -zugs (NO_2) circa um den Faktor 32.

Tabelle 3.9: Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol bei Variation des Rutheniumkatalysators.

Katalysator	Umsatz / % nach				TOF / h ⁻¹
	15 min	30 min	45 min	60 min	
7a	81	94	98	99	432
7b	90	97	98	99	609
7c	34*	74	86	93	157
7d	8	16	20	24	19

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), **7a-d** (1.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Ethanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 40 °C, N₂-flow; Ausbeutebestimmung per GC; *Probe nach 10 min entnommen.

**Abbildung 3.38:** Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon mit den funktionalisierten Ruthenium(II)katalysatoren **7a-d**.

Der Zusammenhang von Struktur und Reaktivität beziehungsweise Thermodynamik und Kinetik chemischer Verbindungen kann mit Hilfe der Hammett-Gleichung in quantitativer Art und Weise formuliert werden:^[346-348]

$$\log \frac{k_x}{k_H} = \rho \log \frac{K_x}{K_H} = \rho \sigma_x$$

Dabei stellen k_x und k_H die Geschwindigkeitskonstanten, K_x und K_H die Gleichgewichtskonstanten der Reaktion mit dem Substituent x und mit der Referenz H dar. Sowohl Reaktionsgeschwindigkeit als auch Gleichgewichtslage hängen vom Substituenten x ab. Die Reaktionskonstante ρ ist ein für jeden Reaktionstyp individueller Wert, der der Geradensteigung einer Auftragung von $\log \frac{k_x}{k_H}$ gegen $\log \frac{K_x}{K_H}$ entspricht. Demgemäß spiegelt ρ das Vorzeichen des Substituenteneinflusses und die Empfindlichkeit einer Reaktion gegenüber selbigem wider. Die Substituentenkonstante σ umfasst alle elektronischen Effekte eines Substituenten auf das Reaktionszentrum, besitzt für jeden Substituenten einen spezifischen Wert (H ist per Definition 0) und ist positionsabhängig für aromatische Systeme. Da σ von vielen Reaktionsparametern abhängig ist und für unterschiedliche Reaktionen variiert, werden in der Regel standardisierte, gemittelte Beträge verwendet. Die Hammett-Gleichung bietet die Möglichkeit, elektronische Substituenteneinflüsse auf die Reaktivität von Verbindungen zu quantifizieren. Zusätzlich erlaubt die Verknüpfung von Reaktionsgeschwindigkeit und Gleichgewichtslage die Berechnung kinetischer Daten (Aktivierungsbarrieren) aus thermodynamischen Daten (freie Bildungsenthalpien).

Eine Übersicht der gemessenen ^{31}P -NMR-Signale und der experimentell ermittelten Katalysatoraktivitäten von **7a-d** eröffnet Tabelle 3.10. Ferner sind die standardisierten σ_p -Parameter der jeweiligen Substituenten gegeben, welche näherungsweise zur Betrachtung des Effektes der eingeführten Gruppen in 4-Position der Pyrazolfünfringaromaten herangezogen wurden. Die grafische Auftragung der ^{31}P -NMR-Daten und TOF gegen diese σ_p -Werte legt nahe, dass eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung im untersuchten System besteht (s. Abbildung 3.39). Die Stärke und das Vorzeichen des elektronischen Substituenteneinflusses korrelieren mit der Signalverschiebung im ^{31}P -NMR und mit der katalytischen Aktivität der Komplexe.

Tabelle 3.10: Übersicht experimentell ermittelter ^{31}P -NMR-Signale und Katalysatoraktivitäten der Rutheniumkomplexe **7a-d** sowie Substituentenparameter der Hammett-Gleichung.

R	H	Me	Br	NO_2
^{31}P -NMR, δ / ppm	42.7	43.4	41.3	37.5
TOF / h^{-1}	432	609	157	19
$\sigma_p^{[349]}$	0	-0.17	0.23	0.78

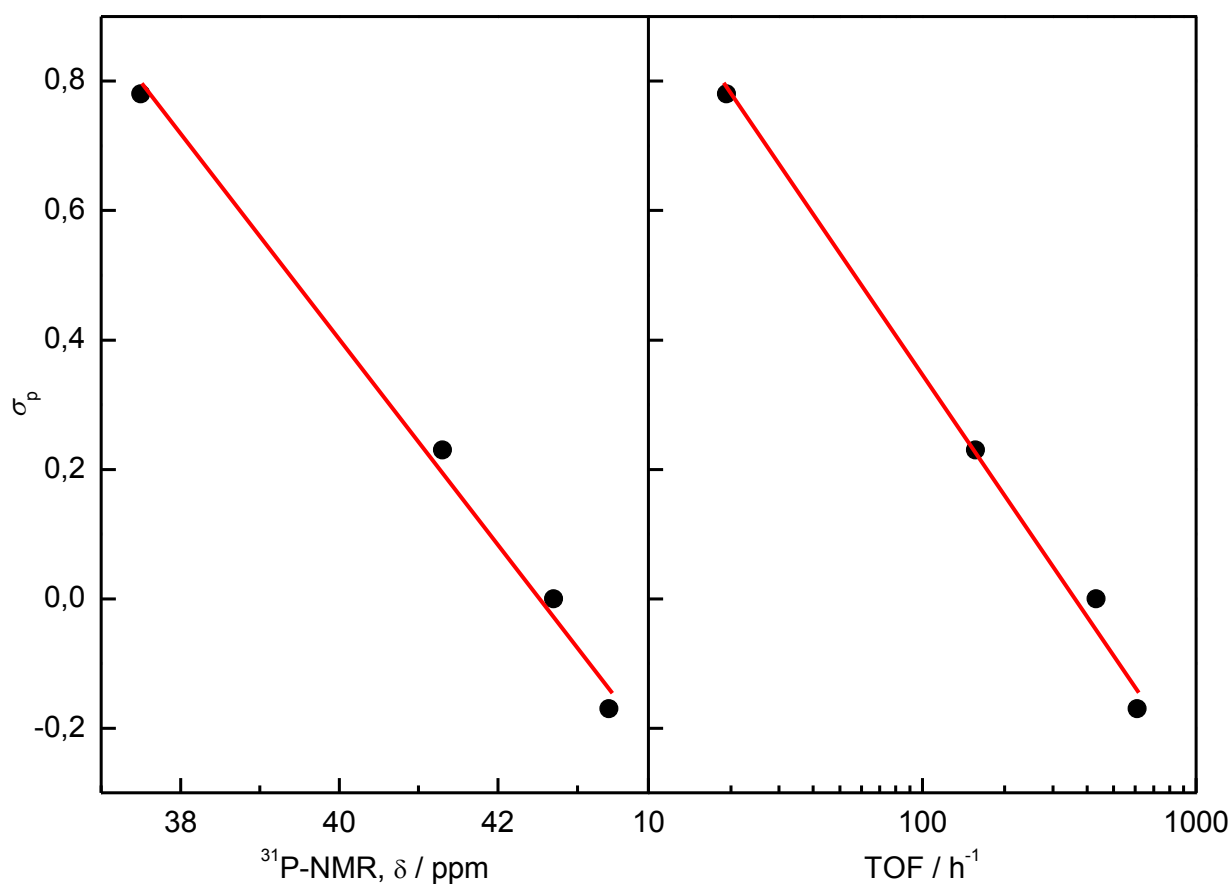


Abbildung 3.39: Korrelation der σ_p -Parameter der Hammett-Gleichung mit den experimentell erhaltenen ^{31}P -NMR-Signalen und Katalysatoraktivitäten von **7a-d**.

Die Bedeutung der Allylgruppen für die Katalysatorbildung und -leistung wurde durch Variation des *N*-Alkylierungsmittels erforscht. Per Reaktion von **2a** mit *n*-Propyliodid konnte das Bispyrazolpyridin **4** synthetisiert werden, welches zweifach propyl- statt propenylfunktionalisiert ist (s. Abbildung 3.32). Abbildung 3.40 vergleicht die Komplexierung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit **3a** und **4**.

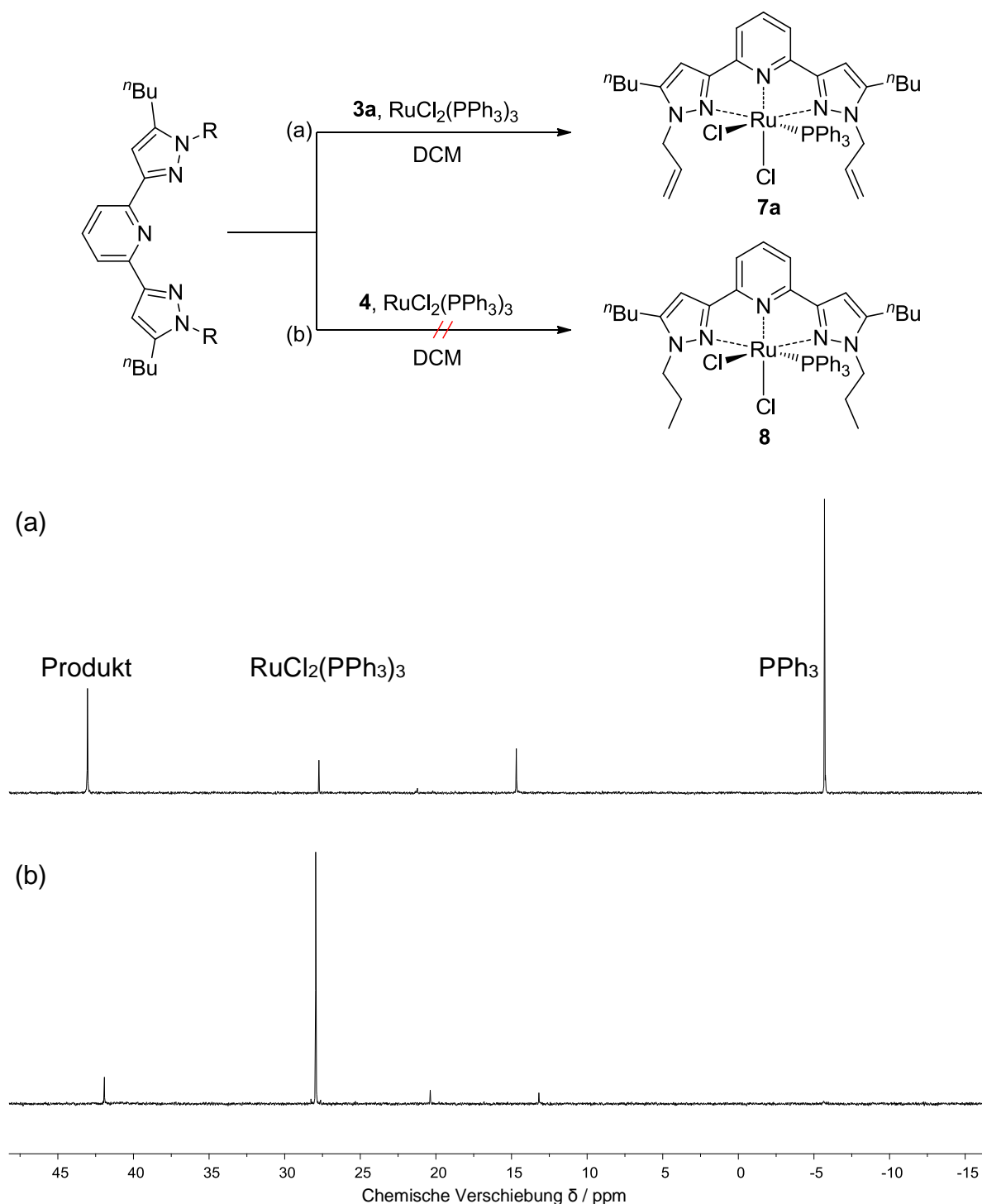


Abbildung 3.40: ^{31}P -NMR-Spektren der Umsetzung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ mit **3a** (a) nach 15 min (oben) und mit **4** (b) nach 4 h (unten).

Die Umsetzung von **3a** mit der Ruthenium(II)vorstufe lieferte in kurzer Zeit und nahezu quantitativer Ausbeute den Zielkomplex **7a**. Bereits nach 15 Minuten wurden im ^{31}P -NMR-Spektrum der Reaktionslösung signifikante Mengen Produkt und Triphenylphosphan detektiert. Im Gegensatz dazu konnte keine Reaktion des Bispyrazolylpyridins **4** mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ beobachtet werden, obwohl die (sterischen) Eigenschaften der Propylkette mit jenen der Allyleinheit vergleichbar sind. Selbst nach einer Reaktionsdauer von vier Stunden konnte im aufgenommenen ^{31}P -NMR-Spektrum kein unkoordiniertes Phosphan identifiziert werden. Eine Erklärung dieses stark abweichenden Verhaltens ist in Abbildung 3.41 skizziert.

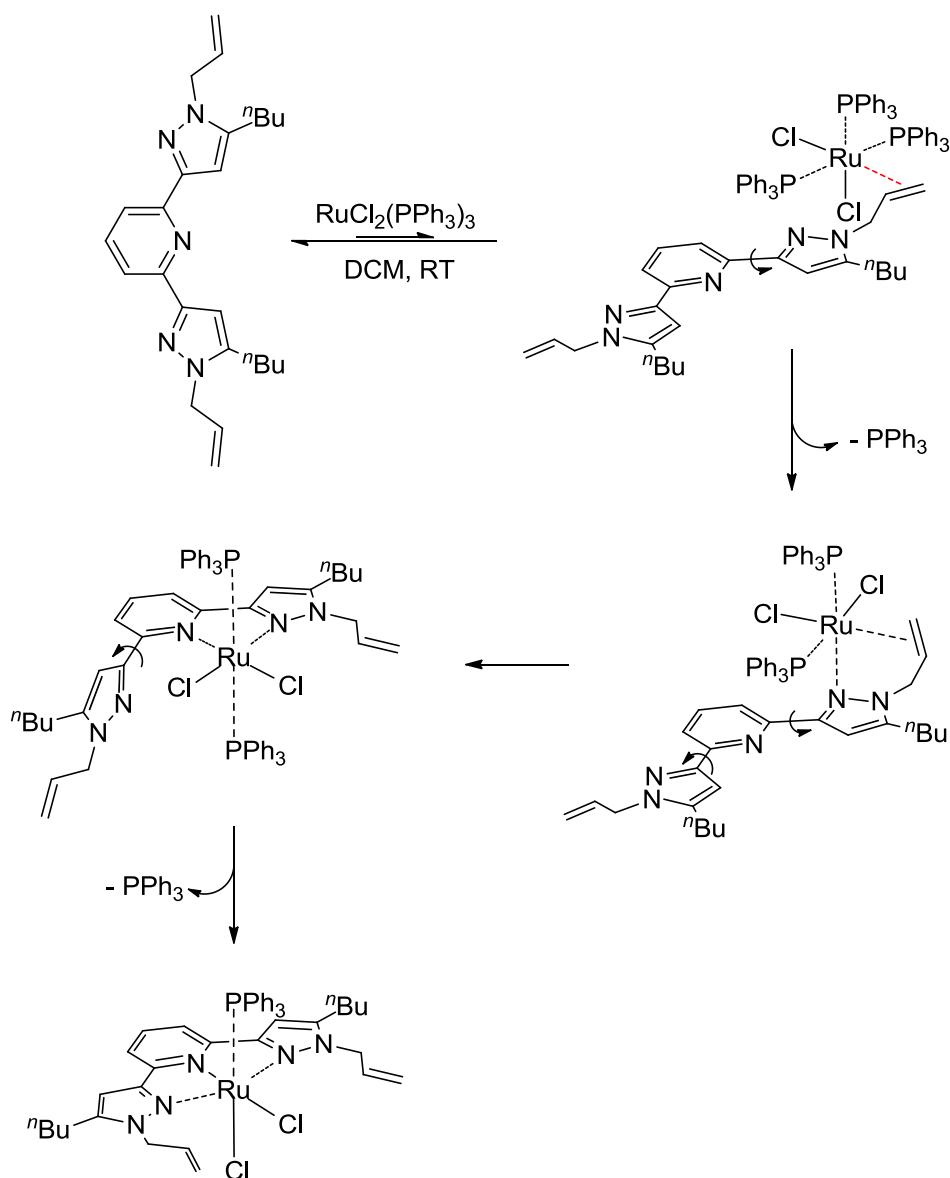


Abbildung 3.41: Komplexbildung per Koordination der Olefineinheit.

Bedingt durch die schwachen C-H···N-Wechselwirkungen (s. Abbildung 3.8) bevorzugen zweifach *N*-alkylierte 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine in Lösung eine *trans*-Anordnung der aromatischen Pyridin- und Pyrazolringe. Dadurch wird die Koordination der sterisch anspruchsvollen Rutheniumvorstufe an die Stickstoffatome des Pyrazols und Pyridins erheblich beeinträchtigt. Im Falle der allylfunktionalisierten Liganden kann stattdessen eine der Olefineinheiten eine erste Bindung zum 16 Valenzelektronenkomplex $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ ausbilden. Diese Vorkoordination ermöglicht die Komplexbildung infolge einer schrittweisen Dissoziation der voluminösen Triphenylphosphanliganden vom Ruthenium(II)zentrum und einer anschließenden Koordination der Stickstoffdonoratome. Abbildung 3.42 zeigt einen alternativen Zugang zu Verbindung **8**, bei dem zunächst der Ruthenium(III)komplex **6** dargestellt wird. Die Einführung des Metallzentrums in die *N,N,N*-Bindungstasche des tridentaten Bispyrazolylpyridins **4** gelingt dabei aufgrund der ungesättigten Koordinationsumgebung des RuCl_3 -Fragments. In Gegenwart von Triphenylphosphan wird **6** anschließend durch das literaturbekannte Reduktionsmittel Natriumamalgam^[248,350-352] zum Ruthenium(II)komplex **8** reduziert. Im Verlauf dieser Reduktion, die das Produkt in guten Ausbeuten liefert, ist eine charakteristische Farbänderung von grün nach rot wahrzunehmen. Folglich ist die gehinderte Komplexbildung und nicht chemische Instabilität die Ursache, weshalb der propylfunktionalisierte Komplex nicht über die etablierte Synthese mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ erhalten werden konnte.

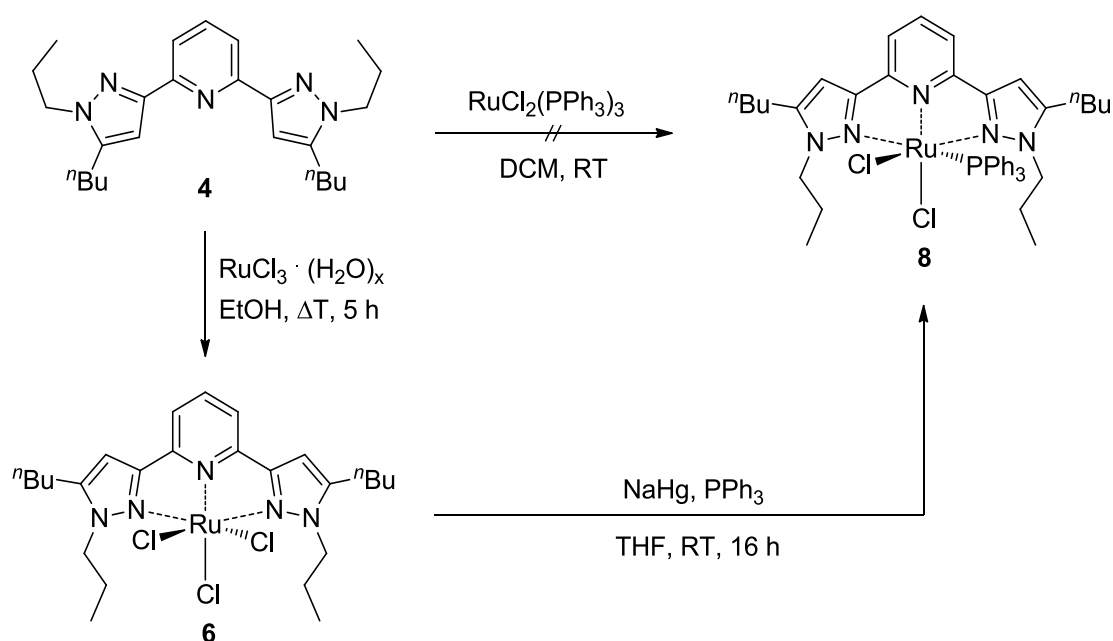


Abbildung 3.42: Alternative Syntheseroute für Verbindung **8**.

Das Protonen-NMR-Spektrum der propylfunktionalisierten Verbindung **8** weist im Vergleich zu jenem des allylierten Katalysators **7a** keine wesentlichen Veränderungen im Rückgrat des Liganden auf (s. Abbildung 3.43). Die aromatischen Signale sowohl des Bispyrazolylpyridins als auch des Triphenylphosphans der beiden Verbindungen stimmen hinsichtlich ihrer Multiplizität und ihrer chemischen Verschiebung überein. Dasselbe gilt auch für die *n*-Butylgruppen in 5-Position der Pyrazolringe. Aufgrund der zueinander *cis*-ständigen Chloride liegt eine Diastereotopizität der Methylenprotonen der Propylketten vor, was eine Aufspaltung in vier Signale komplexer Multiplizität ergibt.

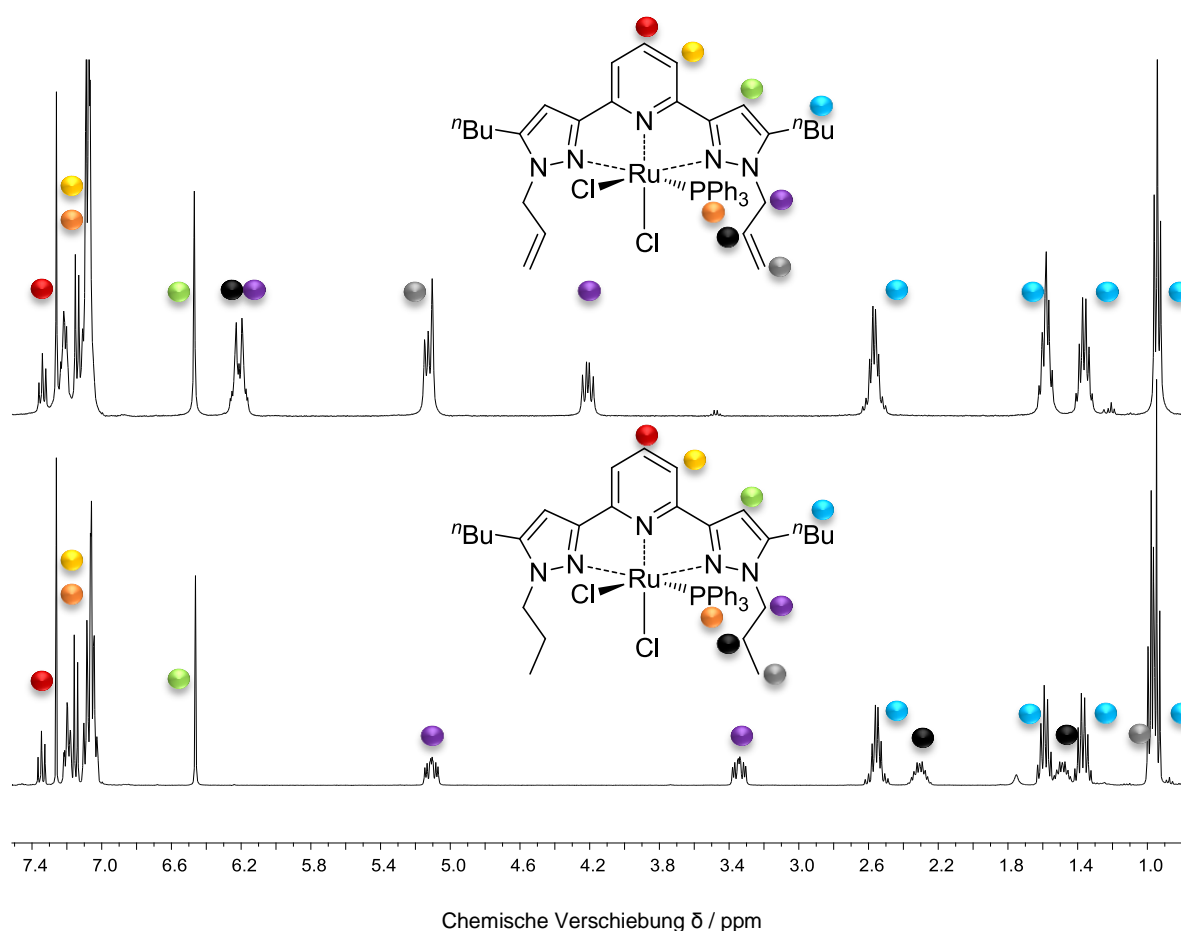
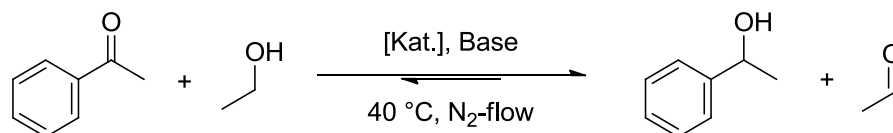


Abbildung 3.43: ¹H-NMR-Spektren (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) von **7a** und **8**.

Die Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol bei Einsatz der Katalysatoren **7a** und **8** sind in Tabelle 3.11 enthalten. Beide Ruthenium(II)komplexe setzten in den überprüften Zeitabständen vergleichbare Mengen des

Substrates um und erzielten ähnliche katalytische Aktivitäten. Demzufolge bietet die *N*-Allylfunktionalisierung der Bispyrazolylpyridinliganden einen immensen Vorteil bezüglich der Synthese der Katalysatoren, ist aber nicht relevant für deren Leistung.

Tabelle 3.11: Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol bei Einsatz der Rutheniumkatalysatoren **7a** und **8**.



Katalysator	Umsatz / % nach			
	15 min	30 min	45 min	60 min
7a	81	94	98	99
8	78	87	92	95

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), [Kat.] (1.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Ethanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 40 °C, N₂-flow; Ausbeutebestimmung per GC.

3.4.2 Ligandenaustauschreaktionen

Neben der Funktionalisierung des Bispyrazolylpyridins erfolgten auch Ligandenaustauschreaktionen zur Modifikation des Ruthenium(II)katalysators. Ausgehend von **7a** konnte eine Umhalogenierung per Finkelstein-Reaktion realisiert werden (s. Abbildung 3.44).^[353] Triebkraft der Substitution, die **9** und **10** in sehr guten Ausbeuten liefert, ist dabei die geringe Löslichkeit von Natriumchlorid im Lösungsmittel Aceton.

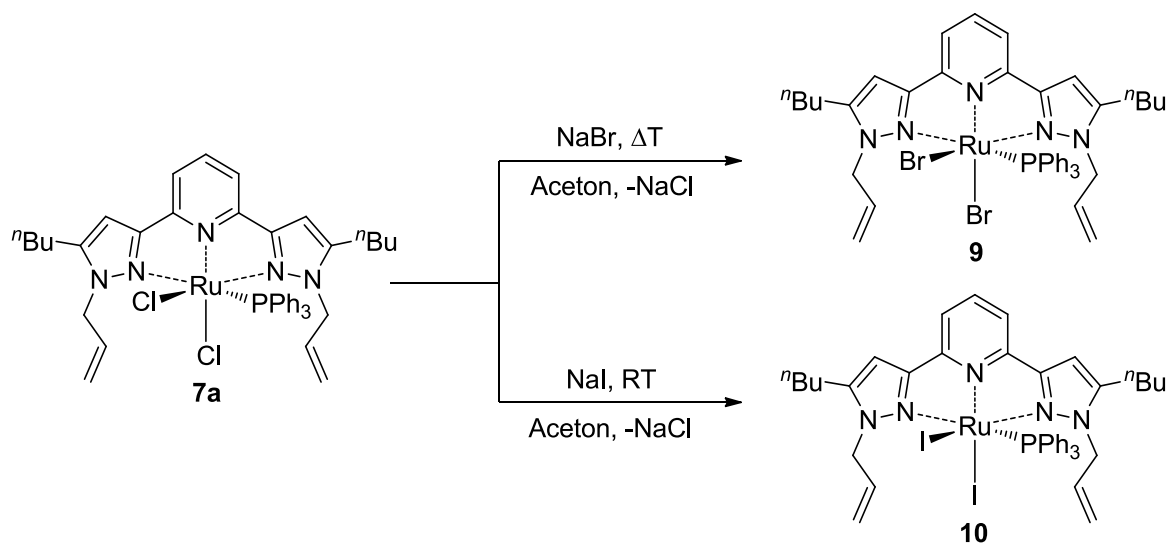


Abbildung 3.44: Synthese der Ruthenium(II)komplexe **9** und **10** per Halogenid-austausch.

Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine Chloroformlösung der Dibromidverbindung **9** respektive Diiodidverbindung **10** konnten röntgenstrukturaugliche Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse von **9** weist eine fehlgeordnete Pyrazoleinheit sowie stark fehlgeordnete aliphatische Seitenketten auf. Zur besseren Übersicht wurde in nachfolgender Darstellung der Festkörperstrukturen sowohl auf diese Fehlordnungen als auch auf Wasserstoffatome und ein Äquivalent Chloroform, welches zusammen mit **10** auskristallisierte, verzichtet (s. Abbildung 3.45). Verbindung **9** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe I2/a und Verbindung **10** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Beide Ruthenium(II)zentren sind verzerrt oktaedrisch vom tridentaten Liganden, dem Triphenylphosphan und den jeweiligen Halogeniden, die zueinander *cis*-ständig sind, umgeben. Hinsichtlich des

Bispyrazolylpyridins und des Phosphans entsprechen die vorliegenden Bindungslängen und -winkel den charakteristischen Werten bereits untersuchter Systeme (s. Tabelle 3.12). Starke Abweichungen gegenüber den Röntgenstrukturdaten von **7b** und **7c** sind lediglich in Form verlängerter Ru-Halogen-Abstände zu beobachten, welche sich jedoch im Bereich anderer Dibromido- und Diiodidoruthenium(II)komplexe befinden.^[354-358] Bedingt durch die Zunahme der Ionenradien steigen die Bindungslängen in der Reihe Ru-Cl, Ru-Br, Ru-I deutlich an.

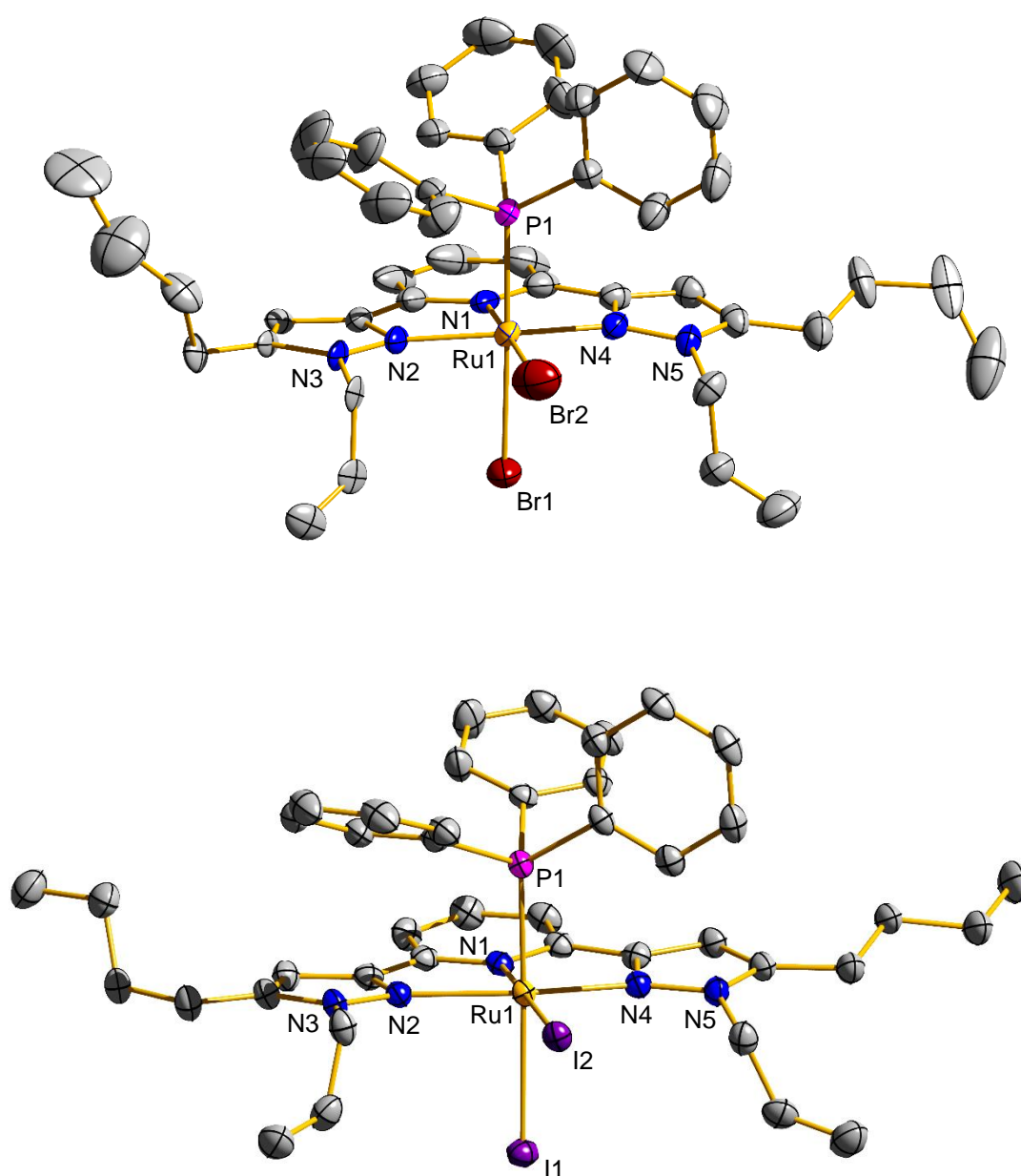


Abbildung 3.45: Molekülstrukturen von **9** (oben) und **10** (unten) im Festkörper.

Tabelle 3.12: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe **9** und **10**.

Bindungslängen / Å	9	10
Ru1-Br1/I1	2.5820(8)	2.7922(2)
Ru1-Br2/I2	2.534(1)	2.7914(2)
Ru1-P1	2.288(2)	2.2876(7)
Ru1-N1	1.985(6)	2.008(2)
Ru1-N2	2.187(16)	2.123(2)
Ru1-N4	2.091(5)	2.141(2)
Bindungswinkel / °	9	10
Br1/I1-Ru1-Br2/I2	88.93(3)	87.313(7)
Br1/I1-Ru1-P1	177.20(5)	175.74(2)
Br1/I1-Ru1-N1	88.81(15)	91.83(6)
Br1/I1-Ru1-N2	87.3(8)	88.60(6)
Br1/I1-Ru1-N4	87.63(14)	88.79(6)
Br2/I2-Ru1-P1	88.91(5)	89.10(2)
Br2/I2-Ru1-N1	177.70(15)	179.10(6)
Br2/I2-Ru1-N2	106.9(5)	103.41(6)
Br2/I2-Ru1-N4	102.26(14)	102.67(6)
P1-Ru1-N1	93.37(15)	91.77(6)
P1-Ru1-N2	91.6(8)	90.00(6)
P1-Ru1-N4	94.57(14)	94.24(6)
N1-Ru1-N2	73.4(6)	76.84(9)
N1-Ru1-N4	77.3(2)	77.02(9)
N2-Ru1-N4	150.3(6)	153.63(9)

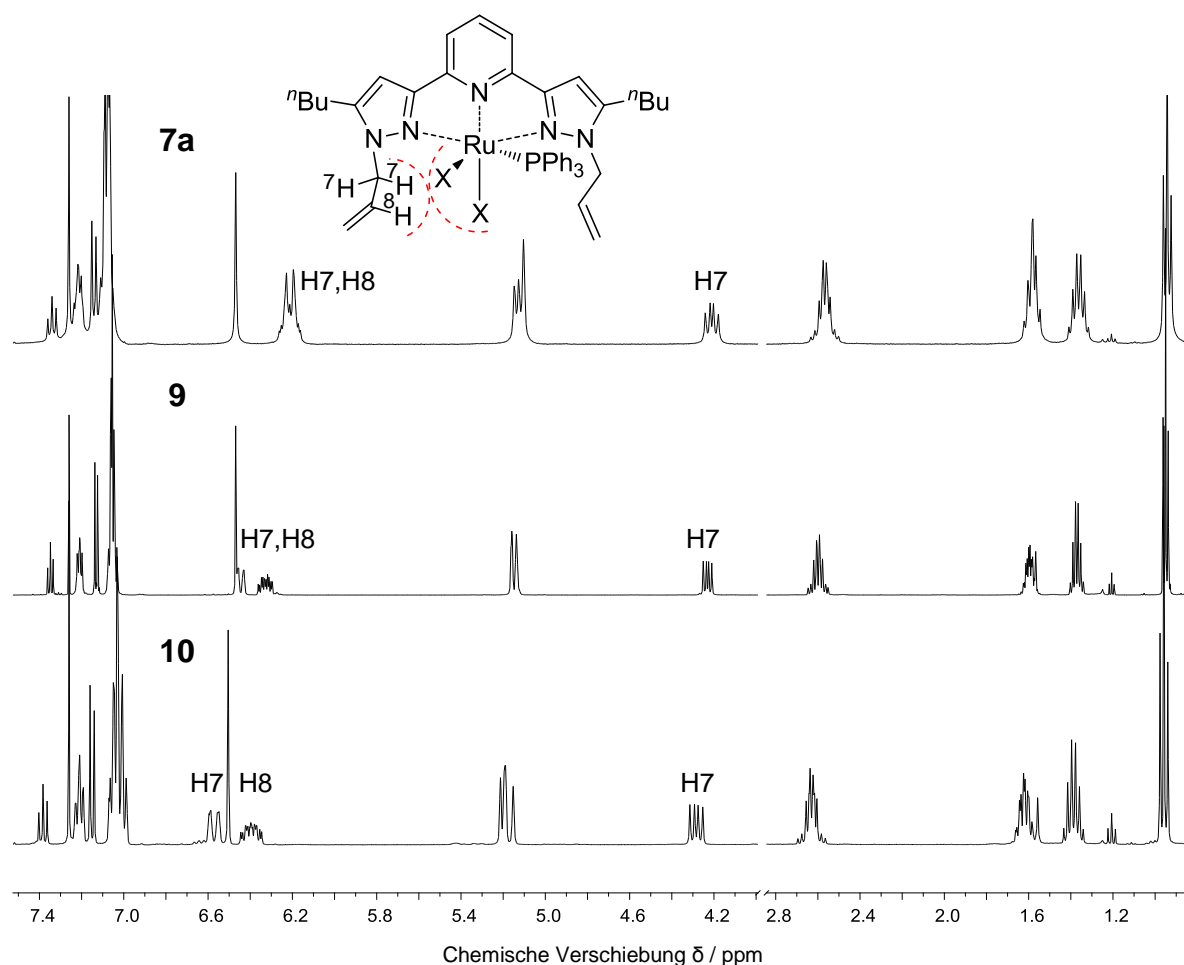
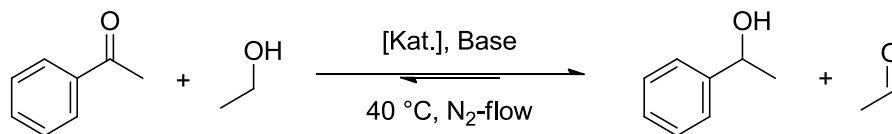


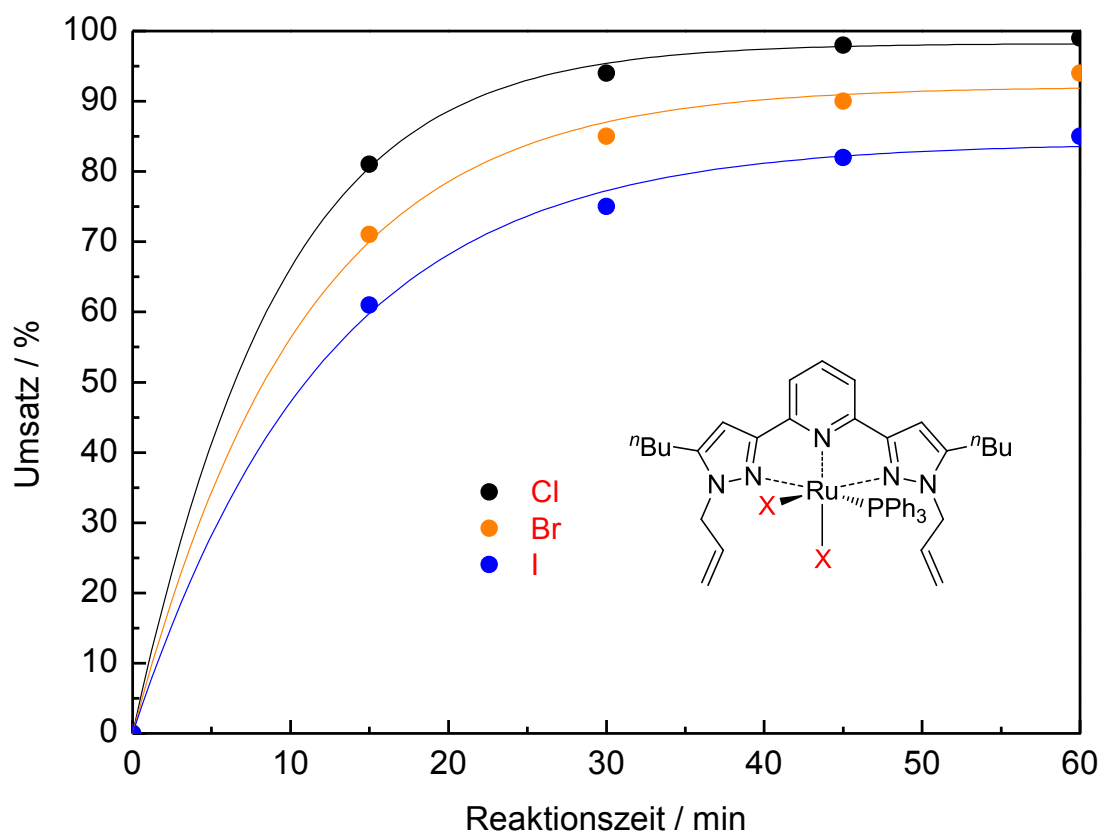
Abbildung 3.46: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **7a**, **9** und **10** (v. o. n. u.).

Die aufgenommenen ¹H-NMR-Spektren der Ruthenium(II)komplexe **7a**, **9** und **10** sind in Abbildung 3.46 aufgeführt. Verglichen mit **7a** sind die Signale der Dibromido- und Diiodidoverbindung insgesamt etwas zu tiefem Feld verschoben, wobei die Verschiebungsdifferenzen bei **10** stärker ausfallen als bei **9**. Insbesondere die Protonen H7 und H8 sind betroffen, da diese aufgrund der räumlichen Nähe mit den Halogeniden wechselwirken. Die Zunahme der Ionenradien von Chlorid über Bromid hin zu Iodid verringert die H-Halogen-Distanz und begünstigt diese Wechselwirkungen. Zusätzlich verfügen die Halogenide über unterschiedliche *trans*-Effekte und Donoreigenschaften, deren Auswirkungen sich auch in den katalytischen Untersuchungen abzeichnen (s. Abbildung 3.47). Die Ergebnisse von **9** und **10** sind dabei um circa 10% bzw. 20% schlechter als jene von **7a**. Vermutlich ist die Affinität des Rutheniums zum Iodid am stärksten ausgeprägt, weshalb die Halogenidabspaltung hier erschwert sein könnte. Gleichzeitig korrelieren die experimentell ermittelten Katalysatoraktivitäten linear mit den pK_b-Werten der entsprechenden Halogenide (s. Abbildung 3.48).

Tabelle 3.13: Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol nach Austausch der Halogenide.

Katalysator	Umsatz / % nach				TOF / h ⁻¹	pK _b
	15 min	30 min	45 min	60 min		
7a	81	94	98	99	432	20
9	71	85	90	94	331	22,9
10	61	75	82	85	266	24

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), [Kat.] (1.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Ethanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 40 °C, N₂-flow; Ausbeutebestimmung per GC.

**Abbildung 3.47:** Zeitabhängiger Umsatz an Acetophenon bei Einsatz der Rutheniumkatalysatoren **7a**, **9** und **10**.

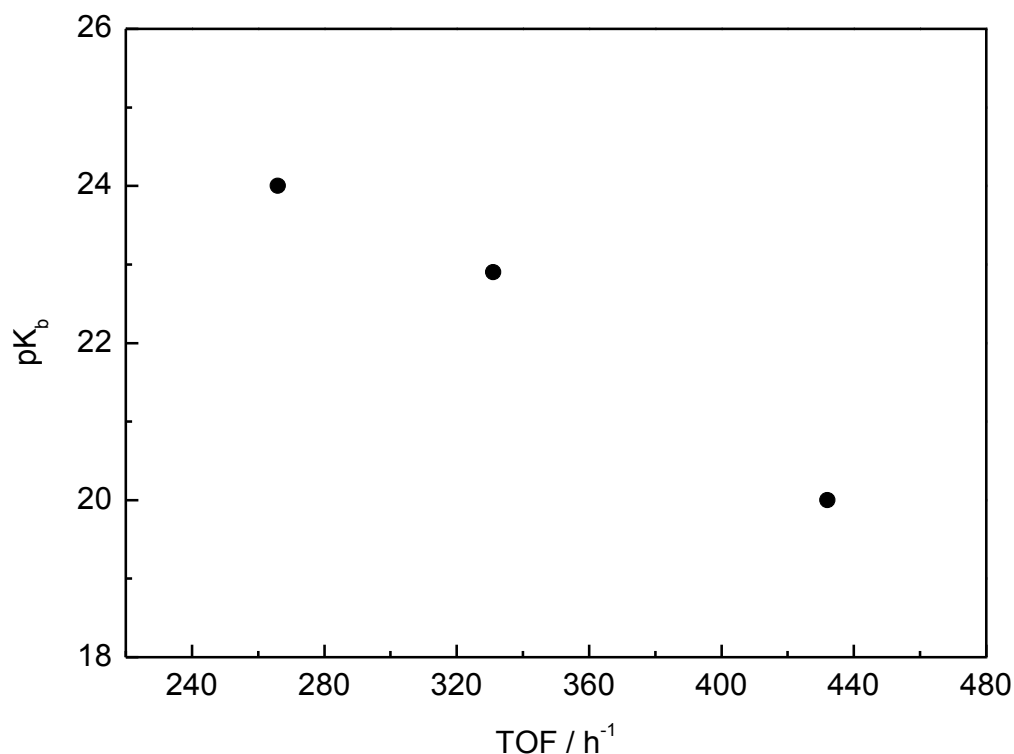
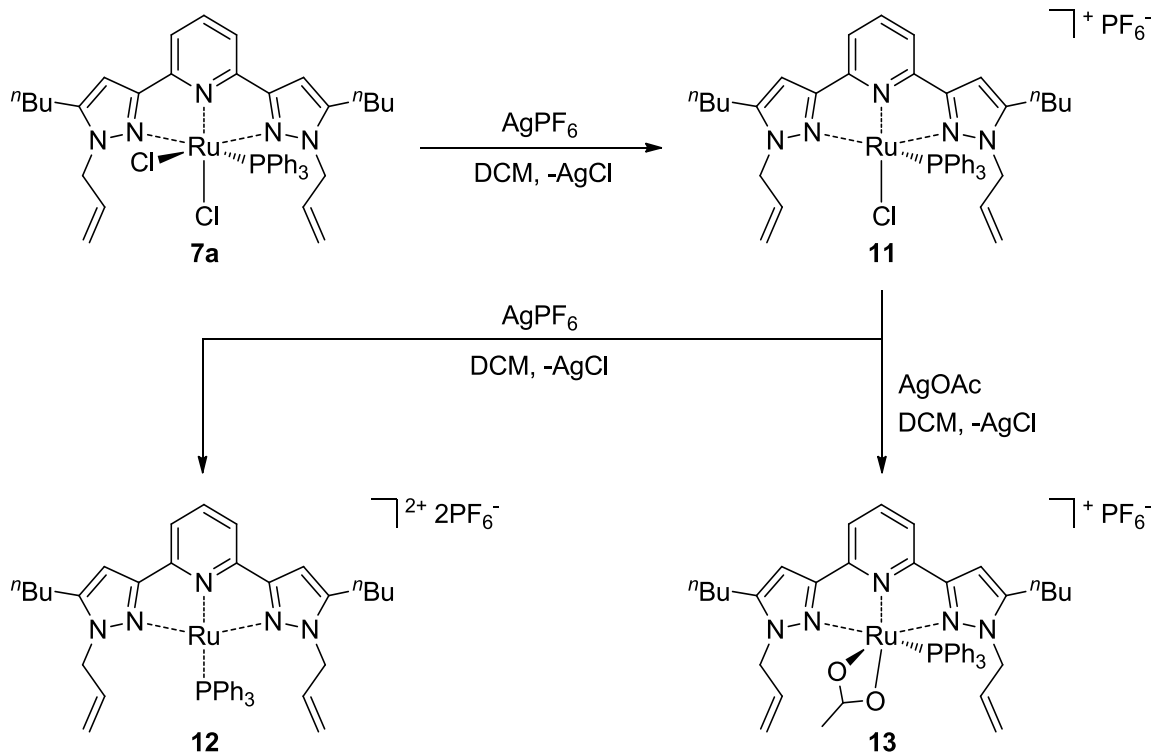
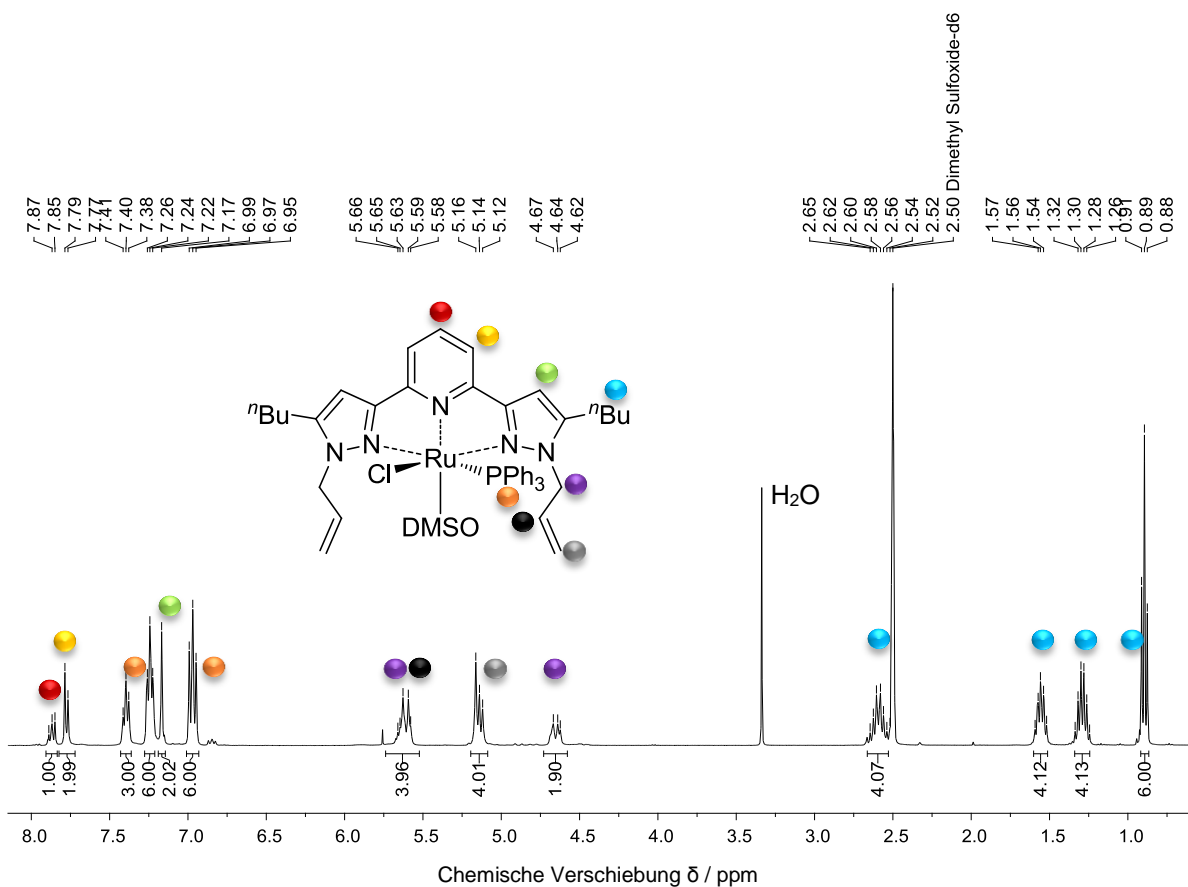


Abbildung 3.48: Korrelation von pK_b-Werten und TOF bei Halogenidaustausch.

Durch Zugabe von Silberhexafluorophosphat zu einer Lösung von **7a** in Dichlormethan konnte außerdem der kationische Ruthenium(II)komplex **11** dargestellt werden (s. Abbildung 3.49). Dabei gelingt der stöchiometrische Austausch des Chlorids gegen das schwach koordinierende Hexafluorophosphatanion aufgrund der geringen Löslichkeit von Silberchlorid in Dichlormethan. Das erneute Versetzen von **11** mit AgPF₆ beziehungsweise AgOAc ermöglichte auf die gleiche Art und Weise die Synthese von **12** und **13**. Die kationischen respektive dikationischen Komplexe **11-13** sind in guten bis sehr guten Ausbeuten zugänglich. Angesichts der ungünstigen Kristallisationseigenschaften der Verbindungen **11** und **12** war eine Röntgenstrukturanalyse und demzufolge eine Aufklärung der jeweiligen Festkörperstrukturen nicht möglich. Wahrscheinlich werden die beiden Ruthenium(II)zentren durch Koordination der Olefineinheiten stabilisiert. In Donorlösungsmitteln wie etwa Dimethylsulfoxid wird die Koordinationsumgebung hingegen von Lösungsmittelmolekülen gesättigt. So weist das Protonen-NMR-Spektrum von **11** (s. Abbildung 3.50) in DMSO-*d*₆ lediglich einen Signalsatz für den Bispyrazolylpyridinliganden auf. Bei Koordination einer Allylkette an das Übergangsmetall wäre die Symmetrie verringert, was eine Aufspaltung der folglich diastereotopen Gruppen bewirken würde.

Abbildung 3.49: Umsetzung von **7a** mit Silbersalzen zu **11**, **12** und **13**.Abbildung 3.50: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, DMSO-d_6 , 20 °C) von **11**.

Im Gegensatz zu **11** und **12** konnten von **13** zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, orangerote Einkristalle erhalten und untersucht werden. Der kationische Komplex kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Nachfolgend ist die Festkörperstruktur von **13** ohne das schwach koordinierende Hexafluorophosphatanion und ohne Wasserstoffatome dargestellt (s. Abbildung 3.51). Tabelle 3.14 listet ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse auf. Das Ruthenium(II)zentrum liegt in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung vor, die neben dem tridentaten N,N,N -Donor einen Triphenylphosphan- sowie einen Acetatliganden enthält. Sowohl das meridional gebundene Bispyrazolylpyridin als auch das Phosphan, welches *cis*-ständig zum Pyridinstickstoffatom N1 angeordnet ist, zeigen die charakteristischen Bindungslängen- und -winkel. Das Acetatanion koordiniert chelatisierend über beide Sauerstoffatome mit einem Ru-O-Abstand von etwa 2.16 Å beziehungsweise 2.18 Å und vervollständigt die Koordinationssphäre um das Übergangsmetall. Der aufgespannte O1-Ru1-O2 Bisswinkel zum η^2 -Liganden beträgt circa 60.36°, was mit den Literaturwerten vergleichbarer Rutheniumsysteme übereinstimmt.^[359-361]

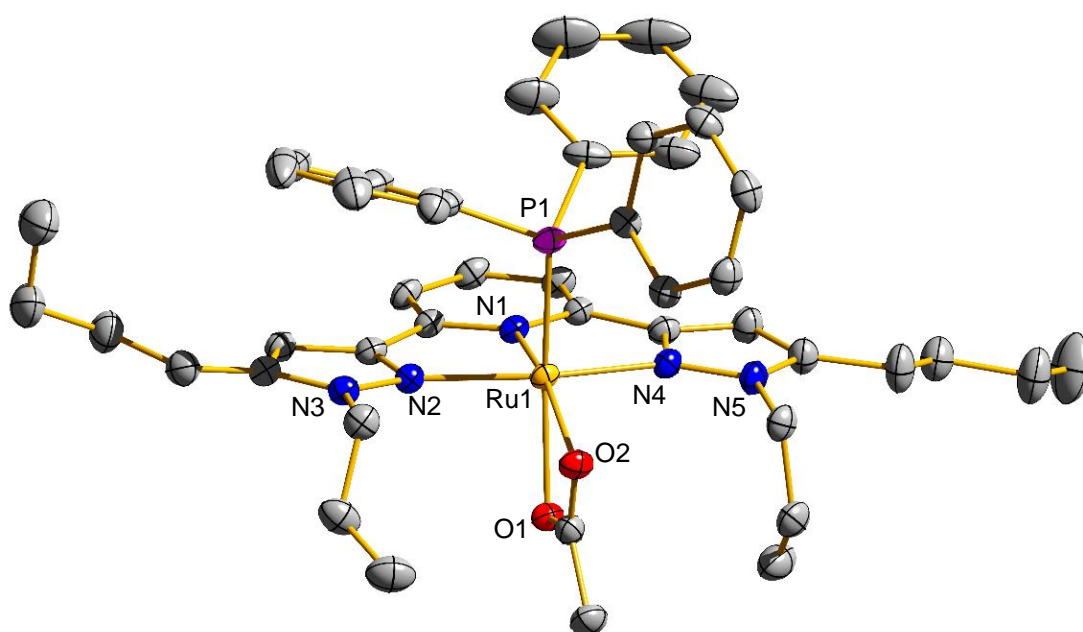
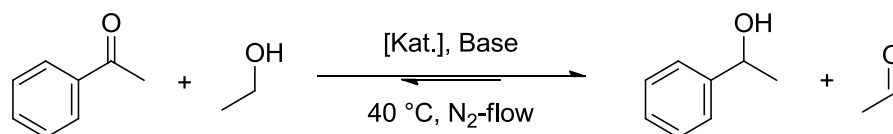


Abbildung 3.51: Festkörperstruktur von **13**.

Tabelle 3.14: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von **13**.

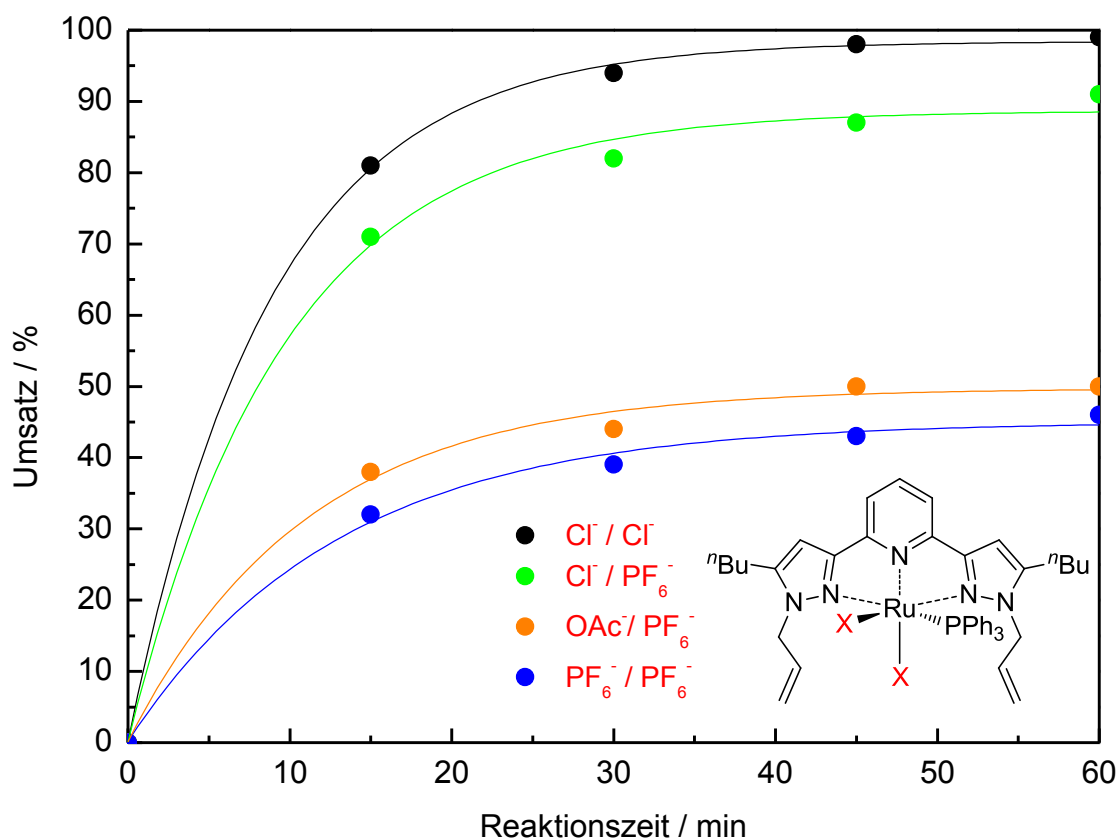
Bindungslängen / Å			
Ru1-O1	2.185(2)	Ru1-N1	1.990(2)
Ru1-O2	2.166(2)	Ru1-N2	2.094(2)
Ru1-P1	2.2702(6)	Ru1-N4	2.075(2)
Bindungswinkel / °			
O1-Ru1-O2	60.36(6)	N1-Ru1-N2	78.02(8)
O1-Ru1-P1	165.87(5)	N1-Ru1-N4	77.76(8)
O2-Ru1-P1	105.51(5)	N2-Ru1-N4	155.32(8)
N1-Ru1-P1	92.03(6)	N1-Ru1-O2	162.46(7)
N2-Ru1-P1	93.24(6)	N1-Ru1-O1	102.10(7)
N4-Ru1-P1	92.29(6)	N2-Ru1-O1	90.09(7)
N4-Ru1-O1	90.37(7)	N2-Ru1-O2	100.28(7)

Die Ruthenium(II)komplexe **11**, **12** und **13** wurden anschließend auf ihre katalytische Aktivität in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol getestet. Tabelle 3.15 und Abbildung 3.52 beinhalten die Ergebnisse der durchgeführten Experimente. Verglichen mit **7a** setzen die kationischen Katalysatoren innerhalb identischer Zeitintervalle geringere Mengen des Eduktes um. Bei Einsatz von **11** anstelle des Dichloridokomplexes nimmt die Produktausbeute nach 15 Minuten von 81% auf 71% ab. Wesentlich schlechtere Resultate wurden für die Verbindungen **12** und **13** mit 32% respektive 38% verzeichnet. Im weiteren Verlauf der Reaktionen kann hier außerdem eine deutliche Abnahme der Katalysatorleistung festgestellt werden, welche sich in nahezu stagnierenden Substratumsätzen äußert. Hintergrund dieser Beobachtungen kann zum einen die erschwerte Dissoziation des Phosphans vom kationischen Ruthenium(II)komplex sein. Zum anderen kann die Reduzierung der katalytischen Aktivität durch eine schnellere Desaktivierung beziehungsweise mangelnde Stabilität der (di-)kationischen Komplexe im Reaktionsverlauf erklärt werden.

Tabelle 3.15: Transferhydrierung von Acetophenon bei Einsatz der kationischen Ruthenium(II)komplexe **11-13**.

Katalysator	Umsatz / % nach			
	15 min	30 min	45 min	60 min
7a	81	94	98	99
11	71	82	87	91
12	32	39	43	46
13	38	44	50	50

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), [Kat.] (1.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Ethanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 40 °C, N₂-flow; Ausbeutebestimmung per GC.

**Abbildung 3.52:** Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol und den Rutheniumkatalysatoren **7a**, **11**, **12** und **13**.

Darüber hinaus wurde eine Variation von **7a** durch Substitution des Triphenylphosphans zunächst gegen andere Phosphane angestrebt. Prinzipiell könnte dies durch Zugabe des gewünschten *P*-Donors in großem Überschuss erreicht werden. Neben dem Verbrauch stark überstöchiometrischer Mengen des entsprechenden Zielliganden birgt diese Möglichkeit des Ligandenaustauschs jedoch das Risiko, ein Chlorid aus der Koordinationsumgebung des Rutheniums durch ein zweites Phosphan zu ersetzen, was die Ausbildung kationischer Komplexe zur Folge hätte. Ansonsten wäre die Synthese geeigneter Ruthenium(II)-Vorstufen eine zusätzliche, wenngleich wesentlich aufwendigere Alternative. Stattdessen wurde **3a** mit $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})]_2$ in Dichlormethan zu Verbindung **14** umgesetzt (s. Abbildung 3.53). Dieser Olefinkomplex, welcher in beinahe quantitativen Ausbeuten isoliert werden kann, bietet die Perspektive einer Funktionalisierung durch nachträgliche Ligandenzugabe. Die (vor-)koordinierende Funktion der Allylgruppen (s. Abbildung 3.41) ist zur Darstellung von **14** unabdingbar. Das propylfunktionalisierte Bispyrazolylpyridin **4** reagierte in keiner Weise mit der eingesetzten Rutheniumvorstufe.

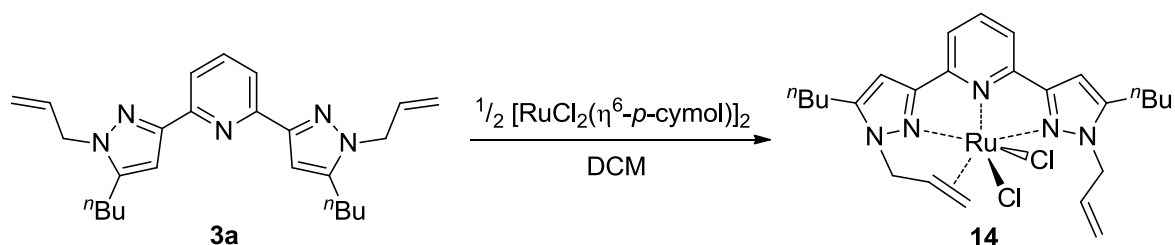


Abbildung 3.53: Schematische Synthese des Olefinkomplexes **14**.

Komplex **14** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Abbildung 3.54 illustriert die zugrundeliegende Festkörperstruktur ohne Wasserstoffatome, die eine fehlgeordnete Butylkette enthält. Das Ruthenium(II)-zentrum befindet sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung, in der die Chloride *trans*-ständig angeordnet sind und das Bispyrazolylpyridin als tetradentater Ligand fungiert. Neben den drei Stickstoffatomen koordiniert auch eine Olefineinheit *trans*-orientiert zum Pyridinring an das Übergangsmetall, was eine enorme Spannung und geometrische Anpassung des Systems erfordert. Die Bindungslängen und -winkel von **14** (s. Tabelle 3.16) verdeutlichen dies. Während sich die Ru-N1- und Ru-N2-Abstände verglichen

mit **7b** und **7c** um ungefähr 7 pm ausdehnen, ist die Ru-N4-Distanz um etwa 14 pm verkürzt. Ferner ist eine leichte Stauchung der N-Ru-N-Winkel festzustellen. Die N5-N4-Ru1- und N4-N5-C19-Bindungswinkel der alkenylkoordinierenden Seite sind im Gegensatz zum zweiten Pyrazolring um circa 14.2 ° und 8.7 ° verringert. Die Ru-C-Distanzen zum η^2 -Liganden betragen etwa 2.20 Å und 2.24 Å. Außerdem bewirkt die Koordination an das Metall der Gruppe 8 eine deutliche Verlängerung der C=C-Doppelbindung um circa 12 pm. Dies ist sowohl auf die σ -Hinbindung des Alkens, welche Elektronendichte der C-C-Bindung zur Verfügung stellt als auch auf die π -Rückbindung des Metalls in ein antibindendes Orbital des Olefins zurückzuführen.

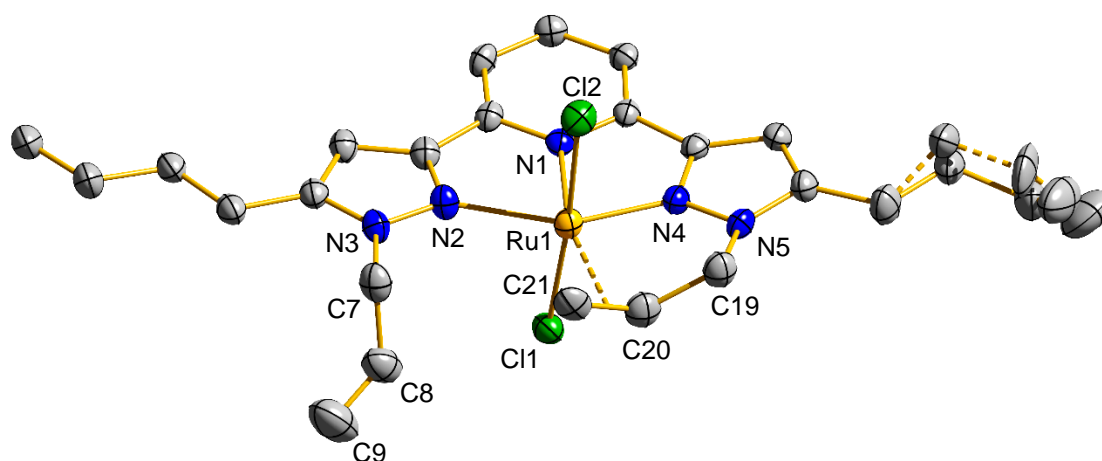


Abbildung 3.54: Molekülstruktur von **14** im Festkörper.

Tabelle 3.16: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von **14**.

Bindungslängen / Å					
Ru1-Cl1	2.3919(8)	C20-C21	1.415(5)	Ru1-N1	2.044(3)
Ru1-Cl2	2.4159(8)	Ru1-C20	2.205(3)	Ru1-N2	2.154(3)
C8-C9	1.292(7)	Ru1-C21	2.244(3)	Ru1-N4	1.953(3)
Bindungswinkel / °					
Cl1-Ru1-Cl2	176.00(3)	N1-Ru1-N2	76.08(10)	Cl2-Ru1-N1	90.74(7)
Cl1-Ru1-N1	88.61(7)	N1-Ru1-N4	75.26(10)	N5-N4-Ru1	126.3(2)
Cl1-Ru1-N2	89.94(7)	N2-Ru1-N4	151.2(1)	N2-N3-C7	119.7(3)
Cl1-Ru1-N4	86.32(8)	N3-N2-Ru1	140.5(2)	N4-N5-C19	111.0(2)

Vergleichbare Übergangsmetallfestkörperstrukturen wurden in der Vergangenheit nur selten beschrieben. In den Jahren 1986 und 2016 veröffentlichten Nelson *et al.* und Bussey *et al.* alkenylfunktionalisierte 2,6-Bis(iminoalkyl)pyridin- sowie BPMA-Liganden, deren Kupferkomplexe mitunter von drei Stickstoffatomen und einer 3-Butenylkette koordiniert wurden.^[362,363] Ferner publizierten Wallenhorst *et al.* 2008 asymmetrische 2,6-Bis(iminoalkyl)pyridine, die mit Alkenylseitenketten ausgestattet waren und mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ zu den korrespondierenden Dichloridoruthenium(II)komplexen umgesetzt wurden.^[364] Bei ausreichender Kettenlänge bildete hier neben dem *N,N,N*-Donor auch das Alken eine Bindung zum Ruthenium aus.

Die Koordination der Olefineinheit am Übergangsmetall spiegelt sich auch in den Lösungs-NMR-Daten der Verbindung wider. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **14** in deuteriertem Chloroform sind in den Abbildungen 3.55 und 3.56 aufgeführt. In beiden Spektren wurde ein doppelter Signalsatz für das Bispyrazolylpyridin detektiert, was auf die Minderung der Symmetrie zurückgeführt werden kann. Die Bindung zum Metallzentrum reduziert die Flexibilität sowie die Rotation der Allylkette und verursacht dadurch die Diastereotopizität der Protonen, was komplexe Signalmultiplizitäten zur Folge hat. Außerdem variieren die diastereomeren Gruppen bezüglich ihrer chemischen Verschiebung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum unterscheiden sich die Signale der Olefinkohlenstoffatome H8|H8a und H9|H9a bei Koordination an das Ruthenium(II)-kation um circa 40 ppm und 53 ppm.

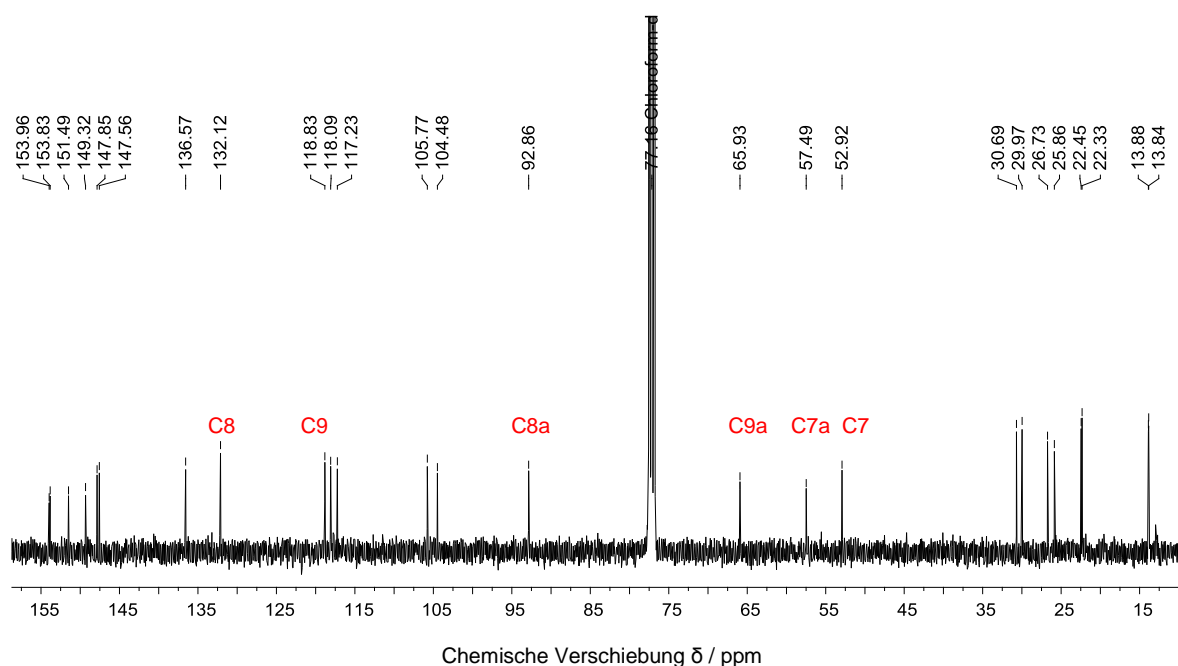


Abbildung 3.55: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von **14**.

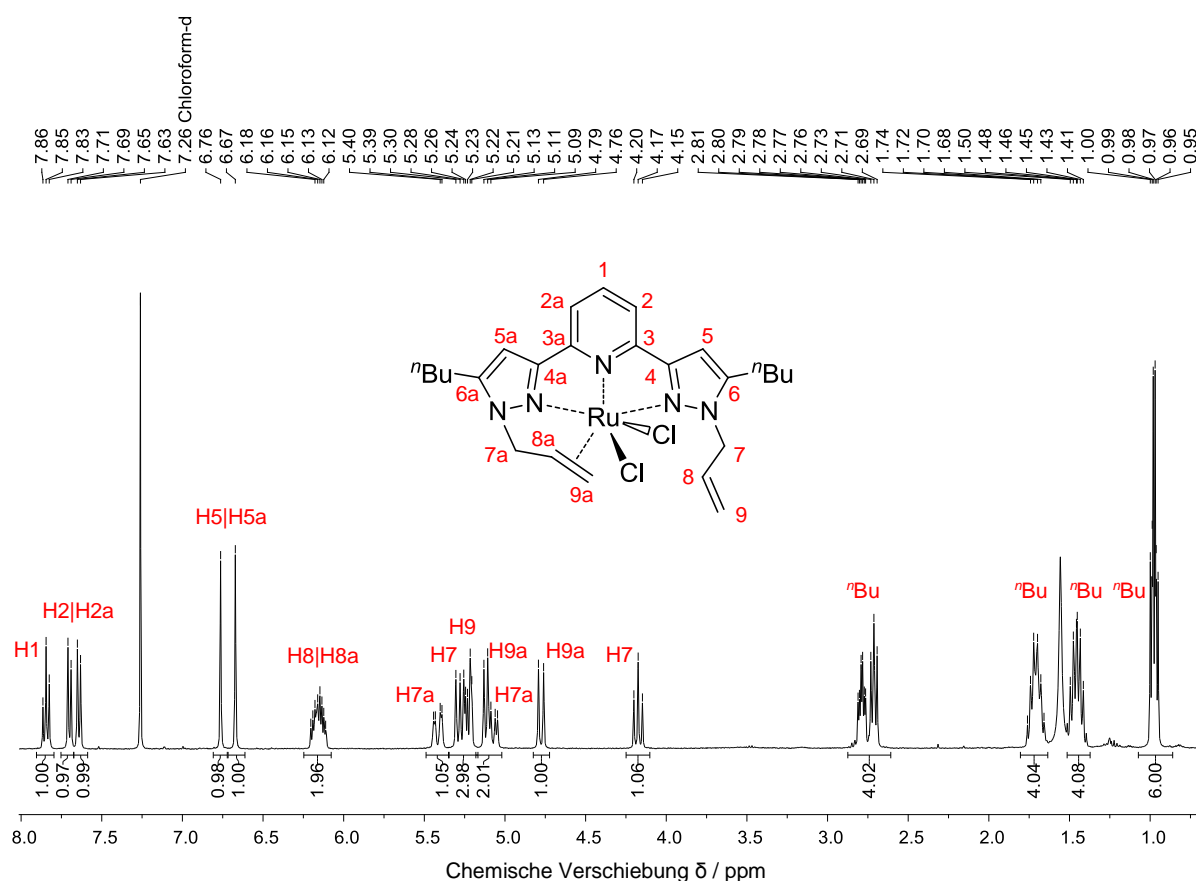


Abbildung 3.56: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von **14**.

Die luft- und feuchtigkeitsstabile Verbindung **14** eröffnet den Zugang zu einer Vielzahl funktionalisierter Komplexe. Aufgrund der starken (Ring-)Spannung bindet das Alken eher schwach und vor allem reversibel an das Metallzentrum. In Gegenwart geeigneter Liganden gelingt dadurch bereits bei Raumtemperatur die Darstellung der entsprechenden Rutheniumkomplexe (s. Abbildung 3.57). Demgemäß konnten mit **15-23** verschiedene Phosphane, Phosphite sowie weitere Donoren koordiniert werden.

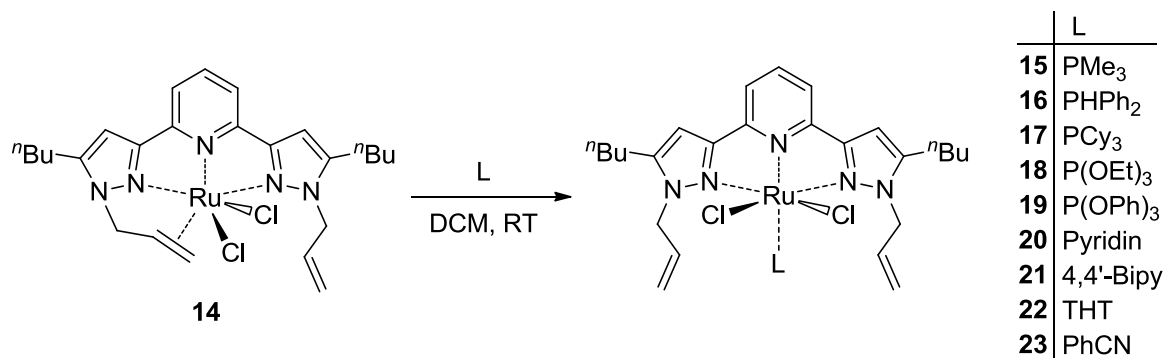


Abbildung 3.57: Synthese der Komplexe **15-23** durch Ligandenvariation.

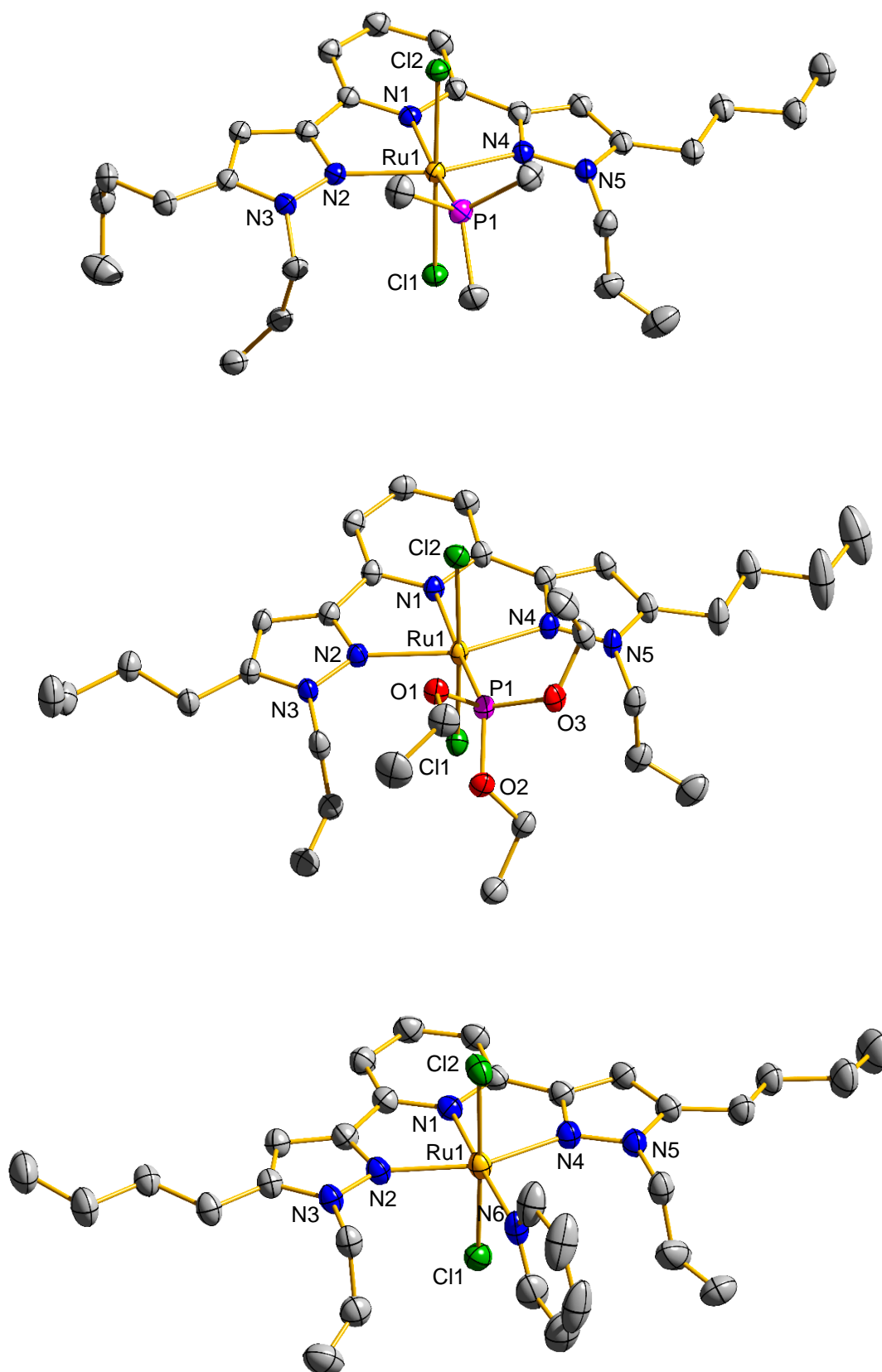


Abbildung 3.58: Molekülstrukturen von **15**, **18** und **20** im Festkörper.

Tabelle 3.17: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter der Komplexe **15**, **18** und **20**.

Bindungslängen / Å	15	18	20
Ru1-Cl1	2.4154(6)	2.4247(8)	2.4194(5)
Ru1-Cl2	2.4232(6)	2.4070(8)	2.4177(5)
Ru1-P1/N6	2.3200(6)	2.2557(8)	2.1671(16)
Ru1-N1	2.043(2)	2.065(3)	1.9829(15)
Ru1-N2	2.095(2)	2.111(3)	2.0787(15)
Ru1-N4	2.096(2)	2.121(3)	2.0831(15)
Bindungswinkel / °	15	18	20
Cl1-Ru1-Cl2	178.62(2)	173.85(3)	176.376(17)
Cl1-Ru1-P1/N6	96.10(2)	98.99(3)	91.27(5)
Cl1-Ru1-N1	97.99(6)	91.33(8)	88.35(5)
Cl1-Ru1-N2	89.20(6)	87.47(8)	89.49(4)
Cl1-Ru1-N4	88.21(6)	87.67(8)	89.77(4)
Cl2-Ru1-P1/N6	82.62(2)	87.13(3)	92.33(5)
Cl2-Ru1-N1	83.30(6)	82.54(8)	88.06(5)
Cl2-Ru1-N2	91.57(6)	90.48(8)	90.25(4)
Cl2-Ru1-N4	91.65(6)	91.42(8)	88.98(4)
P1/N6-Ru1-N1	165.73(6)	169.61(8)	178.02(6)
P1/N6-Ru1-N2	101.50(6)	103.17(7)	99.87(6)
P1/N6-Ru1-N4	106.53(6)	105.01(7)	104.46(6)
N1-Ru1-N2	76.53(8)	75.91(10)	78.18(6)
N1-Ru1-N4	76.21(8)	76.46(10)	77.49(6)
N2-Ru1-N4	151.96(8)	151.81(10)	155.68(6)

Per Diffusion von Diethylether in Dichlormethanlösungen der Komplexe **15-23** konnten diese aufgereinigt werden. Die Verbindungen **15**, **18** und **20** lieferten dabei röntgenstrukturtaugliche Einkristalle. **15** und **20** kristallisierten in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei **20** eine fehlgeordnete Allylkette aufweist. Dagegen

kristallisierte **18** zusammen mit einem Äquivalent Dichlormethan, welches Wasserstoffbrücken zu einem Chlor- und einem Sauerstoffatom ausbildet, in der triklinen Raumgruppe P-1. Abbildung 3.58 und Tabelle 3.17 führen die erhaltenen Molekülstrukturen im Festkörper ohne Fehlordnung und ohne Wasserstoffatome sowie Auszüge der zugehörigen Röntgenstrukturparameter auf. Die Ruthenium(II)zentren der Komplexe sind jeweils verzerrt oktaedrisch von **3a**, zwei Chloriden und dem eingesetzten Liganden umgeben. Letzterer koordiniert dabei in *trans*-Position zu N1. Der Ru-L-Abstand der *P*-Donoren ist um etwa 6 pm bis 8 pm länger als der des Pyridins. Zudem verläuft der Ligandenaustausch unter Beibehalt der *trans*-Stellung beider Chloride. Durch die Dissoziation der Olefineinheit vom Metall verliert das System die aufgebaute geometrische Spannung, was anhand der symmetrischen Bindungsdaten des Bispyrazolylpyridins ersichtlich wird. Die Koordination der *N,N,N*-Bindungstasche zeigt wieder die charakteristisch verkürzte Ru-N1-Distanz.

Des Weiteren kann der erfolgreiche Ligandenaustausch eindeutig mit Hilfe der NMR-Spektroskopie belegt werden. Abbildung 3.59 bietet einen Überblick über Ausschnitte der Protonen-NMR-Spektren von **16**, **18**, **20**, **22** und **23**.

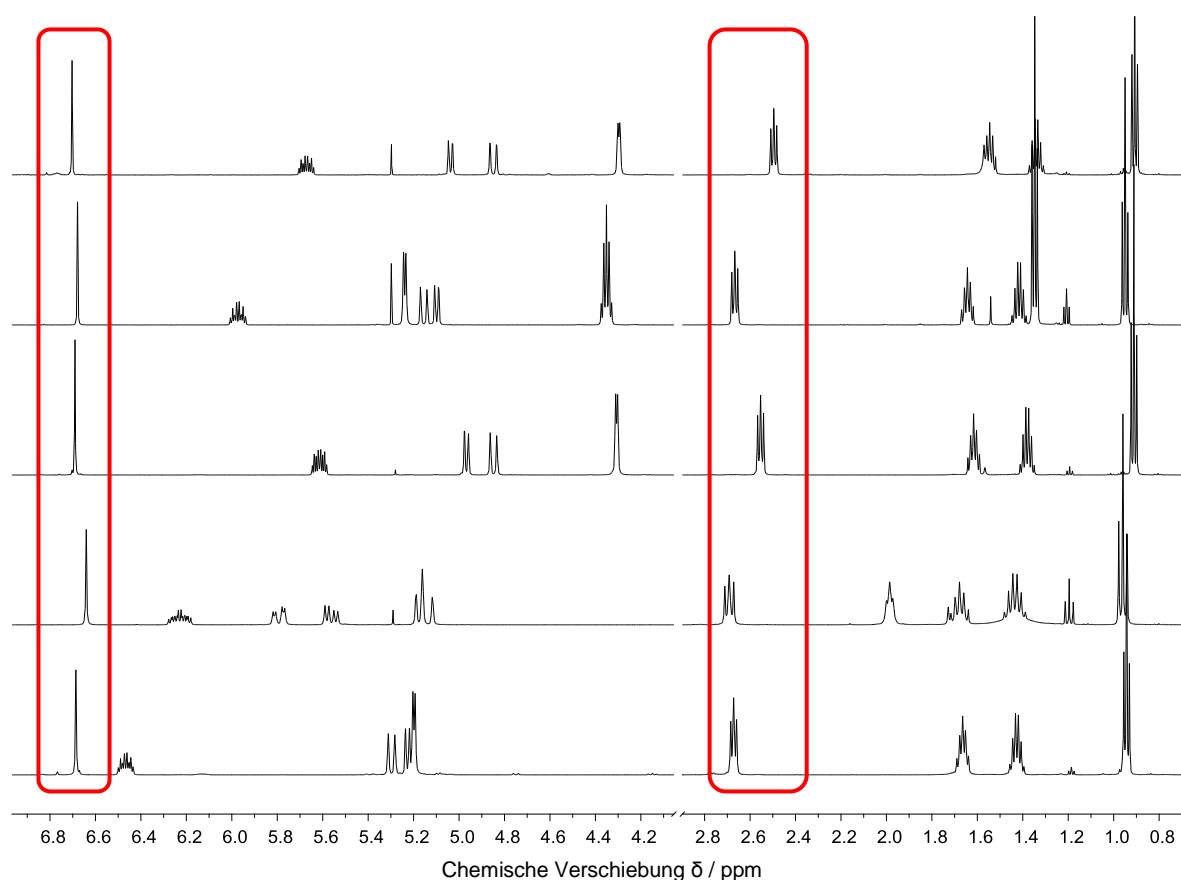


Abbildung 3.59: Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren von **16**, **18**, **20**, **22** und **23**.

In den Festkörperstrukturen von **15**, **18** und **20** koordinieren die hinzugefügten Liganden jeweils *trans*-ständig zum Pyridinfragment des tridentaten *N,N,N*-Donors. Die aufgenommenen NMR-Spektren von **15-23** bestätigen diese Ligandenanordnung rund um das Übergangsmetall. So wurde für **3a** lediglich ein Signalsatz detektiert, was eine Dissoziation des Alkens voraussetzt. Gleichzeitig spalten die Methylenprotonen der Butylketten, die unmittelbar an den Pyrazolringen gebunden sind, zu einem Triplet auf, was eine Erhöhung der Symmetrie und somit eine *trans*-Positionierung der Chloride erfordert. Bei *cis*-Stellung der Halogenide würden hier diastereotope Protonen vorliegen, die eine komplexere Signalmultiplizität erzeugen würden.

Während die Umsetzung der Olefinverbindung mit sterisch wenig anspruchsvollen Liganden auf einfache Art und Weise die Synthese der korrespondierenden Rutheniumkomplexe gestattet, konnte keine Reaktion von **14** mit Triphenylphosphan gemäß obigem Schema festgestellt werden. Die Koordination des voluminösen PPh_3 ist aus sterischen Gründen nur *cis*-ständig zum Pyridinring möglich und erfordert folglich eine *cis*-Stellung der Chloride. In diesem Zusammenhang führte Prof. Dr. W. Thiel DFT-Rechnungen zur *cis-trans*-Isomerisierung an einem Modellkomplex durch.

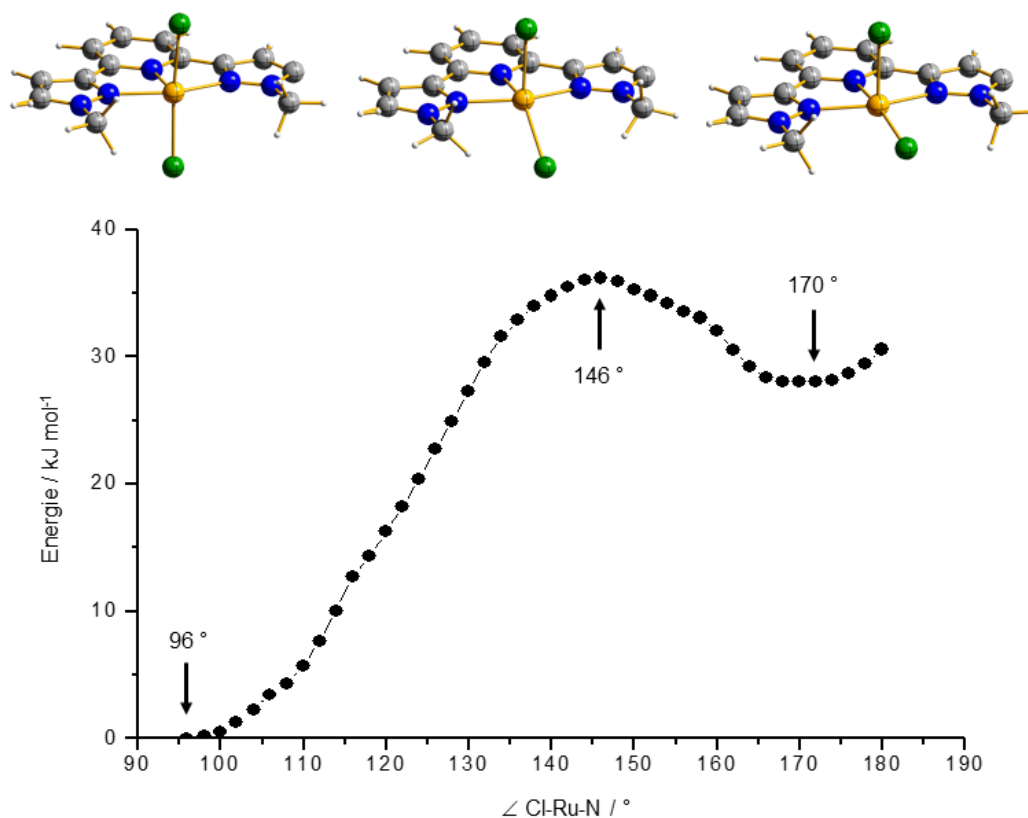


Abbildung 3.60: Berechneter Energieverlauf der *cis-trans*-Isomerisierung.

Abbildung 3.60 veranschaulicht den berechneten Energieverlauf für die *cis-trans*-Isomerisierung der Chloride eines methyloxyfunktionalisierten Bispyrazolylpyridinrutheniumkomplexes. Hierbei wurde der aufgespannte Cl-Ru-Pyridinstickstoffatomwinkel ausgehend von der *trans*-Anordnung der Chloride schrittweise vergrößert. Die damit einhergehende Verringerung des Cl-Ru-Cl-Winkels führt zum sukzessiven Ansteigen des Energieniveaus, bis ein Cl-Ru-N-Winkel von 146 ° erreicht ist. Dieser stellt ein lokales Maximum dar und repräsentiert somit einen Übergangszustand. Die Spreizung des Cl-Ru-N-Winkels bis auf 170 ° führt danach wieder zum Absinken der Energie in ein lokales Minimum, welches der *cis*-Stellung der Chloride entspricht. Wird der Cl-Cl-Abstand anschließend weiter reduziert, kann eine erneute Zunahme der berechneten Energie beobachtet werden. Insgesamt ist die *trans*-Koordination der Halogenide energetisch günstiger als die *cis*-Stellung. Der zum Überschreiten des Übergangszustandes benötigte Energiebetrag ist allerdings nicht allzu hoch.

Infolgedessen wurde das Lösungsmittel Dichlormethan gegen Ethanol ersetzt, PPh₃ zugegeben und die Reaktionstemperatur auf 78 °C erhöht (s. Abbildung 3.61). Durch den zusätzlichen Energieeintrag gelang die Darstellung von **7a** in sehr guten Ausbeuten. Darüber hinaus wurden auch *para*-substituierte Triphenylphosphanderivate zur Komplexsynthese von **24-26** eingesetzt. Tris(*ortho*-tolyl)phosphan konnte angesichts des vergrößerten sterischen Anspruches nicht als Ligand an die Olefinverbindung **14** assoziiert werden.

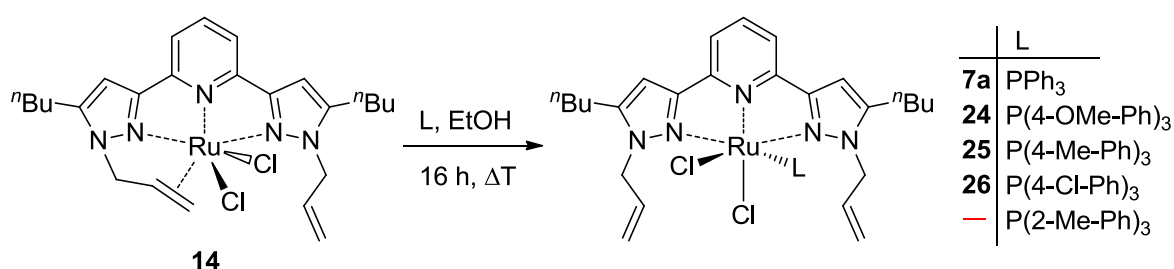


Abbildung 3.61: Umsetzung von Komplex **14** zu **7a** und zu **24-26**.

Die ¹H-NMR-Spektren der Ruthenium(II)komplexe **7a** und **24-26** attestieren die erfolgreiche Koordination der Triphenylphosphane. Überdies wird die erforderliche *cis*-Ständigkeit der Chloride aus den Signalen der diastereotopen Methylenprotonen zweifellos ersichtlich. Im Gegensatz zur Funktionalisierung des *N,N,N*-Donors liegt keine lineare Korrelation der σ_p -Parameter und ³¹P-NMR-Signale vor.

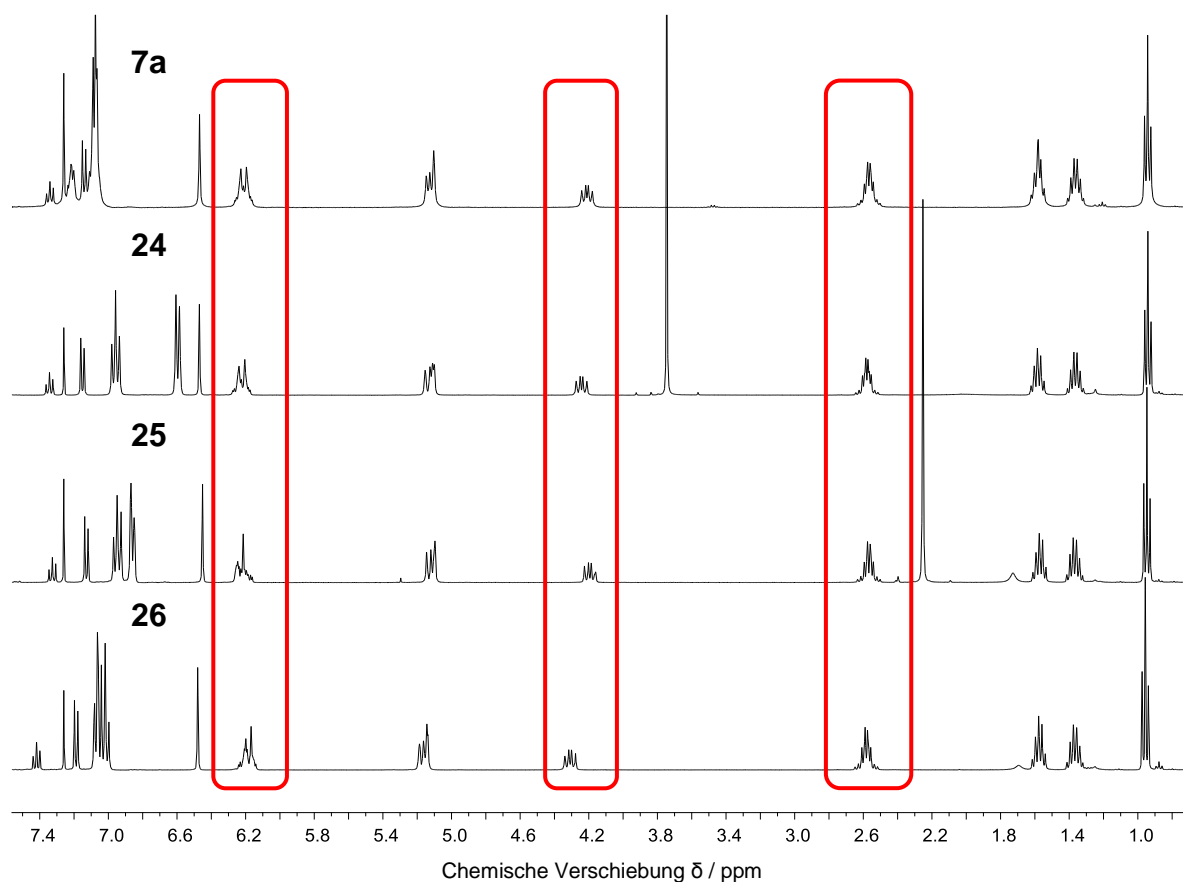


Abbildung 3.62: ^1H -NMR-Spektren der Komplexe **7a** und **24-26**.

Das Eindiffundieren von Diethylether in Chloroformlösungen von **24-26** ermöglichte die Aufreinigung der Komplexe auf einfache Art und Weise. **25** lieferte dabei röntgenstrukturtaugliche Einkristalle. Der Tris(*para*-tolyl)phosphanrutheniumkomplex kristallisierte zusammen mit drei Äquivalenten Chloroform in der triklinen Raumgruppe P-1. Außerdem kristallisierte in Gegenwart überstöchiometrischer Mengen des Phosphans der kationische Komplex **25'** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c aus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind nachfolgend weder Wasserstoffatome noch kokristallisierte Lösungsmittelmoleküle und Gegenionen der Festkörperstrukturen abgebildet (s. Abbildung 3.63). Beide Rutheniumzentren werden jeweils verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die meridional gebundenen Bispyrazolylpyridine weisen die charakteristischen Bindungslängen und -winkel sowie fehlgeordnete Butylketten auf. Während die Koordinationsumgebung von **25** zwei zueinander *cis*-positionierte Chloride und ein zum Pyridinstickstoffatom *cis*-ständiges Triphenylphosphan enthält, wurde bei **25'** ein Halogenid gegen einen zweiten Phosphanliganden ausgetauscht, wobei eine *trans*-Anordnung der voluminösen *P*-Donoren erfolgt. Der verbleibende

trans zum Pyridinring koordinierte Chloridoligand komplettiert die Oktaedergeometrie von **25'**. Infolge der Bindung eines zweiten geometrisch raumerfüllenden Phosphans erhöht sich der sterische Druck innerhalb der Koordinationssphäre. Zudem sind die Ru-P-Abstände von **25'** um etwa 10 pm und 13 pm gegenüber **25** verlängert.

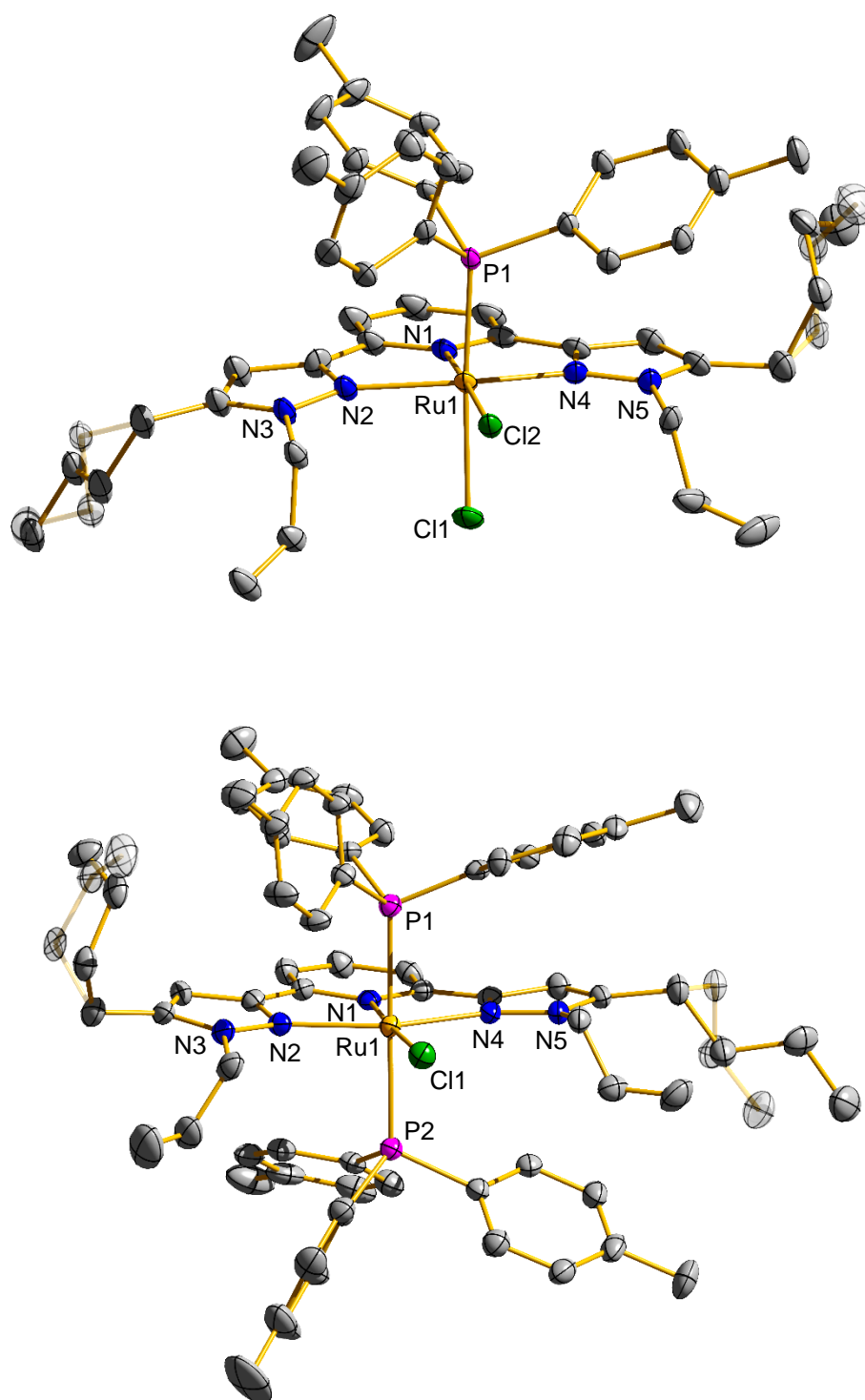


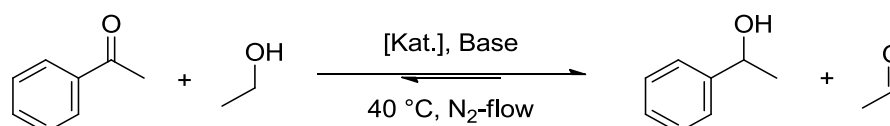
Abbildung 3.63: Molekülstrukturen von **25** und **25'** im Festkörper.

Tabelle 3.18: Ausgewählte Röntgenstrukturparameter von **25** und **25'**.

Bindungslängen / Å	25	25'
Ru1-Cl1	2.4718(7)	2.4525(11)
Ru1-Cl2/P2	2.4583(6)	2.4171(11)
Ru1-P1	2.2852(7)	2.3858(11)
Ru1-N1	1.997(2)	1.994(3)
Ru1-N2	2.099(2)	2.116(3)
Ru1-N4	2.109(2)	2.101(3)
Bindungswinkel / °	25	25'
Cl1-Ru1-Cl2/P2	87.30(2)	89.98(4)
Cl1-Ru1-P1	175.82(2)	88.79(4)
Cl1-Ru1-N1	91.13(6)	176.81(9)
Cl1-Ru1-N2	87.48(6)	105.62(9)
Cl1-Ru1-N4	87.55(6)	99.54(10)
Cl2/P2-Ru1-P1	89.50(2)	178.72(4)
Cl2/P2-Ru1-N1	178.26(6)	91.14(9)
Cl2/P2-Ru1-N2	103.41(6)	91.35(9)
Cl2/P2-Ru1-N4	101.60(6)	91.10(9)
P1-Ru1-N1	92.10(6)	90.07(9)
P1-Ru1-N2	90.63(6)	89.31(9)
P1-Ru1-N4	95.74(6)	88.76(9)
N1-Ru1-N2	77.24(8)	77.35(13)
N1-Ru1-N4	77.58(8)	77.45(13)
N2-Ru1-N4	154.22(9)	154.72(13)

Die dargestellten Ruthenium(II)komplexe **14-26** wurden ebenfalls auf ihr katalytisches Potential in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol getestet. Sowohl die Olefinverbindung **14** als auch **15-23** waren vollkommen inaktiv. Das ausschlaggebende Kriterium hierfür muss die *trans*-Ständigkeit der Chloride in den Komplexen sein. Scheinbar erfordert die katalytische Umsetzung des Substrates eine *cis*-Anordnung der Halogenide wie etwa bei **7a**. Dabei ist die Dissoziation des Phosphans der erste Schritt zum Eintritt in den Katalysezyklus. Bedingt durch die sehr hohe Lösungsmittelkonzentration könnte der darauf folgende Angriff des Alkohols am Rutheniumzentrum schneller verlaufen als die energetisch begünstigte *cis-trans*-Isomerisierung über den berechneten Übergangszustand. Interessanterweise führt eine Funktionalisierung des Phosphans sowohl mit elektronenschiebenden als auch mit -ziehenden Substituenten zu einer Minderung der katalytischen Aktivität. Verglichen mit **7a** erzielten **24-26** deutlich schlechtere Ergebnisse. Zum einen könnte hier die Dissoziation des Phosphans erschwert sein. Zum anderen scheinen die eingeführten Gruppen die Katalysatordesaktivierung zu begünstigen.

Tabelle 3.19: Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol und den Rutheniumkatalysatoren **7a** und **14-26**.



Katalysator	Umsatz / % nach			
	15 min	30 min	45 min	60 min
14	0	0	0	0
15-23	0	0	0	0
7a	81	94	98	99
24	47	71	81	87
25	52	62	68	71
26	12	21	28	33

Reaktionsbedingungen: Acetophenon (1 mmol), [Kat.] (1.5 mol-%), KOH (7.5 mol-%) in Ethanol (10 mL), Tetradecan als interner Standard (100 μ L), 40 °C, N₂-flow; Ausbeutebestimmung per GC.

3.4.3 Rekapitulation des Kapitels

Kapitel 3.4 umfasst die systematische Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des eingesetzten Katalysators. Zunächst erfolgte eine selektive Funktionalisierung des tridentaten *N,N,N*-Donors (s. Abbildung 3.64). Die Einführung elektronenschiebender und –ziehender Substituenten in 4-Position der Pyrazolringe beeinflusst die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Bispyrazolylpyridins und wirkt sich dadurch unmittelbar auf die katalytische Aktivität der korrespondierenden Komplexe aus. Mit zunehmender Elektronendichte und σ -Donorstärke geht eine kontinuierliche Verbesserung der Katalysatorleistung einher. Neben dem Rückgrat des Liganden wurde auch das *N*-Alkylierungsmittels variiert. Durch Substitution der Alkyleinheiten gegen *n*-Propylketten konnte gezeigt werden, dass die Alkenylfunktionalisierung insbesondere zur „Vorkoordination“ und zur Darstellung der Rutheniumkomplexe, nicht aber für deren katalytische Aktivität, relevant ist.

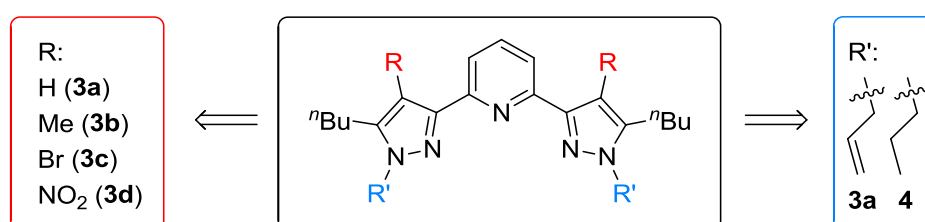


Abbildung 3.64: Funktionalisierung des Liganden.

Zusätzlich wurden verschiedene Ligandenaustauschreaktionen vollzogen. So konnten die beiden Chloride im Zuge einer Finkelstein-Reaktion gegen Bromide beziehungsweise Iodide substituiert werden. Außerdem ergab die Umsetzung von **7a** mit Silbersalzen die entsprechenden kationischen Rutheniumkomplexe. Die erreichten katalytischen Umsätze des Modellsubstrats Acetophenon waren nach Austausch der Halogenide jedoch wesentlich schlechter.

Des Weiteren wurde eine Substitution des Triphenylphosphans realisiert. Per Reaktion von **3a** mit der Ruthenium(II)-Vorstufe $[\text{RuCl}_2(\eta^6\text{-}p\text{-cymol})]_2$ konnte der Olefinkomplex **14** synthetisiert werden. Hierbei sind die koordinierenden Eigen-

schaften der Allylseitenketten von essentieller Bedeutung. Durch Zugabe geeigneter Liganden zu einer Dichlormethanolösung von **14** wurden verschiedene Donoren an das Übergangsmetallzentrum koordiniert. Im Gegensatz zu **7a** sind die beiden Chloride der Komplexe **14-23** zueinander *trans*-ständig angeordnet. Beim Einsatz von **14-23** in der Transferhydrierung von Acetophenon konnte keinerlei katalytische Aktivität festgestellt werden, was vermutlich auf die Positionierung der Halogenide zurückzuführen ist. Die Einführung eines voluminösen Triphenylphosphanliganden in *trans*-Stellung zum Pyridinstickstoffatom war aus sterischen Gründen nicht möglich. Durch die Erhöhung der Temperatur gelang allerdings die *cis-trans*-Isomerisierung der Chloride und infolgedessen die Darstellung der triphenylphosphanfunktionalisierten Komplexe **24-26**. Gegenüber **7a** wurde für letztere aber eine deutliche Abnahme der katalytischen Aktivität beobachtet.

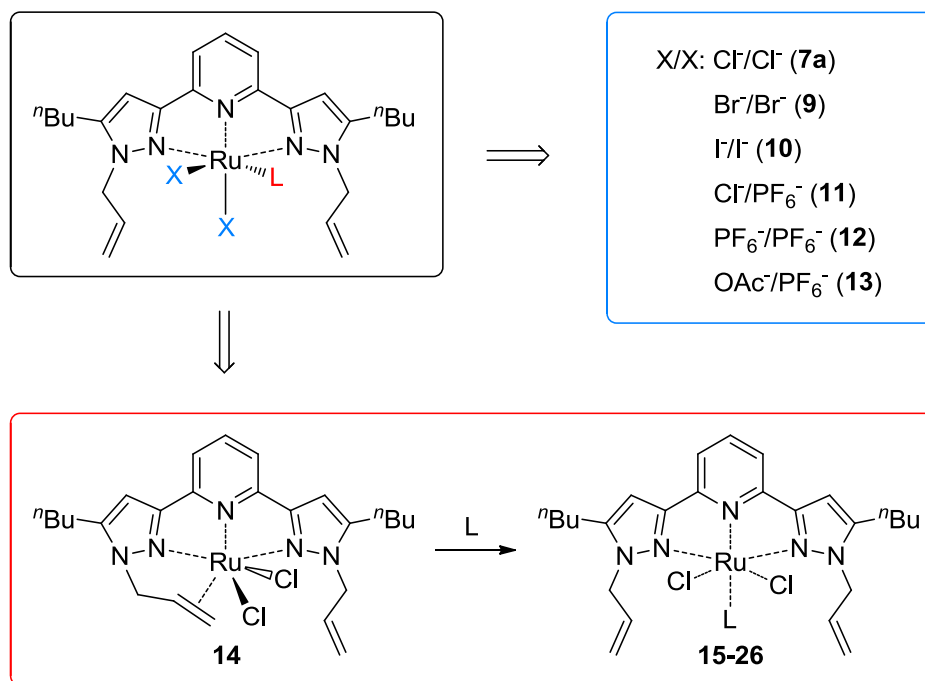


Abbildung 3.65: Übersicht der durchgeführten Ligandenaustauschreaktionen.

3.5 Katalytische Dehydrierung

Die Oxidation von Alkoholen zu den korrespondierenden Carbonylverbindungen zählt zu den fundamentalen Reaktionen der organischen Synthese. Im folgenden Abschnitt dieser Arbeit wird die rutheniumkatalysierte Dehydrierung primärer und sekundärer Alkohole zu den entsprechenden Aldehyden und Ketonen untersucht. Unter Beachtung finanzieller Gesichtspunkte sollten gute Ausbeuten und Selektivitäten (im Falle primärer Alkohole) erzielt werden.

3.5.1 Alkoholoxidation

Moderne katalytische Oxidationsreaktionen, beispielsweise die Ley-Griffith-Oxidation von Alkoholen, sind klassischen stöchiometrischen Prozessen bezüglich Effektivität und Nachhaltigkeit meist deutlich überlegen. Da es sich bei Transferhydrierungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, könnten diese reversiblen und zugleich nachhaltigen Transformationen umgekehrt und zur katalytischen Dehydrierung genutzt werden (s. Abbildung 3.66). Bereits im Jahre 1996 zeigten Bäckvall *et al.*, dass eine solche Transferdehydrierung von Alkoholen mit $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ oder Shvos Katalysator und Aceton als Wasserstoffakzeptor prinzipiell möglich ist.^[217]



Abbildung 3.66: Katalytische Transferdehydrierung.

Allerdings stellte sich heraus, dass weder Aceton (vgl. Oppenauer-Oxidation) noch andere Carbonylverbindungen im vorliegenden Katalysatorsystem als Wasserstoffakzeptoren und Lösungsmittel verwendet werden können. Grund hierfür ist das basische Reaktionsmilieu, das einerseits Voraussetzung der katalytischen Aktivität ist, aber andererseits Nebenreaktionen des Lösungsmittels verursacht, welche mitunter zur schnellen Desaktivierung von **7a** führen. Der Einsatz weiterer Oxidationsmittel wie etwa Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Acetonoxim oder TBHP (*tert*-Butylhydroperoxid)

war ebenfalls nicht zielführend. In Anlehnung an die Arbeiten von Sharpless *et al.*^[228] sowie Ley und Griffith *et al.*^[229] (s. Kapitel 1.2) wurden daraufhin mit NMO (*N*-Methylmorpholin-*N*-oxid), Pyridin-*N*-oxid, TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy) und TMAO (Trimethylamin-*N*-oxid) verschiedene *N*-Oxide als potentielle Wasserstoffakzeptoren getestet. Die mit Abstand besten Ergebnisse der Oxidation des Modellsubstrates 1-Phenylethanol wurden dabei mit Trimethylamin-*N*-oxid verzeichnet. Wasser und sehr leicht flüchtiges Trimethylamin, welches in Prozessen größeren Umfangs prinzipiell zurückgewonnen und zu TMAO reoxidiert werden kann, stellen die einzigen Nebenprodukte dieser Umsetzung dar (s. Abbildung 3.67). Unter Berücksichtigung der molaren Masse ist das Dihydrat des Trimethylamin-*N*-oxids darüber hinaus das preiswerteste der sp^3 -stickstoffatombasierten *N*-Oxide.

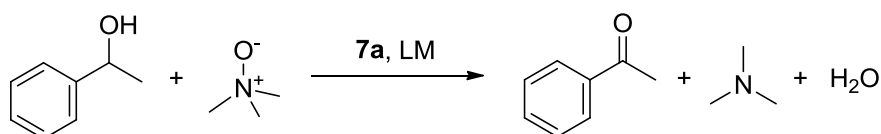


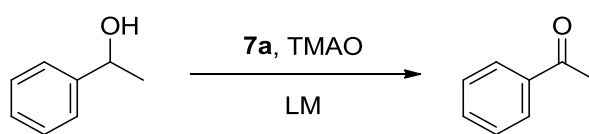
Abbildung 3.67: Katalytische Oxidation von 1-Phenylethanol mit TMAO als Sauerstoffquelle.

TMAO ist zwar bekannt für die *in-situ* Aktivierung von Katalysatoren durch oxidative Decarbonylierung von Metallcarbonylkomplexen,^[365-370] wurde jedoch bisher kaum als alternativer Wasserstoffakzeptor beziehungsweise Sauerstoffdonor in katalytischen Oxidationsreaktionen eingesetzt. 1990 veröffentlichten Maumy *et al.* eine kupfervermittelte Oxidation von Benzylalkoholen mit Trimethylamin-*N*-oxid als Sauerstoffquelle, wobei die benötigten Kupferalkoholate *in-situ* gebildet werden mussten.^[371] In Gegenwart von vier Äquivalenten TMAO wurden gute Ausbeuten der korrespondierenden Aldehyde und Ketone erhalten. Im Jahre 1997 beschrieben Ley *et al.* die Oxidation von Alkoholen mit TMAO und mit 20 mol-% eines polymergetragenen Perruthenates als heterogenen Katalysator.^[372] Innerhalb von 18 Stunden konnten sie bei Raumtemperatur unter Verwendung von Molsieb und einem Äquivalent *N*-Oxid 60% des zugegebenen 1-Phenylethanol zu Acetophenon umsetzen. 2005 publizierten Pearson *et al.* die Oxidation verschiedener Allyl- und Benzylalkohole in Benzol bei Raumtemperatur mit 30 mol-% (η^4 -Cyclohexadien)Fe(CO)₃ und somit die erste eisenkatalysierte Alkoholorxidation mit Trimethylamin-*N*-oxid als Wasserstoffakzeptor.

tor.^[373,374] Bei Einsatz von drei Äquivalenten TMAO schwankten die Substratumsätze nach zehnstündiger Reaktionszeit zwischen 87% und 98%. Woo *et al.* dokumentierten im Jahre 2012 erstmals eine goldkatalysierte oxidative Dehydrierung von Dibenzylamin mit TMAO als Oxidationsmittel.^[375] Per Reaktion von 1 mmol reinem Goldpulver und 0.066 mmol Trimethylamin-*N*-oxid mit 0.012 mmol Dibenzylamin in Acetonitril konnten sie bei 60 °C innerhalb von 24 Stunden 77% des Iminproduktes generieren.

Zur Optimierung der Reaktionsbedingungen wurde zunächst eine Reihe von Lösungsmitteln getestet (s. Tabelle 3.20). Die Oxidation des 1-Phenylethanol erfolgte jeweils in Gegenwart von fünf Äquivalenten TMAO und 0.5 mol-% des Ruthenium(II)-katalysators **7a**. Von allen eingesetzten Lösungsmitteln ergab DMF mit annähernd quantitativer Produktausbeute nach 30 Minuten bei 80 °C die besten Ergebnisse.

Tabelle 3.20: Variation des Lösungsmittels.



Eintrag	Äq. TMAO	LM	T / °C	Ausbeute / % (nach 30 min)
1	5	Chloroform	60	31
2	5	Dibutylether	80	95
3	5	Dichlorbenzol	100	96
4	5	1,4-Dioxan	80	83
5	5	DMF	80	>99
6	5	Nitrobenzol	100	95
7	5	Nitromethan	100	0
8	5	Pyridin	100	39
9	5	THF	65	49
10	5	Toluol	100	80

Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), **7a** (0.5 mol-%), Lösungsmittel (3 mL), Tetradecan als interner Standard (100 µL); Ausbeutebestimmung per GC.

Ein klarer Vorteil dieser Transformation ist, dass neben Trimethylamin-*N*-oxid, welches einen pK_b -Wert von 9.3 (gemessen in wässriger Lösung) besitzt,^[376] keine zusätzliche Base benötigt wird. Bedingt durch die Affinität des TMAO-Sauerstoffatoms zum Hydroxidproton des Alkohols können zu Beginn der Umsetzung mehrere Moleküle des *N*-Oxids kollaborativ als Base fungieren, was durch einen Überschuss TMAO begünstigt wird. Im weiteren Reaktionsverlauf entsteht dann die stärkere Base Trimethylamin, welche einen pK_b -Wert von 4.2 (gemessen in wässriger Lösung) aufweist.^[377] In einer weiteren Reihe von Experimenten wurde anschließend die katalytische Komponente der Oxidationsreaktion variiert (s. Tabelle 3.21). Die Umsetzungen hierzu erfolgten in DMF (3 mL) bei 80 °C mit einer reduzierten Menge TMAO von drei Äquivalenten.

Tabelle 3.21: Variation des Katalysators.



Eintrag	Katalysator	Kat. / mol-%	Ausbeute / % (nach 30 min)
1	7a	0.5	90
2	5	0.5	92
3	$\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$	0.5	98
4	$\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	0.5	1
5	$\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$	0.5	1
6	$\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$	10	0
7	$\text{Al}(\text{OiPr})_3$	10	0
8	5% Pd/C	10	0

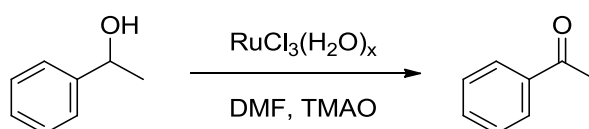
Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), TMAO (3 Äq.), DMF (3 mL), 80 °C, Tetradecan als interner Standard (100 µL); Ausbeutebestimmung per GC.

Neben dem diamagnetischen Ruthenium(II)komplex **7a** zeigte auch die paramagnetische Ruthenium(III)verbindung **5** eine sehr gute katalytische Aktivität. Noch bessere Ergebnisse wurden mit einfachem $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ erzielt. Da dieses bereits das kostengünstigste Metallsalz aller Platinmetalle darstellt, wurden keine weiteren Verbindungen dieser Gruppe untersucht. Stattdessen wurden vergleichsweise billige Metallsalze und ein heterogener Katalysator getestet. Aufgrund der Verwandtschaft von Eisen und Ruthenium wurden mit $\text{FeCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4$ zwei Eisensalze zur Erforschung des katalytischen Potentials eingesetzt. Allerdings waren beide Verbindungen unter den bestehenden Reaktionsbedingungen nur unzureichend löslich und ergaben Acetophenonausbeuten von lediglich 1%. Wegen der bekannten Redoxaktivität des Mangans wurde außerdem $\text{MnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ gewählt. Jedoch konnte selbst mit großen Mengen sowohl dieses Metallsalzes als auch $\text{Al}(\text{OiPr})_3$, was ein etablierter Katalysator der MPV-Reduktion/Oppenauer-Oxidation ist, keinerlei Substratumsatz beobachtet werden. Dasselbe gilt auch für den eingesetzten heterogenen Pd/C-Katalysator.

Aus Gründen der Nachhaltigkeit und zur Erhöhung der (Katalysator-) Konzentrationen wurde das Lösungsmittelvolumen auf 1 mL reduziert. Die Durchführung der Experimente ohne DMF mit dem Alkohol als einziger flüssiger Komponente führte zu Explosionen der verwendeten Vials. Selbst wenn ein Überschuss des Alkohols eingesetzt wurde und die Reaktionsgefäße nicht verschlossen waren, begannen die Reaktionsmischungen nach einer kurzen Initialisierungsphase stark zu brennen. Mit $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator und DMF als Lösungsmittel wurden die Reaktionsbedingungen der Oxidation von 1-Phenylethanol zu Acetophenon nachfolgend weiter optimiert. Tabelle 3.22 führt die detektierten Acetophenonausbeuten bei Variation der Trimethylamin-*N*-oxidmenge und der Reaktionstemperatur auf. Die Gegenwart größerer Wassermengen beeinträchtigt die Oxidation, was anhand der Einträge 1 und 6 deutlich wird. Während mit zwei Äquivalenten TMAO bei 60 °C 95% Produkt erzielt wurden, lieferte TMAO- $(\text{H}_2\text{O})_2$ unter ansonsten identischen Reaktionsbedingungen lediglich 26% Acetophenon. Reines Trimethylamin-*N*-oxid kostet wesentlich mehr als das Dihydrat, ist allerdings sehr einfach aus selbigem durch Entfernen des Wassers per azeotroper Destillation mit Toluol oder DMF zugänglich.^[378] Des Weiteren lässt ein Vergleich der Produktmengen der Einträge 2 und 5 respektive 3 und 6 darauf schließen, dass im vorliegenden Katalysatorsystem ein temperaturabhängiger Desaktivierungsprozess vorliegen muss. So bringt die

Verringerung der Reaktionstemperatur von 80 °C auf 60 °C eine Erhöhung der Ausbeuten mit sich. Eine weitere Senkung auf 40 °C liefert wiederum etwas schlechtere Ergebnisse. Bereits nach kurzen Zeitintervallen stagnieren die Ausbeuten, was auf eine schnelle Desaktivierung hindeutet. Allerdings muss die katalytische Oxidation aufgrund der erreichten hohen Produktmengen umso schneller ablaufen.

Tabelle 3.22: Variation der *N*-Oxidmenge und der Reaktionstemperatur.



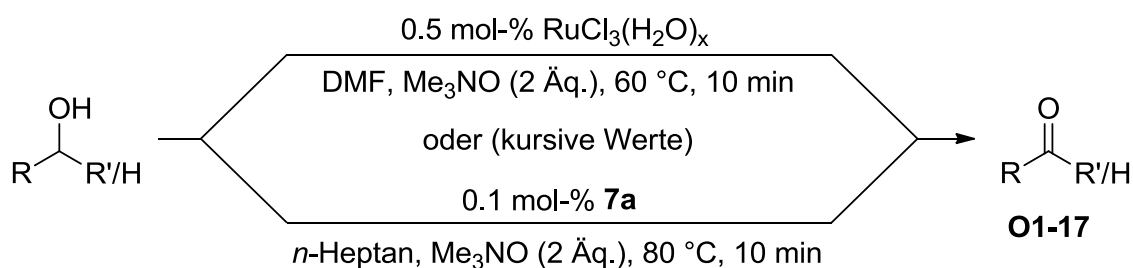
Eintrag	Äq. TMAO	T / °C	Ausbeute / % nach		
			10 min	30 min	60 min
1	2 ^[a]	60	26	30	40
2	3	80	98	98	98
3	2	80	76	78	79
4	1.1	80	59	59	59
5	3	60	>99	>99	>99
6	2	60	95	96	96
7	1.1	60	64	65	67
8	3	40	97	>99	>99
9	2	40	84	89	90
10	1.1	40	57	62	63

Reaktionsbedingungen: 1-Phenylethanol (1 mmol), RuCl₃(H₂O)_x (0.5 mol-%), DMF (1 mL), Tetradecan als interner Standard (100 µL); Ausbeutebestimmung per GC; [a] TMAO·(H₂O)₂ statt TMAO.

Um die Aufarbeitung beziehungsweise die Isolation des Oxidationsproduktes nach abgelaufener Reaktion zu vereinfachen, wurde das Lösungsmittel DMF gegen *n*-Alkane ausgetauscht. Gleichzeitig wurde der Rutheniumkomplex **7a**, welcher in solch unpolaren Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich ist, als Katalysator

verwendet. Da TMAO ebenfalls eine sehr schlechte Löslichkeit in Alkanen besitzt, separieren sich im untersuchten System zwei Phasen. So bildet sich zusätzlich zum eingesetzten *n*-Heptan eine sehr kleine polare Phase aus, welche den Großteil des Oxidationsmittels und kleine Mengen des Alkohols enthält. **7a** ist hierin sehr gut löslich und zugleich von hohen lokalen Substrat- sowie *N*-Oxidkonzentrationen umgeben, was selbst bei geringen Katalysatorbeladungen von lediglich 0.1 mol-% zu sehr hohen Umsätzen führt. Eine Reaktionstemperatur von 80 °C, zwei Äquivalente TMAO sowie 0.1 mol-% **7a** wurden als optimale Bedingungen der Umsetzung in *n*-Heptan (3 mL) ermittelt. Innerhalb von zehn Minuten wurde das Modellsubstrat 1-Phenylethanol auf diese Art und Weise annähernd quantitativ zu Acetophenon oxidiert. Nach der Reaktion weisen die winzigen polaren Tröpfchen, die den Katalysator enthalten, weiterhin die charakteristische rote Farbe von **7a** auf. Durch das unkomplizierte Abdekantieren der Heptanphase kann die polare Phase samt Katalysator zurückgewonnen und wiederverwendet werden. So konnten nach erneutem Befüllen des Reaktionsgefäßes mit Lösungsmittel, Substrat und TMAO noch etwa 50% Acetophenon generiert werden. Im Zuge des ersten Experiments entstand Wasser, welches nicht aus der polaren Phase entfernt wurde und welches nachweislich zum Rückgang der katalytischen Leistung des Systems beiträgt (s. Tabelle 3.22).

Einige Anwendungsbeispiele der entwickelten Protokolle sind in Tabelle 3.23 dargestellt. Zur Alkoholorxidation in DMF wurden die Reaktionsbedingungen aus Eintrag 6 der Tabelle 3.22 angewandt. Bereits nach zehnminütiger Reaktionszeit wurden mit 0.5 mol-% $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ als Katalysator sehr gute Ausbeuten sowohl aromatischer als auch aliphatischer Carbonylverbindungen realisiert. Daneben ermöglichte die Durchführung der Umsetzungen in *n*-Heptan hohe lokale Substrat- und Katalysatorkonzentrationen. Auf diese Weise konnten selbst mit einer geringen Katalysatorbeladung von 0.1 mol-% **7a** innerhalb von zehn Minuten gute bis sehr gute Umsätze verschiedener aromatischer Alkohole erzielt werden. Die Ergebnisse der aliphatischen Substrate waren hierbei deutlich schlechter als jene der aromatischen, da aufgrund der ausgezeichneten Löslichkeit dieser Verbindungen in *n*-Heptan keine zweite Phase gebildet wurde. Infolgedessen wurde eine geringe Menge DMF (200 μL) zugegeben, was zur Erzeugung der kleinen polaren Phase und zum Anstieg der Ausbeuten führte (Cyclohexanon 46%, 2-Hexanon 47%, Octanal 48%). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 30 Minuten lieferte hingegen keine Steigerung der Menge aliphatischer Carbonylprodukte.

Tabelle 3.23: Carbonylprodukte der Alkoholoxidation.

	Produkt	Ausbeute / %		Produkt	Ausbeute / %
1		95 / >99	10		99 / 99
2		>99 / 76	11		>99 / >99
3		93 / >99	12		>99 / >99
4		91 / 91	13		>99 / >99
5		90 / >99	14		>99 / >99
6		95 / 88	15		87 / 38
7		94 / 72	16		89 / 22
8		>99 / 98	17		74 / 24
9		98 / >99			

Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), 0.5 mol-% RuCl₃(H₂O)_x oder 0.1 mol-% **7a**, Me₃NO (2 Äq.), DMF (1 mL) oder *n*-Heptan (3 mL, kursive Werte), Tetradecan als interner Standard (100 µL), 60 °C oder 80 °C; Ausbeutebestimmung per GC.

Bezüglich des zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus nehmen die Oxidationsstufen des Rutheniums eine Schlüsselrolle ein. Im Rahmen ihrer Forschung zur rutheniumkatalysierten Dehydrierung von Alkoholen mit Hilfe von *N*-Oxiden prognostizierten Sharpless *et al.* 1976 eine mechanistische Umkehrung der Transferhydrierung mit niedervalentem Ruthenium 0-IV.^[228] Im Gegensatz dazu wurden für die Ley-Griffith-Oxidation mit Tetraalkylammoniumperruthenat (TBAP oder TPAP) und *N*-Methylmorpholin-*N*-oxid (NMO) hohe Oxidationsstufen des Übergangsmetalls von V-VII postuliert.^[229,231,234-236] Um den durchlaufenen Mechanismus näher zu untersuchen, führte Prof. Dr. W. R. Thiel quantenmechanische Berechnungen zur Oxidation von Ethanol mit einem Rutheniummodellkomplex, welcher der Grundstruktur von **7a** entspricht, und TMAO in DMF durch. Die Berechnungen erfolgten mit dem Programm Gaussian16 unter Verwendung des Funktionals B3LYP kombiniert mit dem Basissatz 6-31+G* für die Atome C, H, N, O, Cl und dem Basissatz Stuttgart RSC 1997 ECP für Ruthenium.^[333-337,379-386] Der Einfluss des Lösungsmittels DMF wurde durch Anwendung des CPCM-Modells berücksichtigt.^[341,342] Insgesamt wurde die Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd gemäß Abbildung 3.68 als exotherm ($\Delta H = -38.61$ kcal/mol) und als exergonisch ($\Delta G = -53.42$ kcal/mol) berechnet.

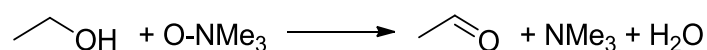
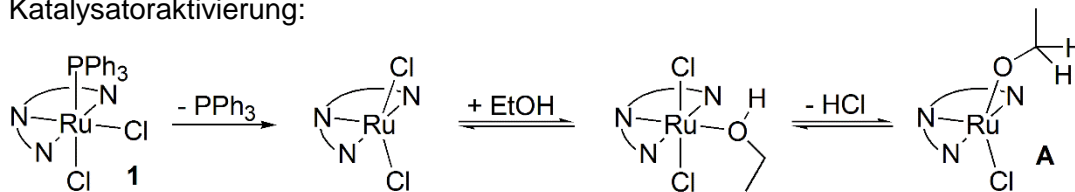


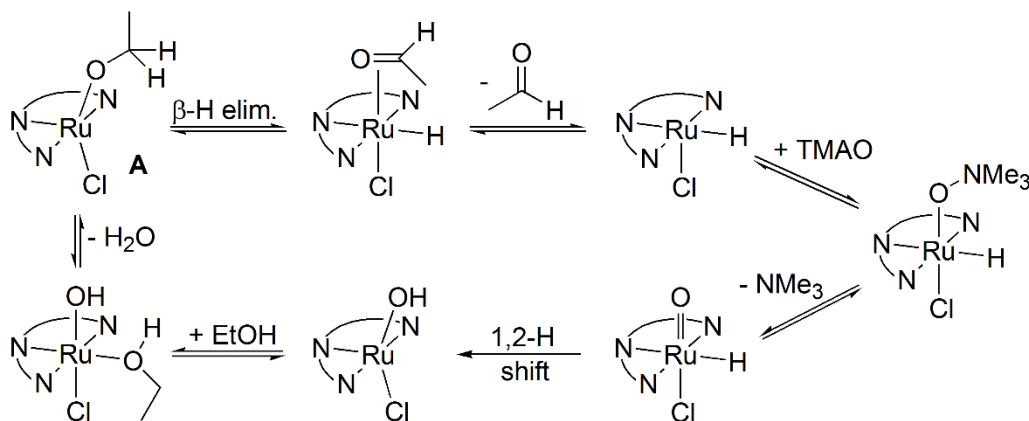
Abbildung 3.68: Oxidation von Ethanol zu Acetaldehyd mit TMAO.

Es wurden zwei alternative mechanistische Zyklen untersucht, die jeweils auf niedervalentem Ruthenium II-IV basieren und sich hinsichtlich der einzelnen Elementarschritte unterscheiden. Beide Übergangsmetallzentren durchlaufen dabei eine $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ Sequenz. Eine Übersicht der Mechanismen, welche jeweils die Stereoisomere mit der niedrigsten berechneten Energie enthält, ist in Abbildung 3.69 gezeigt. Die Dissoziation des Triphenylphosphans, welche aufgrund der raschen Oxidation des freigesetzten PPh_3 durch TMAO irreversibel ist,^[387-389] und der Austausch eines Chlorido- gegen einen Ethanolatoliganden stellen die Aktivierung des Katalysators und somit den Eintritt in den Katalysezyklus dar. Im Anschluss daran sind mit der hydridischen Route über eine β -Hydrid-Eliminierung, was einem Elementarschritt der klassischen Transferhydrierung entspricht, und der oxo-Route prinzipiell zwei Reaktionswege möglich.

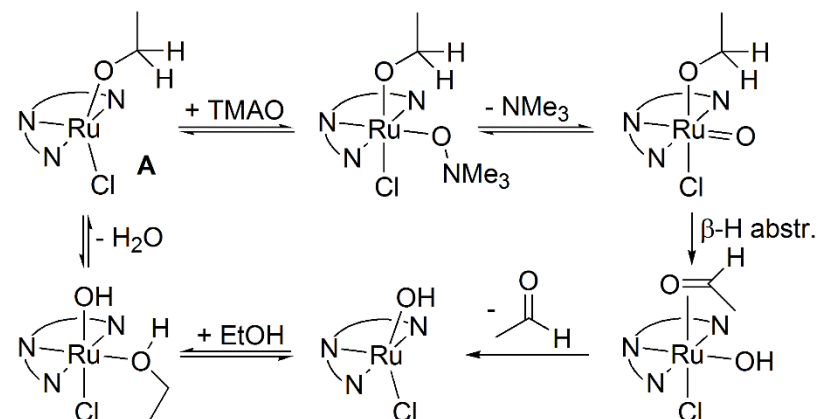
Katalysatoraktivierung:



Ru-H Route:



Ru=O Route:

**Abbildung 3.69:** Mechanistische Übersicht der berechneten Ethanoloxidation.

Nachfolgend sind die einzelnen mechanistischen Sequenzen inklusive der zugehörigen Enthalpien und Gibbs-Energien detailliert aufgeführt. Berechnete Geometrien sind jeweils mit Buchstaben und Übergangszustände mit TS gekennzeichnet. Die Katalysatoraktivierung (s. Abbildung 3.70) startet mit der endothermen, aber exergonischen Dissoziation des Triphenylphosphans von **A**, wobei die voraussichtliche Oxidation des PPh₃ durch TMAO nicht miteinbezogen wurde. Daraus resultieren mit **Ba** und **Bb** zwei 16 Valenzelektronenruthenium(II)komplexe, die sich durch die Anordnung der beiden Chloridoliganden unterscheiden. **Ba** weist zueinander *trans*-

ständige Chloride auf und ist energetisch um etwa 7 kcal/mol (s. Abbildung 3.60) günstiger als **Bb** (*cis*-ständige Halogenide). Intermediate, welche dem Isomer **Ba** nachfolgen, sind in der Abbildung mit durchgezogenen, jene von **Bb** mit gestrichelten Linien verbunden. Die anschließende Addition des Ethanol liefert die beiden Isomere **Ca** und **Cb**, welche energetisch nur geringfügig differieren. Daneben wäre auch der Angriff eines Ethanolatliganden denkbar, welcher bedingt durch die schwache Acidität des Alkohols in Kombination mit der eher geringen Basizität des TMA(O) und demzufolge durch die niedrige Ethanolatkonzentration in Lösung allerdings vergleichsweise unwahrscheinlich ist. Infolge der Koordination am Übergangsmetall steigt die Acidität des Ethanols drastisch. Die Berechnung der HCl-Eliminierung erfolgte mit der Base TMA, wobei auch mehrere Moleküle TMAO kollaborativ als Base dienen können, was insbesondere zu Beginn der Reaktion (vernachlässigbare TMA-Konzentration) bedeutend ist. Die Bildung der Addukte **Da** und **Db**, welche ein über Wasserstoffbrücken gebundenes Trimethylamin enthalten, ist beinahe thermoneutral. Prinzipiell sind schließlich drei Chloridoethanolatoruthenium(II)komplexe möglich, wobei die *trans*-Anordnung dieser Liganden in **Ea** energetisch um mehr als 11 kcal/mol günstiger ist als die *cis*-Stellung in **Eb**. Ein weiteres Isomer (Chlorid *trans* zum Pyridin) wurde nicht berücksichtigt, da dessen Geometrie den weiteren Reaktionsverlauf verhindern würde. Insgesamt erfordert die Aktivierung von **A** lediglich einen kleinen Energiebetrag.

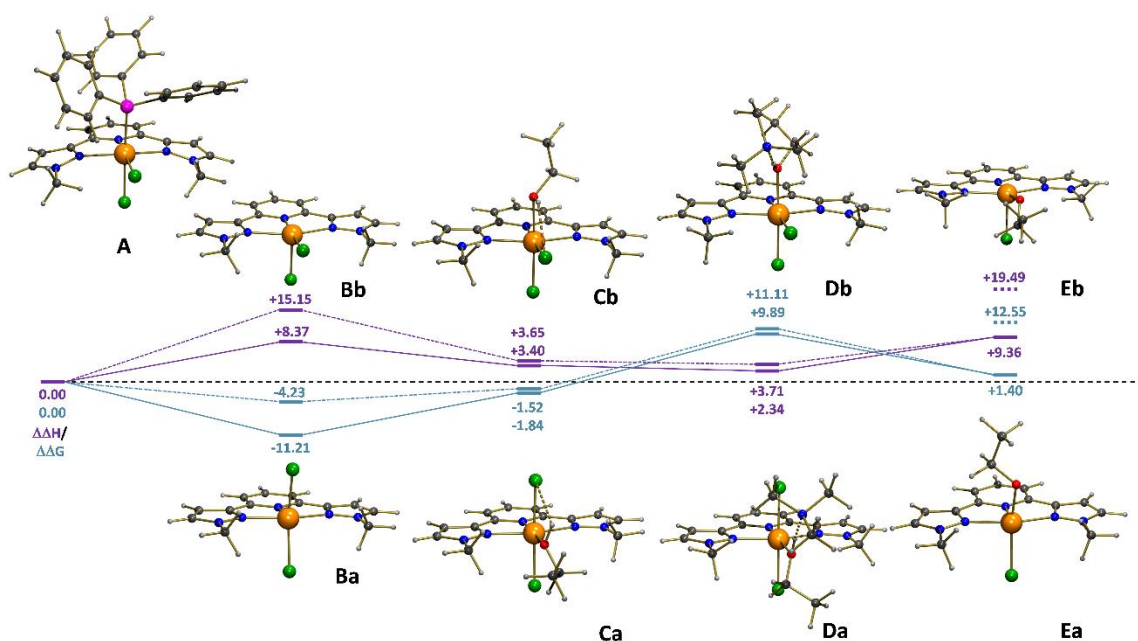


Abbildung 3.70: Berechnete Katalysatoraktivierung (Energien in kcal/mol).

Nach erfolgter Katalysatoraktivierung sind zwei verschiedene Reaktionsmechanismen möglich: die Ru-H und die Ru=O Route. Ausgehend von **Ea** erfolgt im Falle des hydridischen Ru-H Pfads (s. Abbildung 3.71) zunächst eine β -Hydrid-Eliminierung des Ethanolatoliganden über den Übergangszustand **TS_{Ea→Ja}**, der mit $\Delta\Delta G^\ddagger = +15.39$ kcal/mol etwa 14 kcal/mol über $\Delta\Delta G$ von **Ea** liegt, hin zum Hydridoruthenium(II)komplex **Ja**. Eine Alternative hierzu, die mit **Eb** beginnt und zu einem Hydridoruthenium(II)komplex mit einem π -koordinierten Acetaldehyd in *trans*-Position zum Pyridin führt, ist energetisch nicht realisierbar. Wahrscheinlich ist die Koordination der Carbonylverbindung zwischen den beiden *N*-Alkylgruppen aus sterischen Gründen nicht möglich, was gleichzeitig die katalytische Inaktivität der Komplexe **14-23** (*trans*-ständige Chloride) in der Transferhydrierung (s. Tabelle 3.19) erklärt. Die π -Koordination des Acetaldehyds (**Ja**) geht mit einer leicht positiven $\Delta\Delta H$ -Differenz in eine σ -Koordination (**Ka**) über. Aufgrund der Erhöhung der Freiheitsgrade im Falle des σ -koordinierten Acetaldehyds verläuft $\Delta\Delta G$ hierfür jedoch geringfügig negativ. Aus der Dissoziation des Aldehyds ergeben sich mit **La** (Hydrid *trans* zum Pyridin), **Lb** (Chlorid *trans* zum Pyridin) und **Lc** (Hydrid und Chlorid *trans* zueinander) drei isomere Chloridohydridoruthenium(II)komplexe. Das Isomer **Lc** entspricht keinem stabilen Energieminimum und relaxiert entweder zu **La** oder zu **Lb**, wobei die *trans*-Anordnung des Hydrids zum Chlorid energetisch nur circa 4 kcal/mol über **Lb** liegt. Bedingt durch die hohe σ -Donorstärke des Hydrids, welches daher wiederum eine Anordnung ohne *trans*-ständigen σ -Donor präferiert, ist **Lb** energetisch wesentlich günstiger als **La** ($\Delta\Delta H$: 20.33 kcal/mol, $\Delta\Delta G$: 20.73 kcal/mol). Die TMAO-Koordination ergibt die oktaedrisch umgebenen Ruthenium(II)komplexe **Ma** und **Mb**, wobei **La**→**Ma** aufgrund des *trans*-Effekts des Hydrids stark exotherm und **Lb**→**Mb** endergonisch ist. Da die Ligandenanordnung in **Mb** keine *cis*-Stellung des Hydrids zum Oxidoliganden ermöglicht, wurde **Mc** in die Rechnungen miteinbezogen. Der Abgang von NMe₃ über die Übergangszustände **TS_{Ma→Na}**-**TS_{Mc→Nc}** ergibt die korrespondierenden Chloridohydrido-oxidoruthenium(IV)verbindungen **Na-Nc**, die energetisch wegen der starken *trans*-Einflüsse des Hydrids und des Oxidoliganden deutlich differieren. Intermediat **Nb**, welches mit Ausnahme einer Neuordnung der Liganden gemäß **Na** oder **Nc** ohnehin keine direkte Insertion des Oxidoliganden in die Ru-H-Bindung gestattet, weist das höchste Energieniveau auf. Die Bildung von **Ia** (für weitere Isomere s. Ru=O Variante) per Insertion des Oxidoliganden über **TS_{Na→Ia}** respektive **TS_{Nc→Ia}** erfordert danach vergleichsweise geringe Energiebeträge.

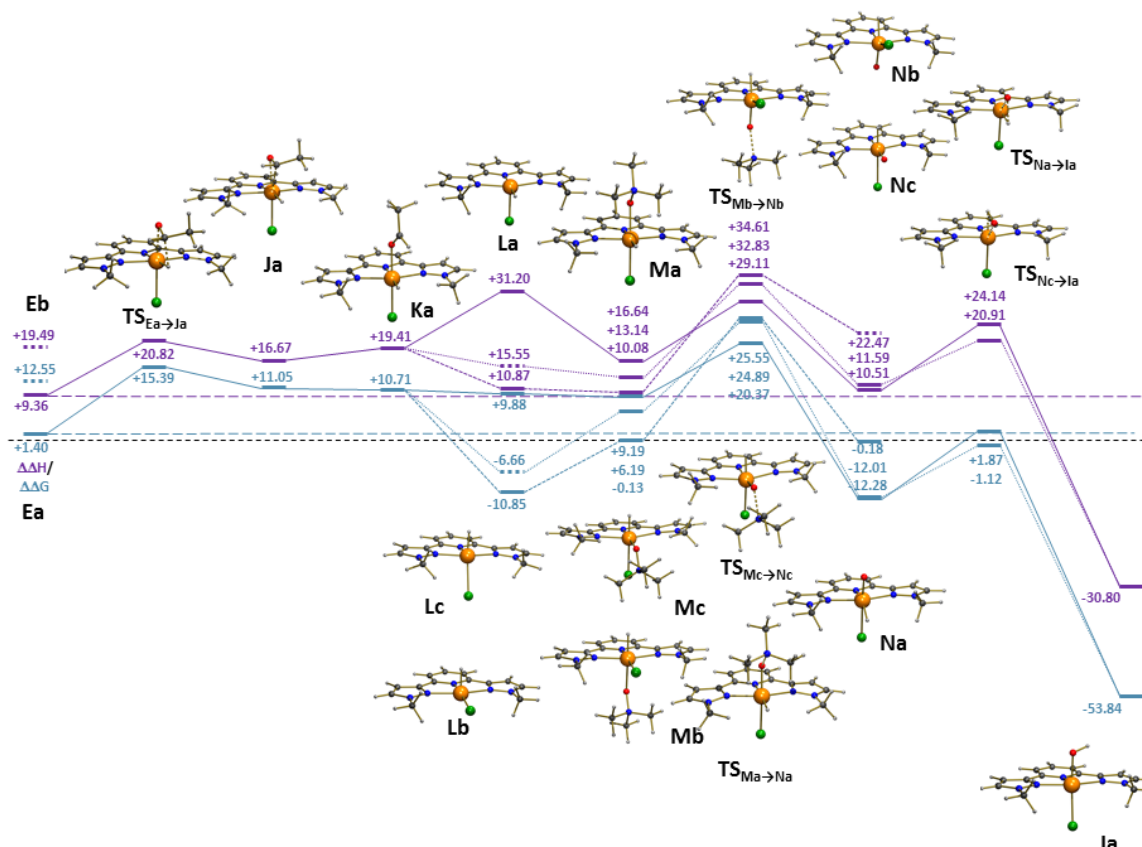


Abbildung 3.71: Berechnete Ru-H Route (Energien in kcal/mol).

Neben dem hybridischen knüpft auch ein Ru=O Pfad, der sich durch die Bildung eines Oxidoruthenium(IV)intermediats auszeichnet (s. Abbildung 3.72), an die Katalysatoraktivierung an. Die Addition von TMAO an **Ea** beziehungsweise **Eb** ist aufgrund der Bindungsknüpfung endergonisch und ergibt die beiden Isomere **Fa** und **Fb**, wobei letzteres infolge der *trans*-Positionierung des *N*-Oxids zum Chloridoliganden, welcher eine geringere σ -Donorstärke als Pyridin besitzt, etwas stabiler ist. Im Anschluss daran erfolgt die Darstellung der beiden Chloridoethanolatooxidoruthenium(IV)intermediate **Ga** und **Gb** über die beiden Übergangszustände **TS_{Fa→Ga}** und **TS_{Fb→Gb}**, deren freie Aktivierungsenthalpien ca. 15 bzw. 18 kcal/mol über **Fa** und **Fb** liegen. Die 18 Valenzelektronen-isomere **Ga** und **Gb** durchlaufen danach die beiden fünfgliedrigen zyklischen Übergangszustände **TS_{Ga→Ha}** und **TS_{Gb→Hb}**, welche ebenfalls nur niedrige Energiebarrieren darstellen. **Ha** und **Hb**, die zwei Chloridohydroxidoruthenium(II)-produkte dieser intramolekularen Hydridübertragung vom Ethanolato- zum Oxido-

liganden, werden im Zuge sehr stark exothermer sowie exergonischer Reaktionen gebildet und enthalten jeweils einen σ -koordinierten Acetaldehydliganden, dessen anschließende Dissoziation wiederum drei Stereoisomere liefert. **1a** (Chlorid *trans* zum Hydroxid) und **1b** (Hydroxid *trans* zum Pyridin) wurden berechnet, wobei letzteres eine um 19.5 kcal/mol höhere Energie aufweist. Das dritte Stereoisomer (Chlorid *trans* Pyridin) wurde nicht berücksichtigt, da dessen Geometrie keine intramolekulare Protonierung im Rahmen der Katalysatorregeneration, die folglich mit **1a** startet, ermöglichen würde.

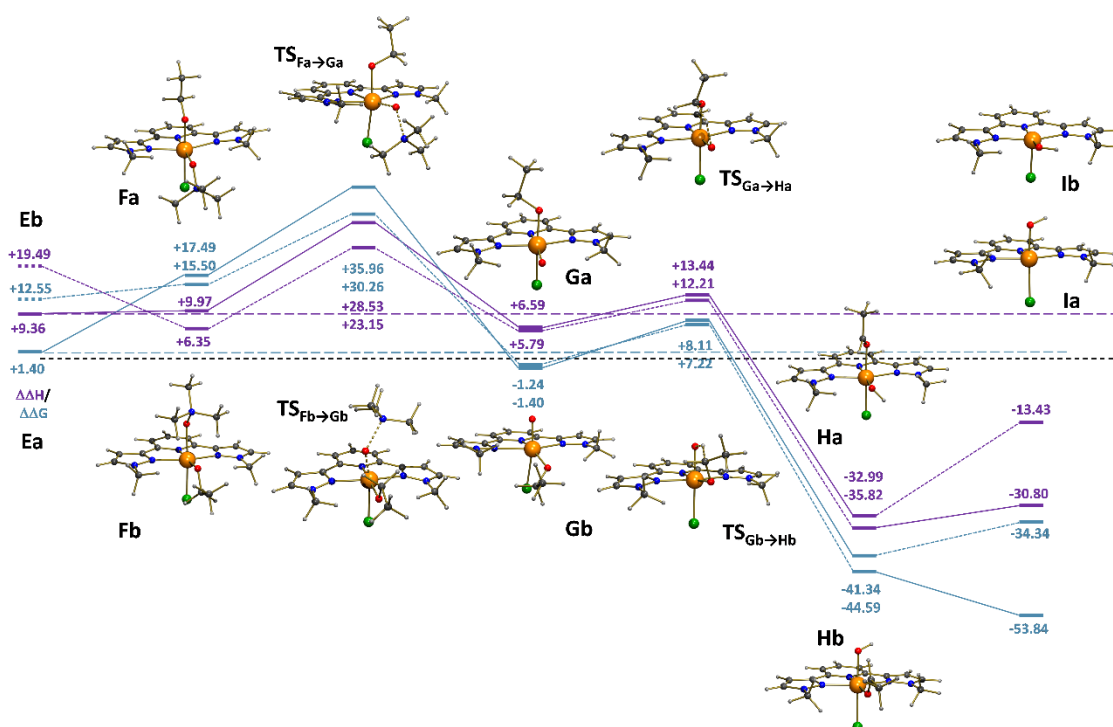


Abbildung 3.72: Berechnete Ru=O Route (Energien in kcal/mol).

Sowohl die Ru-H als auch die Ru=O Sequenz enden mit dem Chlorido-hydroxidoruthenium(II)komplex **1a**, der zum Schließen der Zyklen wieder in die Chloridoethanolatoruthenium(II)verbindung **Ea** überführt werden muss. Im Zuge der Katalysatorregeneration (s. Abbildung 3.73) erfolgt somit der Austausch des Hydroxids gegen einen Ethanolatliganden. Die leicht exotherme aber endergonische Addition von Ethanol an **1a** ergibt die 18 Valenzelektronenspezies **Oa**, die eine

Wasserstoffbrücke der OH-Gruppe des Alkohols zum Sauerstoffatom des Hydroxido-liganden aufweist. Über den tiefliegenden Übergangszustand $\text{TS}_{\text{Oa} \rightarrow \text{Pa}}$ werden infolgedessen ein Ethanolato- und ein Wasserligand gebildet, wobei letzterer in einer beinahe thermoneutralen, aber deutlich exergonischen Reaktion dissoziiert und schließlich **Ea** zurückbildet. (Die jeweiligen Stereoisomere wurden nicht berechnet, da **Oa**, $\text{TS}_{\text{Oa} \rightarrow \text{Pa}}$ und **Pa** vermutlich bereits die niedrigsten Energieniveaus darstellen.)

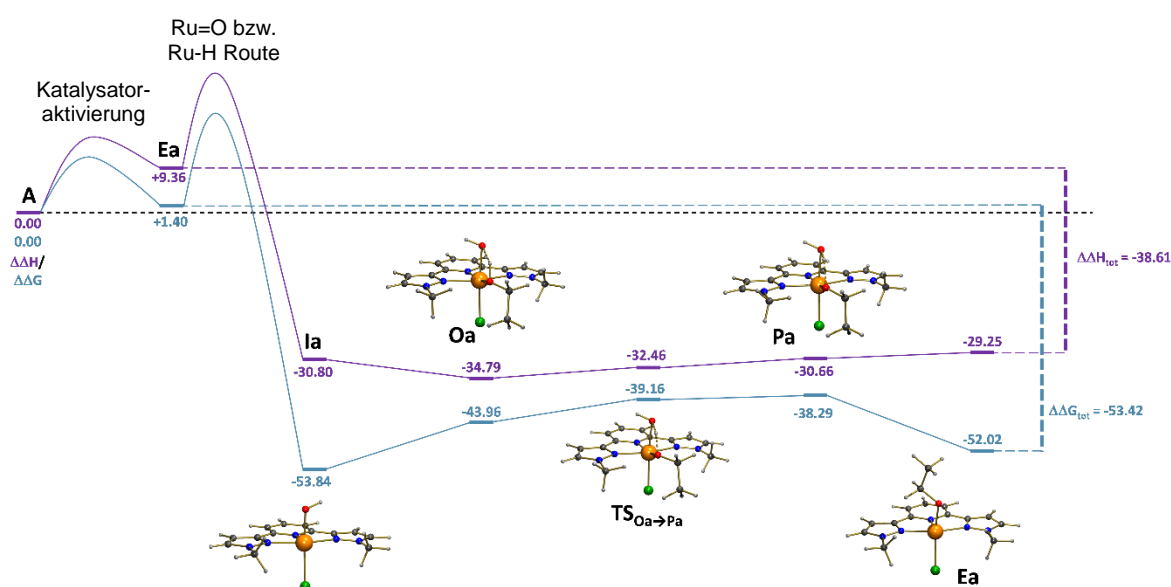


Abbildung 3.73: Berechnete Katalysatorregeneration (Energien in kcal/mol).

Zusätzlich wurden Rechnungen bezüglich der direkten Wasserstoffübertragung auf freies sowie koordiniertes TMAO im Zuge konzertierter Reaktionen durchgeführt (s. Abbildung 3.74). Allerdings konnten hier keine Übergangszustände lokalisiert werden und die berechneten Energien überstiegen jene obiger Varianten drastisch. Dies kann mit der Nukleophilie des involvierten Sauerstoff- und Wasserstoffatoms, die beide negativ polarisiert sind, erklärt werden. Erst durch den Abgang der NMe_3 -Einheit und durch die Koordination an das Ruthenium(IV)zentrum in Form eines Oxidoliganden erlangt das Sauerstoffatom eine ausreichende Elektrophilie.

Basierend auf den durchgeführten DFT-Rechnungen ist eine Festlegung auf die hydridische oder die Oxoroute als den Reaktionsweg der Produktbildung nicht möglich.

Allerdings verdeutlichen die flachen Aktivierungsbarrieren, dass diese Oxidationsreaktionen nicht zwingend hohe Oxidationsstufen des Ruthenium(II)katalysators erfordern. Bedingt durch die Bildung eines Metallhydrids, ein Charakteristikum klassischer Transferhydrierungen, stimmt die hydridische Sequenz zumindest teilweise mit Sharpless mechanistischem Vorschlag überein, wonach die rutheniumkatalysierte Alkoholoxidation als Umkehrung einer Hydrierungsreaktion betrachtet werden kann.

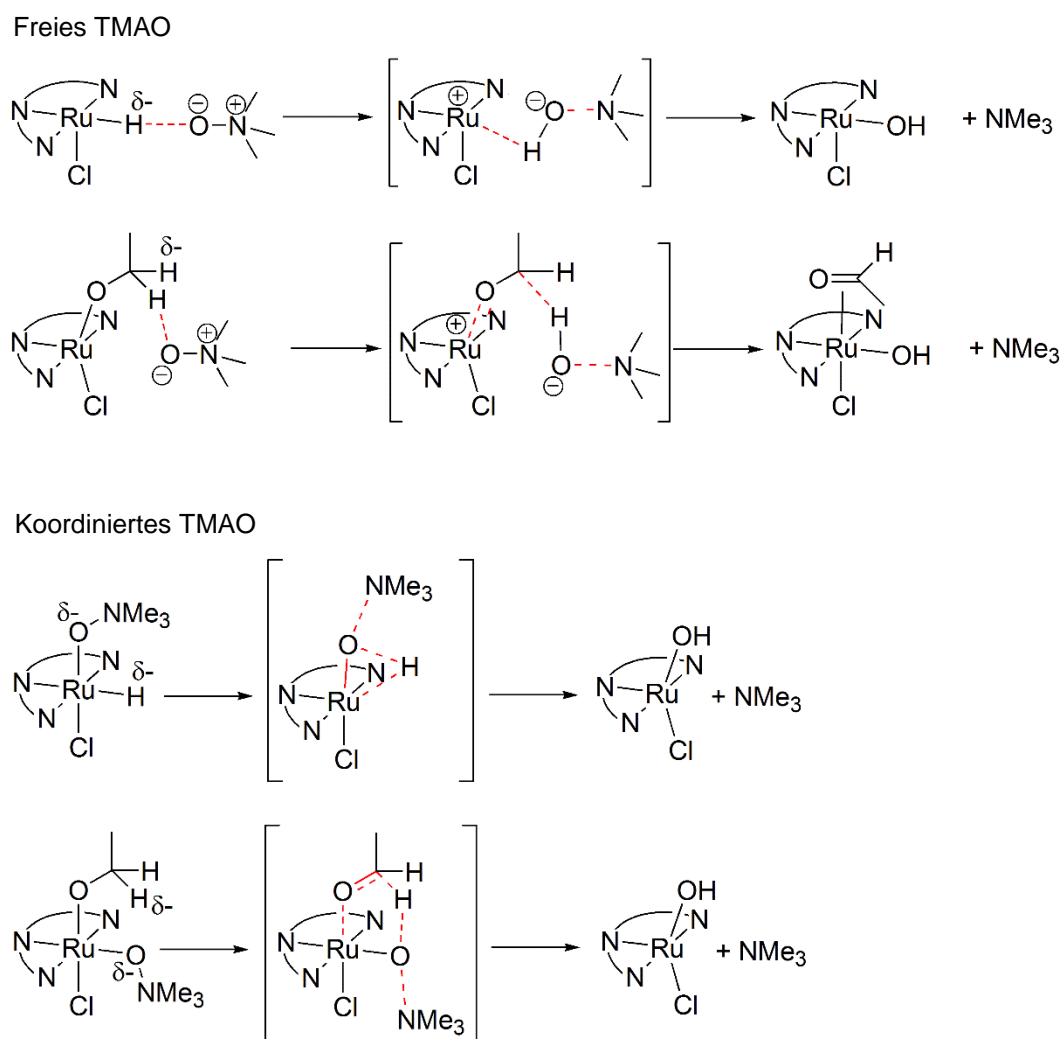


Abbildung 3.74: Direkte Wasserstoffübertragung auf TMAO.

3.5.2 Oxidation von Aminen

Imine stellen eine weitere bedeutende Klasse chemischer Verbindungen dar. Sie sind vielseitig einsetzbar und werden unter anderem zur organischen Synthese sowie zur Produktion diverser Pharmazeutika und Feinchemikalien genutzt.^[390-397] Die Darstellung der Imine, welche auch nach ihrem Entdecker Hugo Schiff als „Schiffsche Basen“ bezeichnet werden, erfolgt klassischerweise durch säurekatalysierte Kondensationsreaktionen von Carbonylverbindungen mit primären Aminen (s. Abbildung 3.75).^[269,398]

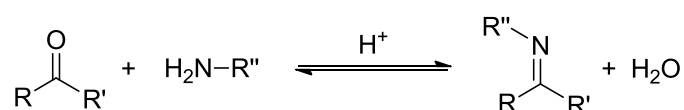


Abbildung 3.75: Iminbildung aus Carbonylverbindungen und primären Aminen.

Innerhalb der letzten Jahrzehnte wurden auf dem Gebiet der katalytischen oxidativen Dehydrierung primärer und sekundärer Amine enorme Fortschritte verbucht. Heutzutage sind zahlreiche effektive Prozesse, basierend sowohl auf homogenen als auch auf heterogenen Katalysatorsystemen, zur Synthese von Iminen sowie einige der zugehörigen Reaktionsmechanismen bekannt.^[399-411] Abbildung 3.76 bietet einen allgemeinen Überblick zur katalytischen Oxidation primärer und sekundärer Amine, wobei insbesondere im Falle primärer Amine Folgebeziehungsweise Nebenreaktionen durchlaufen werden. So kann das gebildete Imin etwa einen zweiten katalytischen Zyklus durchlaufen und zum korrespondierenden Nitril oxidiert werden. Außerdem wurde die Generierung von Kopplungsprodukten, die über die Zwischenstufe des Imins auf verschiedenen Wegen vonstattengehen kann, eingehend erforscht. Sekundäre Amine durchlaufen dagegen vergleichsweise wenige Nebenreaktionen.

Die oben erarbeiteten Protokolle zur Darstellung von Carbonylverbindungen aus Alkoholen konnten (im Rahmen des Forschungspraktikums von Pascal Pape) für die katalytische Oxidation von Aminen angewandt werden. Tabelle 3.24 enthält hierzu einige Anwendungsbeispiele.

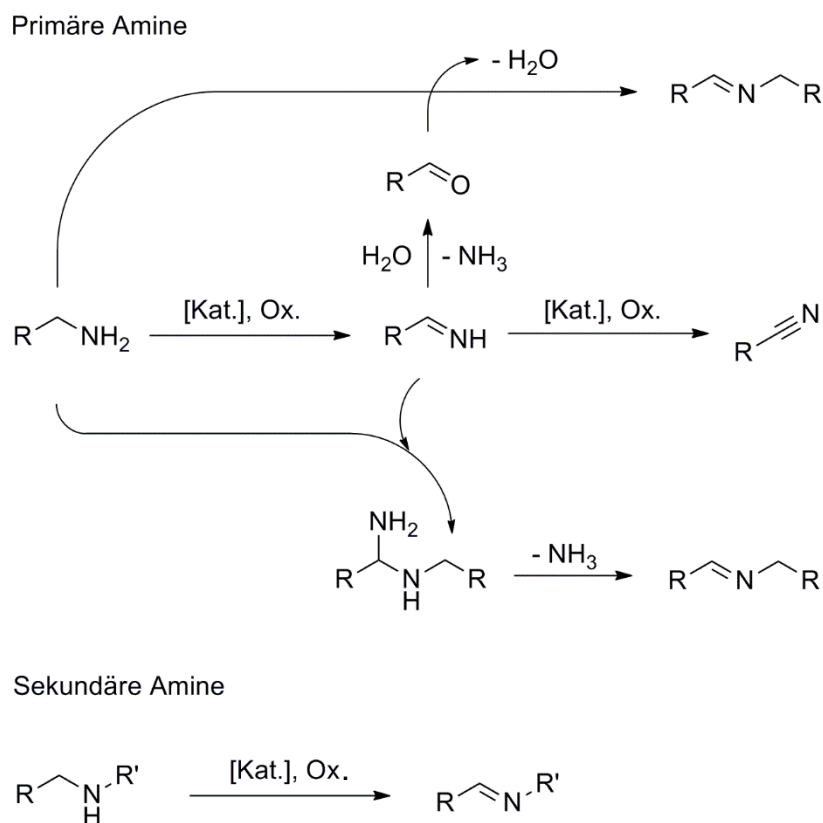
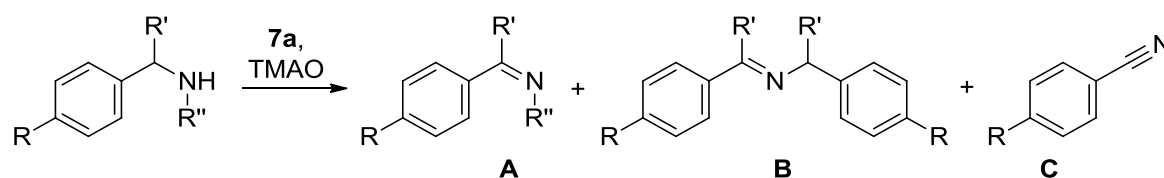


Abbildung 3.76: Übersicht zur katalytischen Oxidation von Aminen.

Neben primären Benzylaminderivaten wurden auch unterschiedlich substituierte sekundäre Amine in *n*-Heptan mit **7a** und TMAO erfolgreich oxidiert. Verglichen mit den umgesetzten Alkoholen konnten für die aufgeführten Amine bei Übertragung der Reaktionsbedingungen jedoch nur schlechte Ausbeuten detektiert werden. Infolgedessen wurde die Reaktionstemperatur auf 98 °C, die Katalysatorbeladung auf 0.5 mol-%, die *N*-Oxidmenge auf drei Äquivalente und die Reaktionsdauer auf vier Stunden erhöht. In Abhängigkeit der organischen Reste R, R' und R'' variierte die Zusammensetzung des Produktspektrums deutlich. Bei den primären Aminen betrug die Menge des generierten Kopplungsproduktes nach vier Stunden zwischen 41% und 68%, wobei für 4-Methylbenzylamin die besten Ergebnisse beobachtet wurden. Ferner wurden hier neben dem gekoppelten Imin signifikante Mengen des entsprechenden Benzonitrils gebildet. Im Gegensatz zu den eingesetzten Benzylaminen lagen für 1-Phenylethylamin 23% des monomeren Imins vor, da hier wegen der α -ständigen Methylgruppe keine Wiederholung des Oxidationsprozesses zum Nitril möglich ist.

Zudem wurden *N*-funktionalisierte Benzylamine getestet. Der wachsende sterische Anspruch der Alkylgruppen am Stickstoffatom von Methyl auf *iso*-Propyl sowie *tert*-Butyl scheint keinen gravierenden Einfluss auf die Iminbildung zu haben. Allerdings konnte das Durchlaufen der Nebenreaktionen minimiert werden. Mit 95% Produkt innerhalb einer Stunde lieferte *N*-Benzylanilin die höchsten Ausbeuten der untersuchten Amine. Dennoch liegen die ermittelten Ergebnisse insgesamt unter denen populärer Literatursysteme.^[399-411]

Tabelle 3.24: Ergebnisse der Oxidation substituierter Amine.



R	R'	R''	Ausbeute / % (nach 4 h)		
			A	B	C
H	Me	H	23	53	0
H	H	H	0	41	5
Me	H	H	0	68	32
H	H	Me	33	31	4
H	H	ⁱ Pr	22	4	0
H	H	^t Bu	27	0	0
H	H	Ph	95 ^[a]	0	0

Reaktionsbedingungen: Substrat (1 mmol), 0.5 mol-% **7a**, Me₃NO (3 Äq.), *n*-Heptan (3 mL), Tetradecan als interner Standard (100 µL), 98 °C; nicht korrigierte GC-Ausbeuten; [a] Reaktionszeit 1 h.

3.5.3 Rekapitulation des Kapitels

Im Rahmen der Untersuchung rutheniumkatalysierter Dehydrierungsreaktionen wurden zwei einfach anwendbare und zugleich sehr effiziente Varianten der Ley-Griffith-Oxidation erarbeitet (s. Abbildung 3.77), wodurch eine Vielzahl von Alkoholen innerhalb kurzer Zeitintervalle selektiv zu den korrespondierenden Aldehyden und Ketonen oxidiert werden konnte. Gleichzeitig wurde mit Trimethylamin-*N*-oxid (TMAO), welches im Zuge der Reaktion zu Trimethylamin und Wasser umgesetzt wird, ein kostengünstiges sowie bisher eher selten eingesetztes Oxidationsmittel genutzt. Die beiden entwickelten Protokolle unterscheiden sich insbesondere bezüglich des Katalysators und des Lösungsmittels. Einerseits wurde mit $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ die preiswerteste Rutheniumquelle verwendet. Basierend auf dem Rutheniumgehalt belaufen sich die Kosten für klassischerweise zur Ley-Griffith-Oxidation eingesetztes Tetraalkylammoniumperruthenat(VII) auf das Sechsfache und für $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ auf das Fünffache. Andererseits wurden die Oxidationsreaktionen mit sehr geringen Mengen des luft- und feuchtigkeitsstabilen Ruthenium(II)komplexes **7a** als Katalysator durchgeführt. Die Wahl eines unpolaren *n*-Alkans als Lösungsmittel führte hierbei zur Ausbildung einer zweiten, kleinen polaren Phase, was wiederum hohe (Katalysator-) Konzentrationen und somit sehr schnelle Umsetzungen ermöglichte. Zusätzlich gestattete der Einsatz unpolarer Kohlenwasserstoffe, in denen sich Substrat und Produkt, nicht jedoch Katalysator und Oxidationsmittel lösen, als Solvens die simple Aufarbeitung der Reaktionsgemische und die Wiederverwendung des Katalysators. DFT-Rechnungen legten außerdem nahe, dass diese Oxidationen mit niedervalentem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ ablaufen können und hohe Oxidationsstufen von V-VII nicht zwingend erforderlich sind. Darüber hinaus gelang die oxidative Dehydrierung einiger Amine mit TMAO und **7a**.

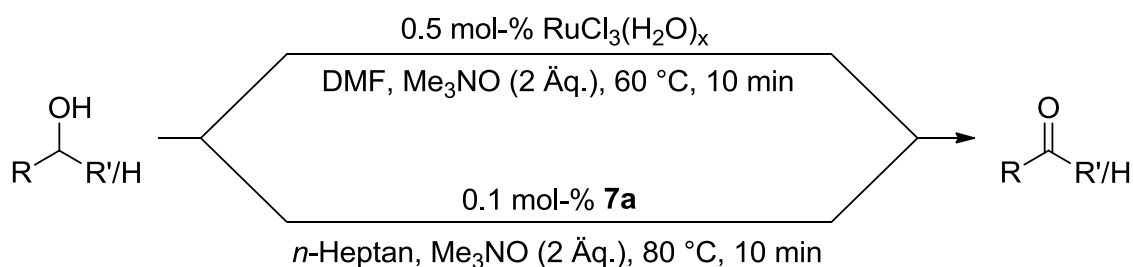


Abbildung 3.77: Entwickelte Varianten der Ley-Griffith-Oxidation von Alkoholen.

3.6 EU-Interreg-Projekt „BIOVAL“

Im Fokus des EU-Interreg-Projektes „BIOVAL“ steht die nachhaltige und zugleich gewinnorientierte Nutzung von Brauereirückständen (s. Kapitel 1.4), welche zurzeit hauptsächlich als Viehfutter genutzt werden. Prof. Dr. Werner R. Thiels Arbeitsgruppe befasst sich in diesem Zusammenhang mit den Fetten, die in diesen Nebenprodukten des Bierbrauens, dem sogenannten Biertreber, enthalten sind. Die interne Brauerei der Technischen Universität Kaiserslautern sowie die Orval-Brauerei (Belgien) stellten Treber zur Untersuchung bereit. In Zusammenarbeit mit Ranja Saynisch wurde die Lipidfraktion, die aus dem Malz stammt, in der Maische unlöslich ist und daher auf dem Treber verbleibt, zunächst mit Hilfe einer Soxhlet-Apparatur aus den getrockneten Brauereirückständen isoliert.^[412,413] Hierfür wurden mit *n*-Hexan, Chloroform und Isopropanol organische Lösungsmittel variierender Polarität verwendet, wobei der Anteil isolierter Fette 11%-15% der Trockenmasse betrug. Die erhaltenen Extrakte wurden per NMR-Spektroskopie charakterisiert und wiesen recht hohe Olefinanteile auf (s. Abbildung 3.78 und Abbildung 3.79).

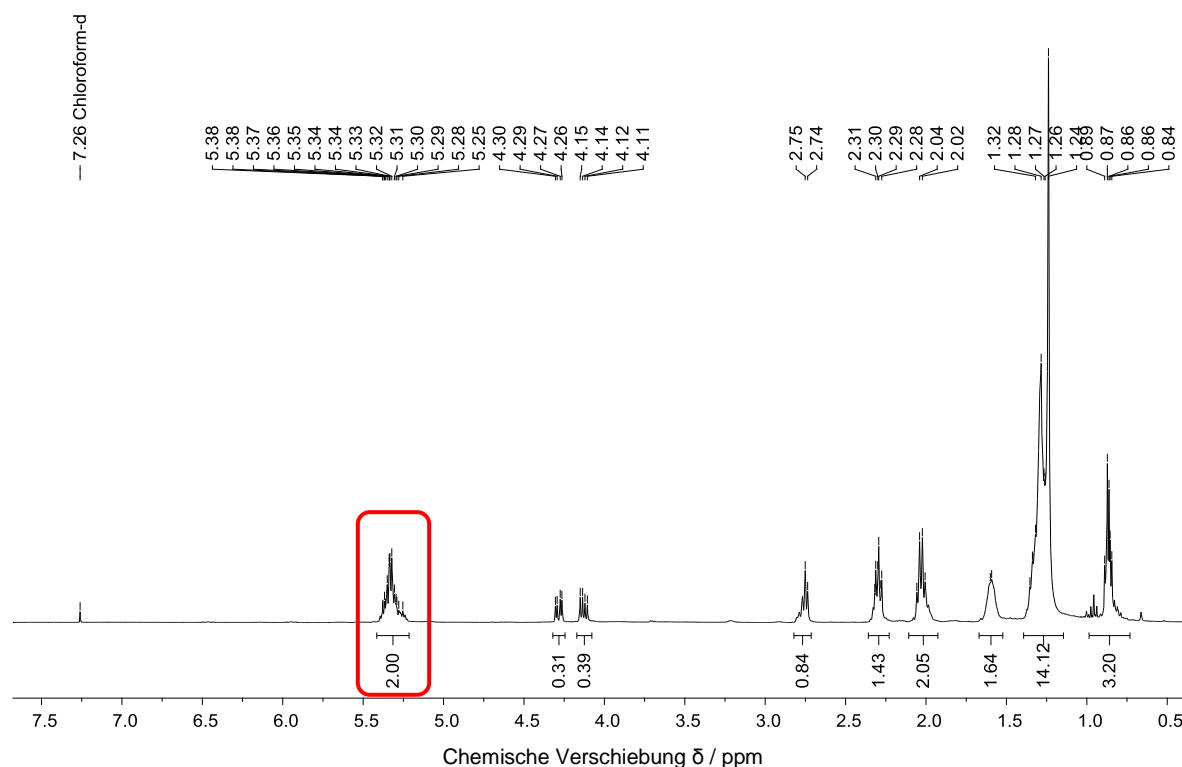


Abbildung 3.78: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) eines Extraktes (Lösungsmittel: *n*-Hexan).

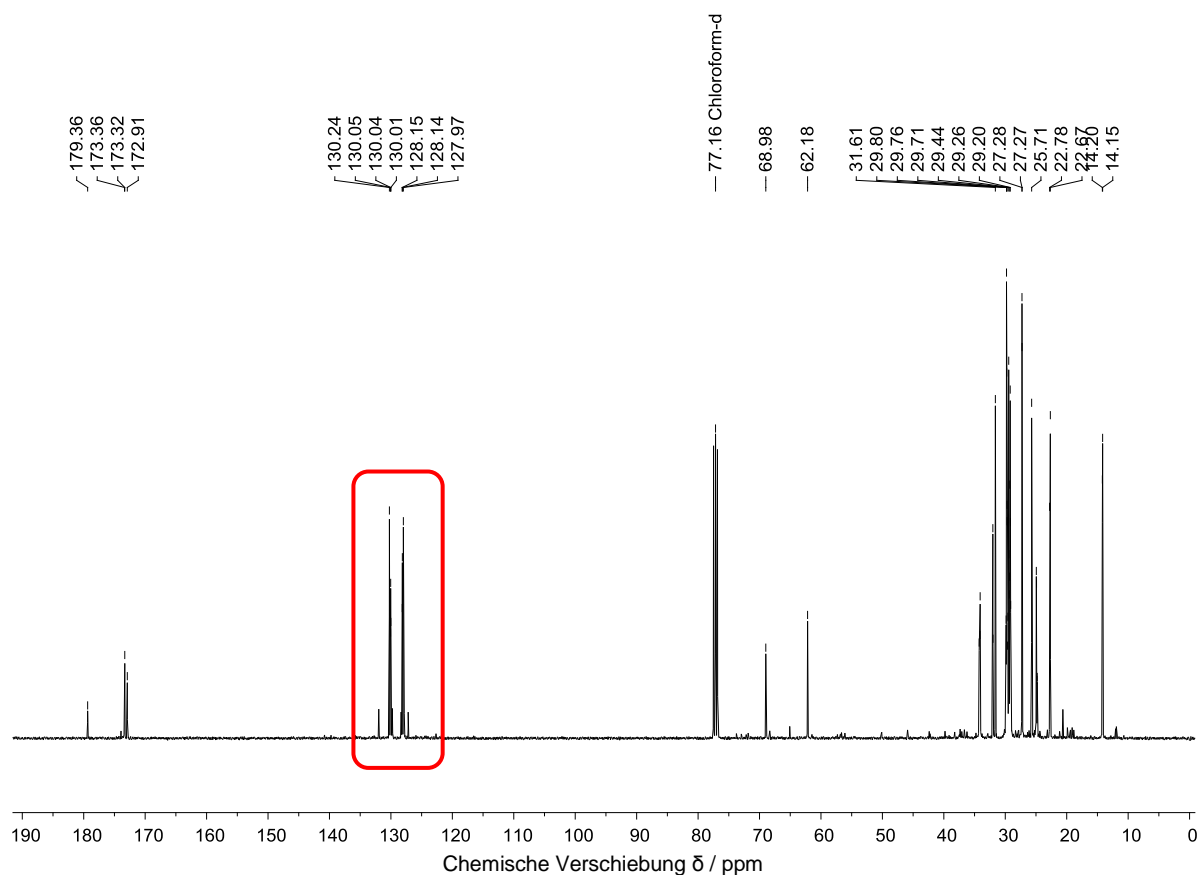


Abbildung 3.79: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) eines Extraktes (Lösungsmittel: *n*-Hexan).

Im Zuge einer grenzüberschreitenden Kooperation wurden die isolierten Extrakte außerdem von Dr. Mario Aguedo (Universität de Liège) mittels Gaschromatographie analysiert. Hierzu wurden die Proben hydrolysiert und mit BF_3 /Methanol derivatisiert. Anschließend erfolgte die GC-Quantifizierung der gebildeten Fettsäuremethylester anhand entsprechender Standards (s. Tabelle 3.25). Wie bereits aus den NMR-Spektren ersichtlich, enthalten die Treberextrakte relativ hohe Anteile ungesättigter Verbindungen, wobei insbesondere die einfach ungesättigte Öl- und die doppelt ungesättigte Linolsäure mit einem Gehalt von ungefähr 33%-38% zu nennen sind. Diese beiden ungesättigten Fettsäuren eignen sich sehr gut für weitere Funktionalisierungen. Insgesamt befinden sich sowohl Anteil als auch Zusammensetzung der Lipidfraktion im Bereich vorangegangener Arbeiten zu Brauereirückständen, wobei die Ergebnisse der Literatur teils stark variieren.^[252,254-262]

Tabelle 3.25: Quantifizierte Massenanteile einiger Fettsäuremethylester.

Zahl der C-Atome:Doppelbindungen	Massenanteile / %		
	<i>n</i> -Hexan	CHCl ₃	Isopropanol
C14	0.2	0.2	0.2
C16	14.7	16.6	16.3
C18	1.3	1.2	1.0
C18:1	5.4	6.2	6.0
C18:2	27.8	32.3	29.1
C18:3 γ	3.0	3.4	2.8
C20	0.2	0.2	0.2
C20:1	0.3	0.4	0.5
C22	0.6	0.6	0.8

Grundsätzlich bestehen mehrere Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung von Triglyceriden (s. Abbildung 3.80). So können im Zuge einer basenkatalysierten, irreversiblen Verseifung (üblicherweise mit Alkalihydroxiden) beispielsweise die Salze der enthaltenen Fettsäuren und Glycerin gewonnen werden.^[269] Eine weitere sehr bedeutende sowie vielfach angewandte Transformation ist die Umesterung der Fette.^[269] In einer Gleichgewichtsreaktion erfolgt dabei die Substitution eines Alkoholrestes, wodurch der ursprüngliche Fettsäureester derivatisiert wird. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Produktion von Biodiesel, welche in großindustriellem Maßstab betrieben wird.^[414] Durch die Umesterung vorwiegend pflanzlicher Fette mit Methanol werden die korrespondierenden Fettsäuremethylester und Glycerin in hohen Mengen erzeugt. Daneben wurden sowohl heterogene als auch homogene Katalysatorsysteme zur Hydrierung von Fettsäureestern entwickelt, was den direkten Zugang zu Fettalkoholen aus den jeweiligen Estern ermöglicht.^[415] Die Auftrennung der Triglyceride in diese Einzelkomponenten und deren anschließende selektive Weiterverarbeitung kann zur Wertschöpfung des Birtreibers beitragen.

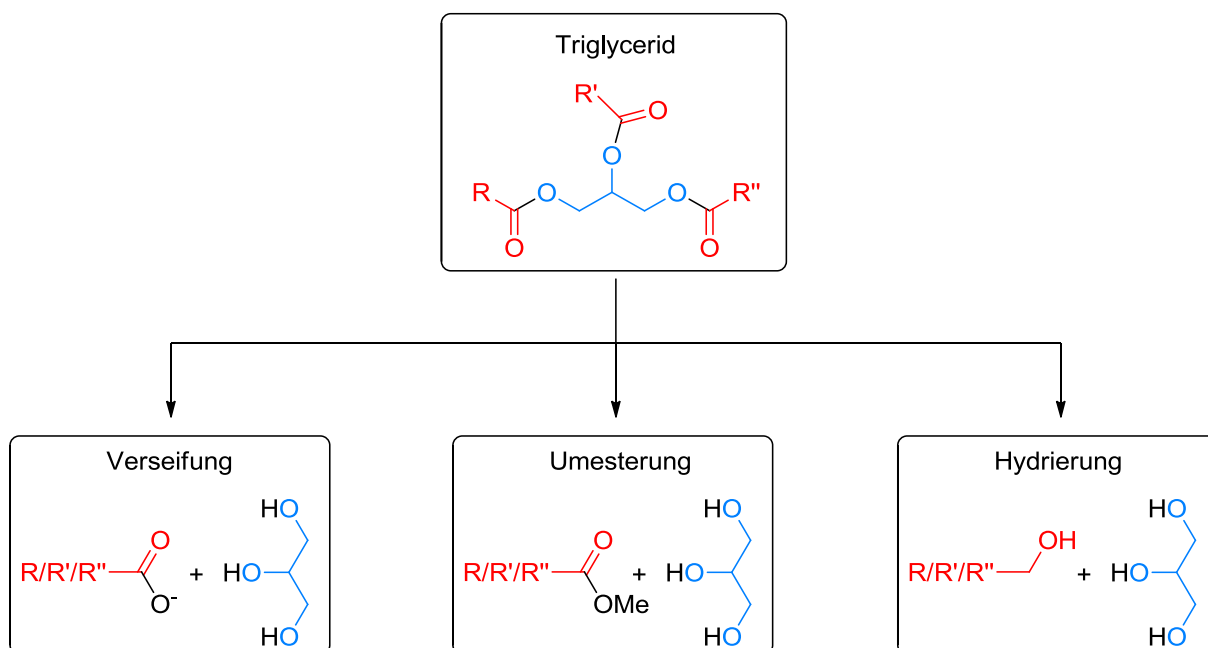


Abbildung 3.80: Möglichkeiten zur Weiterverarbeitung von Triglyceriden.

Die katalytische Dehydrierung des anfallenden Glycerins geht mit einer deutlichen Wertsteigerung einher und ist Teil der Verwertung der Treberfette. Selektive Oxidationsreaktionen einer OH-Gruppe liefern die entsprechenden Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren, welche wiederum als Bausteine für chemische Synthesen eingesetzt werden können (s. Abbildung 3.81). Die Dehydrierung des dreiwertigen Alkohols Glycerin zum 1,3-Dihydroxyaceton (DHA) beziehungsweise Glyceraldehyd kann prinzipiell mittels Transferhydrierung realisiert werden. Beim Einsatz von Glycerin als Lösungsmittel und Wasserstoffquelle dieser Reaktion wurden jedoch Folge- und Nebenreaktionen beobachtet (s. Kapitel 3.3.2). Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der Wertstoffe startet mit der vorübergehenden Schützung zweier OH-Gruppen per Acetalbildung mit Aceton oder Formaldehyd.^[416] Letzteres schützt einerseits die vicinalen und andererseits die isolierten Hydroxygruppen. Die Zyklisierung mit Aceton beziehungsweise Einführung einer Isopropylidengruppe ergibt dagegen hauptsächlich Solketal. Klassischerweise wird dieses mit Hilfe stöchiometrischer Oxidationsmittel unter teils relativ harschen Reaktionsbedingungen oxidiert.^[417-421] Alternative Versuche, die jeweils ungeschützte OH-Gruppe der Glycerinderivate unter Anwendung der in Kapitel 3.5 erarbeiteten katalytischen Protokolle mit TMAO und **7a** respektive RuCl₃(H₂O)_x zu oxidieren, waren nicht zielführend.

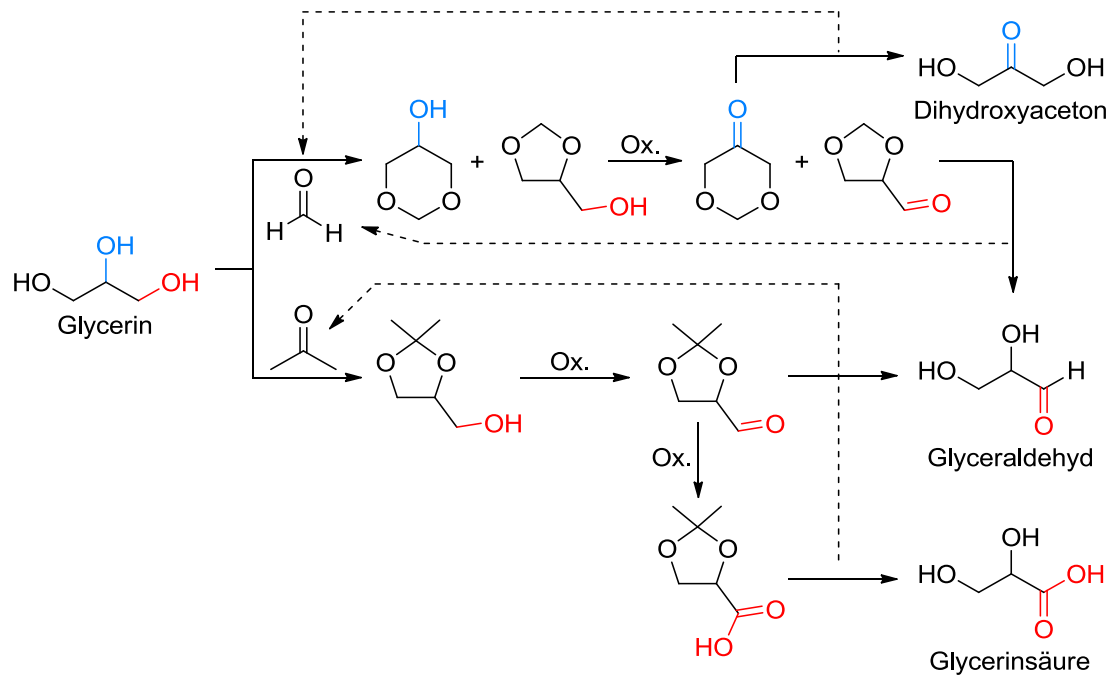


Abbildung 3.81: Verwertung des Glycerins.

Eine Möglichkeit zur Verwertung der Fettsäureester ist die Spaltung der langen Ketten per Baeyer-Villiger-Oxidation^[422-424] in kleinere Bausteine, welche für die chemische Synthese sowie die Polymerchemie genutzt werden können. Die hierzu benötigte Ketogruppe kann etwa durch Oxidation interner Olefine, welche in den Treberfetten zahlreich vorhanden sind (hoher Gehalt an Linol- und Ölsäure), generiert werden.^[425,426] In Anlehnung an Knight *et al.* wurde die Verarbeitung der als Modellsubstrat fungierenden Ölsäure näher untersucht (s. Abbildung 3.82).^[426]

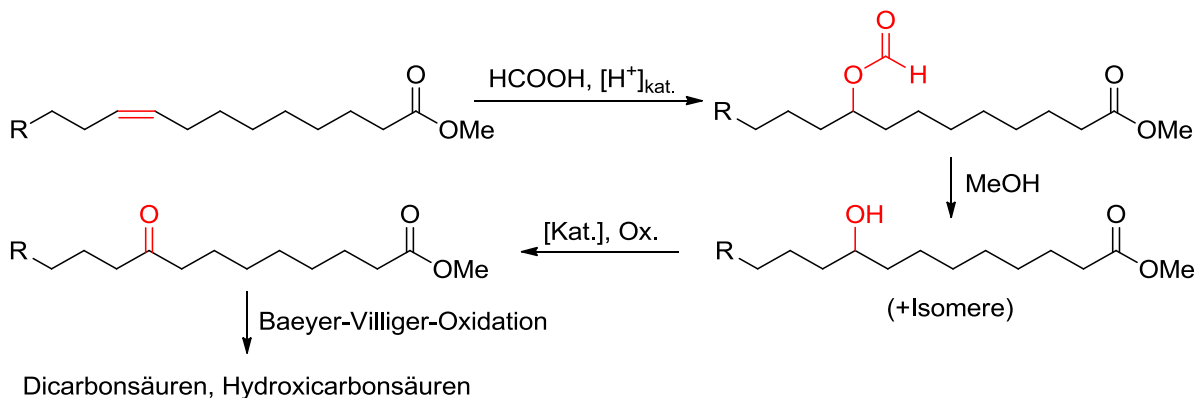


Abbildung 3.82: Verwertung ungesättigter Fettsäureester.

Innerhalb von 20 Stunden erfolgte zunächst die säurekatalysierte Addition von Ameisensäure an die Doppelbindung der einfach ungesättigten Ölsäure. Der Reaktionsverlauf wurde dabei NMR-spektroskopisch verfolgt (s. Abbildung 3.83).

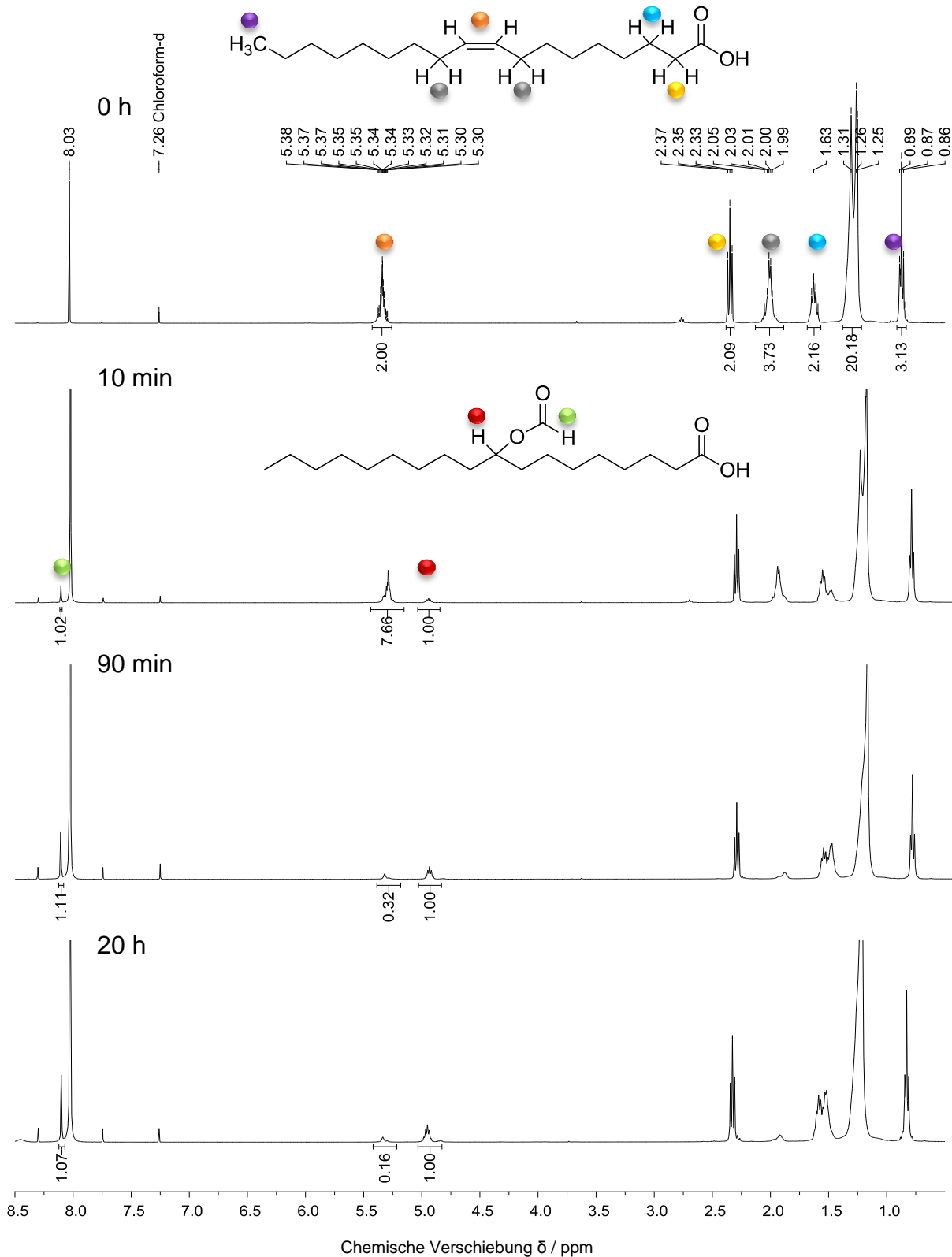


Abbildung 3.83: Addition von Ameisensäure an die Doppelbindung der Ölsäure.

Mit zunehmender Reaktionsdauer konnte eine Abnahme der olefinischen Protonen beobachtet werden. Gleichzeitig waren bereits nach einer Zeitspanne von zehn Minuten charakteristische Signale der Addition erkennbar, die im weiteren Verlauf kontinuierlich an Intensität gewannen. Im Anschluss wurde das Isomergemisch der unterschiedlichen Additionsprodukte mit Methanol zu den entsprechenden Methylhydroxystearaten umgeestert. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der isolierten Hydroxyester ist in Abbildung 3.84 aufgeführt.

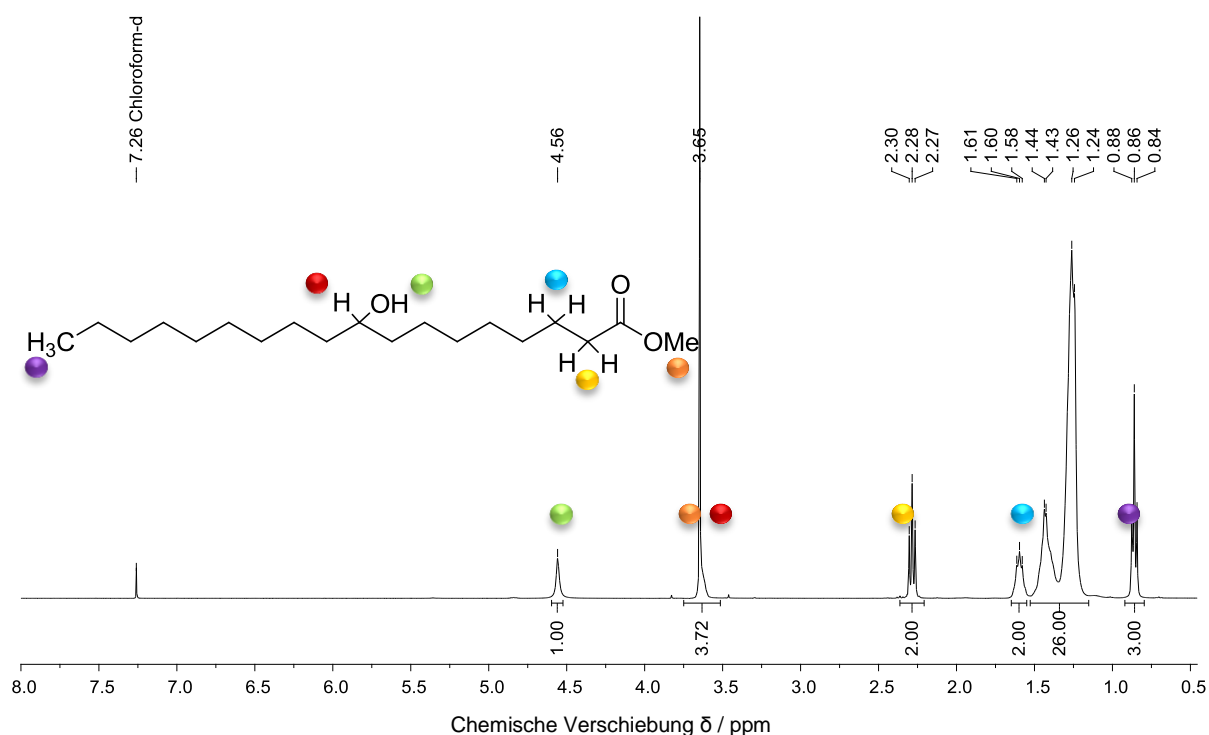


Abbildung 3.84: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) der Hydroxyester.

Die selektive Dehydrierung sowohl dieser sekundären Hydroxyverbindungen als auch diverser Fettalkohole gemäß der in Kapitel 3.5 ausgearbeiteten Oxidationsprotokolle wurde im Rahmen der Masterarbeit von Bianca Kaiser bereits erfolgreich vollzogen.^[427] Insbesondere die Darstellung der Fettsäurealdehyde, welche vor allem in der Riechstoffindustrie, in Pheromonen oder in der Feinchemikaliensynthese Verwendung finden, ist mit einer enormen Wertsteigerung verbunden.^[428]

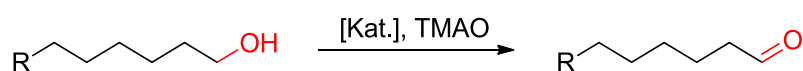


Abbildung 3.85: Oxidation der Fettalkohole.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden bispyrazolypyridinhaltige Rutheniumkomplexe dargestellt und hinsichtlich ihrer Aktivität in homogenkatalytischen Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen untersucht. Die synthetisierten Liganden enthielten jeweils ein 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinrückgrat, welches über Kondensations- und Ringschlussreaktionen aufgebaut wurde. Abbildung 4.1 vermittelt eine Übersicht der literaturbekannten Darstellung dieser tridentaten *N,N,N*-Ligandengrundstruktur sowie deren Umsetzung mit einer geeigneten Ruthenium(II)-Vorstufe. Ausgehend von kostengünstigen Startmaterialien konnte basierend auf dieser Syntheseroute zunächst der gewünschte Übergangsmetallkatalysator in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit isoliert werden.

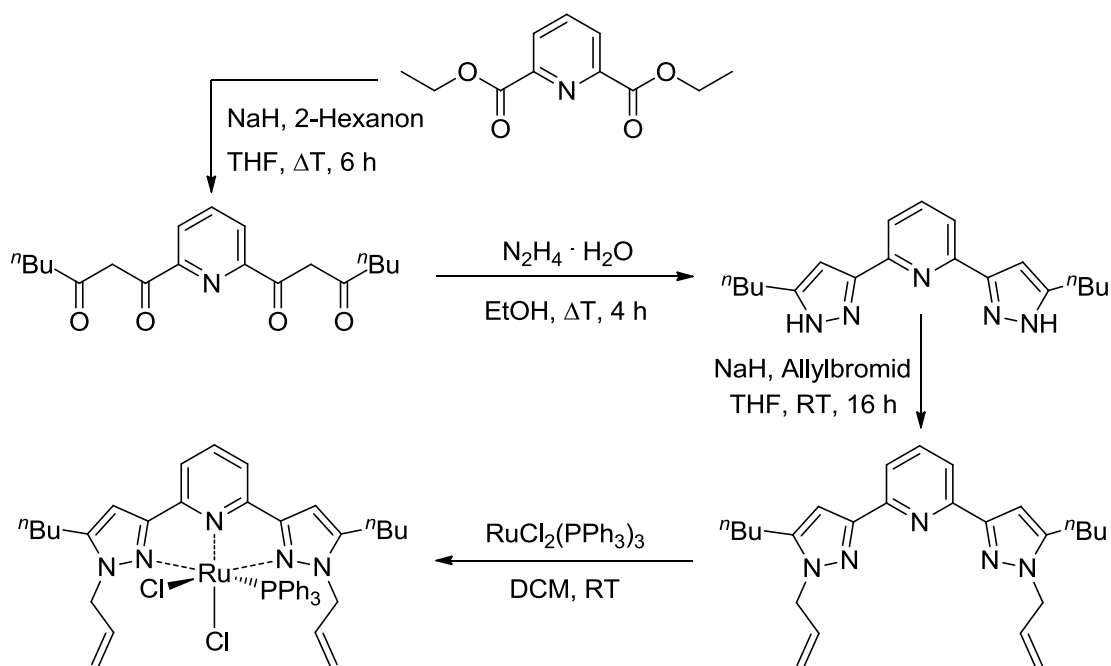


Abbildung 4.1: Syntheseroute zur Darstellung des Katalysators.

Der luft- und feuchtigkeitsstabile Ruthenium(II)-Komplex wurde anschließend erfolgreich als homogener Katalysator zur Transferhydrierung des Modellsubstrates Acetophenon mit Isopropanol als Lösungsmittel und Wasserstoffquelle eingesetzt. Eingangs erfolgte eine Optimierung der Reaktionsbedingungen, die mitunter ergab, dass die Umsetzung der Carbonylverbindung im vorliegenden Katalysatorsystem die

Gegenwart geringer Mengen einer Base erfordert. Außerdem ermöglichte die Anwendung des Prinzips von Le Chatelier die Erweiterung der Substratbreite der Transformation. Per Reaktivdestillation gelang das kontinuierliche Abtrennen des Nebenproduktes Aceton und somit eine Verschiebung der teils sehr ungünstigen Gleichgewichtskonzentrationen zugunsten der Produkte. Innerhalb kurzer Zeitspannen konnten infolgedessen unterschiedliche Substrate bei sehr geringer Katalysatorbeladung nahezu quantitativ hydriert werden. Eine weitere Zielsetzung war die Substitution des üblicherweise zur Transferhydrierung genutzten Isopropanols durch Wasserstoffquellen, die insbesondere aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich sind. Dieses Bestreben wurde mit dem Einsatz von Glycerin, Methanol und Ethanol erfolgreich umgesetzt. Bereits nach recht kurzen Zeitintervallen wurde bei Verwendung von Glycerin respektive Methanol allerdings eine Stagnation der Reaktion beobachtet, welche auf Nebenreaktionen sowie eine Vergiftung des Katalysators zurückgeführt werden konnte. Infolge einer geschickten Reaktionsführung gelang demgegenüber die katalytische Transferhydrierung verschiedener Substrate mit Ethanol als Wasserstoffdonor und Lösungsmittel bei ausgesprochen milden Bedingungen. Im Zuge dieser Reaktion wird der primäre Alkohol Ethanol in den korrespondierenden, hochreaktiven Acetaldehyd überführt, dessen Entfernung aus dem Reaktionsgemisch essentieller Bestandteil des entwickelten Konzeptes ist. Durch das konstante Eintragen eines Inertgasstromes in die Reaktionslösung wurde der Aldehyd, umgehend nach dessen Bildung, aus dem Gleichgewicht entfernt. Somit konnten einerseits unerwünschte Nebenreaktionen oder eine Katalysatorvergiftung vermieden und andererseits die Produktkonzentrationen nach Le Chatelier erhöht werden.

Insgesamt konnten zwei praktische Protokolle zur Transferhydrierung mit Isopropanol beziehungsweise Ethanol etabliert werden, welche die nachhaltige und zugleich effektive Umsetzung verschiedener Substrate unter Anwendung des Prinzips von Le Chatelier gestatten (s. Abbildung 4.2). Die Berücksichtigung verfahrenstechnischer Aspekte nimmt dabei eine Schlüsselrolle ein. Gegenstand zukünftiger Arbeiten könnte die Erweiterung der Anwendungsbreite der erarbeiteten Konzepte, beispielsweise in Form einer reduktiven Aminierung *in-situ* generierter Imine, sein. Ferner sollten weitere interessante, nachhaltige Rohstoffe wie etwa Glukose als potentielle Wasserstoffquellen des Katalysatorsystems getestet werden. Experimente mit Isotopenmarkierung durch Deuterium könnten darüber hinaus entscheidende Erkenntnisse zur Aufklärung des vorliegenden Reaktionsmechanismus liefern.

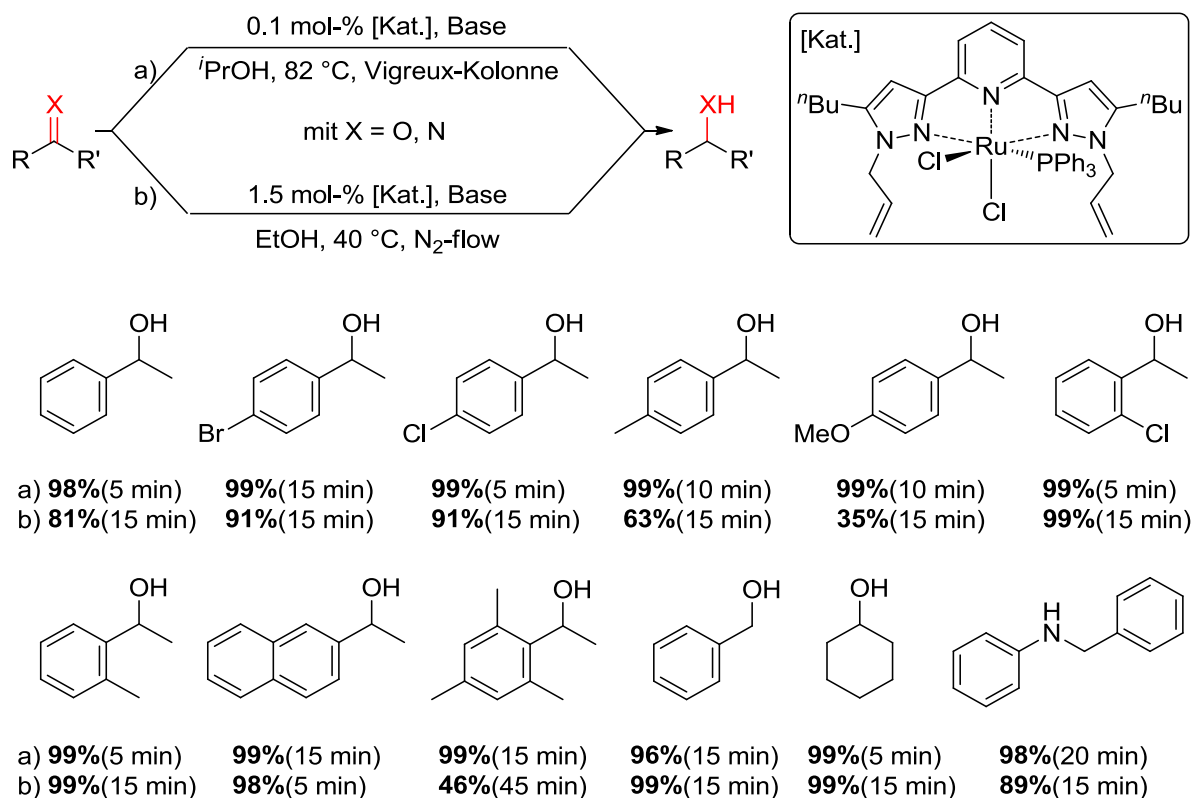


Abbildung 4.2: Anwendungsbeispiele der optimierten Transferhydrierung mit Isopropanol oder Ethanol.

Ein weiterer wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit war die selektive Funktionalisierung der Katalysatorgrundstruktur. Die derivatisierten Komplexe wurden jeweils hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in der Transferhydrierung von Acetophenon mit Ethanol untersucht. Auf diese Weise konnten grundlegende Einblicke in die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen des Systems gewonnen werden. Abbildung 4.3 verschafft einen Überblick über die durchgeführten Funktionalisierungen. Zunächst erfolgte eine gezielte Variation der elektronischen Eigenschaften des Bispyrazolylpyridinliganden. Hierzu wurden sowohl elektronenschiebende als auch elektronenziehende Gruppen selektiv in 4-Position der Pyrazolringe eingeführt. Diese Funktionalisierung beeinflusst die Donor- und Akzeptoreigenschaften des Liganden und wirkt sich unmittelbar auf die katalytische Aktivität der korrespondierenden Ruthenium(II)komplexe aus. Hierbei legt eine grafische Auftragung der experimentell ermittelten TOF gegen die σ_p -Parameter der Hammett-Gleichung nahe, dass im erforschten System eine lineare Freie-Enthalpie-Beziehung besteht. Anhand dieses Zusammenhangs könnten Prognosen zur katalytischen Aktivität anders substituierter Komplexe getroffen werden. Mit zunehmender Elektronendichte und σ -Donorstärke wurde eine Verbesserung der

Katalysatorleistung beobachtet, weshalb sich weiterführende Studien vor allem mit der Einführung elektronenschiebender Gruppen wie etwa OMe oder NMe₂ beschäftigen sollten. Neben der Funktionalisierung des Ligandenrückgrats wurde auch die Bedeutung der *N*-Allylierung eruiert. Durch Substitution der Allyleinheiten gegen *n*-Propylketten konnte gezeigt werden, dass die Alkenylfunktionalisierung insbesondere zur (Vor-)Koordination und zur Synthese der Ruthenium(II)komplexe, nicht aber für deren katalytische Aktivität, relevant ist. Im Zuge nachfolgender Arbeiten könnte eine Immobilisierung der Katalysatoren, beispielsweise durch Funktionalisierung des Liganden mit entsprechenden Linkern, angestrebt werden, um von den Vorteilen sowohl homogener als auch heterogener Katalyse zu profitieren. Die Variation der *N*-Alkylierung stellt ein weiteres Forschungsthema dar. Durch die Einführung entsprechender Gruppen könnten etwa Makrozyklen aufgebaut oder asymmetrische Hydrierungsreaktionen realisiert werden. Zudem wären die Substitution des Pyridinfragments gegen einen Benzolring (kombiniert mit einer C-H-Aktivierung bei Komplexbildung) sowie der Einsatz anderer Übergangsmetalle von Interesse.

Daneben wurden verschiedene Ligandenaustauschreaktionen vollzogen. So gelang etwa die Umhalogenierung des Katalysators per Finkelstein-Reaktion. Allerdings erzielten der isolierte Dibromido- und Diiodidokomplex schlechtere Katalyseergebnisse als die ursprüngliche Dichloridoverbindung. Dasselbe gilt auch für die synthetisierten (di-)kationischen Katalysatoren, welche durch Umsetzung mit Silber-salzen erhalten wurden. Zusätzlich gelang die Substitution des Triphenylphosphans gegen unterschiedliche Liganden. Die koordinierenden Eigenschaften der Allylseitenketten wurden in einer Reaktion mit [RuCl₂(η⁶-*p*-cymol)]₂ zur Darstellung eines Olefin-komplexes ausgenutzt. Die verzerrte Oktaedergeometrie um das Übergangsmetall wird dabei von der *N,N,N*-Bindungstasche, zwei zueinander *trans*-ständigen Chloriden sowie einer koordinierenden Alkenylgruppe des Liganden gebildet. Die reversible und relativ schwache Olefinkoordination erfolgt dabei unter starker geometrischer Spannung des Systems. Diese Verbindung ermöglicht den Zugang zu einer Vielzahl funktionalisierter Komplexe bei geringem synthetischem Aufwand. So konnten durch Zugabe geeigneter Liganden zum Olefinkomplex unterschiedliche Donoren am Ruthenium(II)zentrum koordiniert werden. Dabei beeinflussen sowohl Sterik als auch Temperatur die *cis-trans*-Isomerie der Halogenide, was wiederum von entscheidender Bedeutung für die katalytische Aktivität der Komplexe ist. Im Gegensatz zur *cis*- geht die *trans*-Anordnung der Chloride mit einem Verlust der Katalysatorleistung einher.

Ziel weiterführender Arbeiten könnte die Derivatisierung der Komplexe mit verschiedenen Anionen sowie Carboxylaten sein. Durch basische Funktionalisierung könnte möglicherweise eine Transferhydrierung ohne externe Basenzugabe realisiert werden. Der luft- und feuchtigkeitsstabile Olefinkomplex eröffnet zudem eine Reihe neuer Perspektiven. Einerseits könnten per Koordination entsprechender Liganden oder Metallverbindungen zahlreiche Komplexe sowie multimetallische Systeme dargestellt werden. Andererseits könnte die Umsetzung mit Diazoverbindungen Katalysatoren zur Cyclopropanierung oder Olefinmetathese liefern.

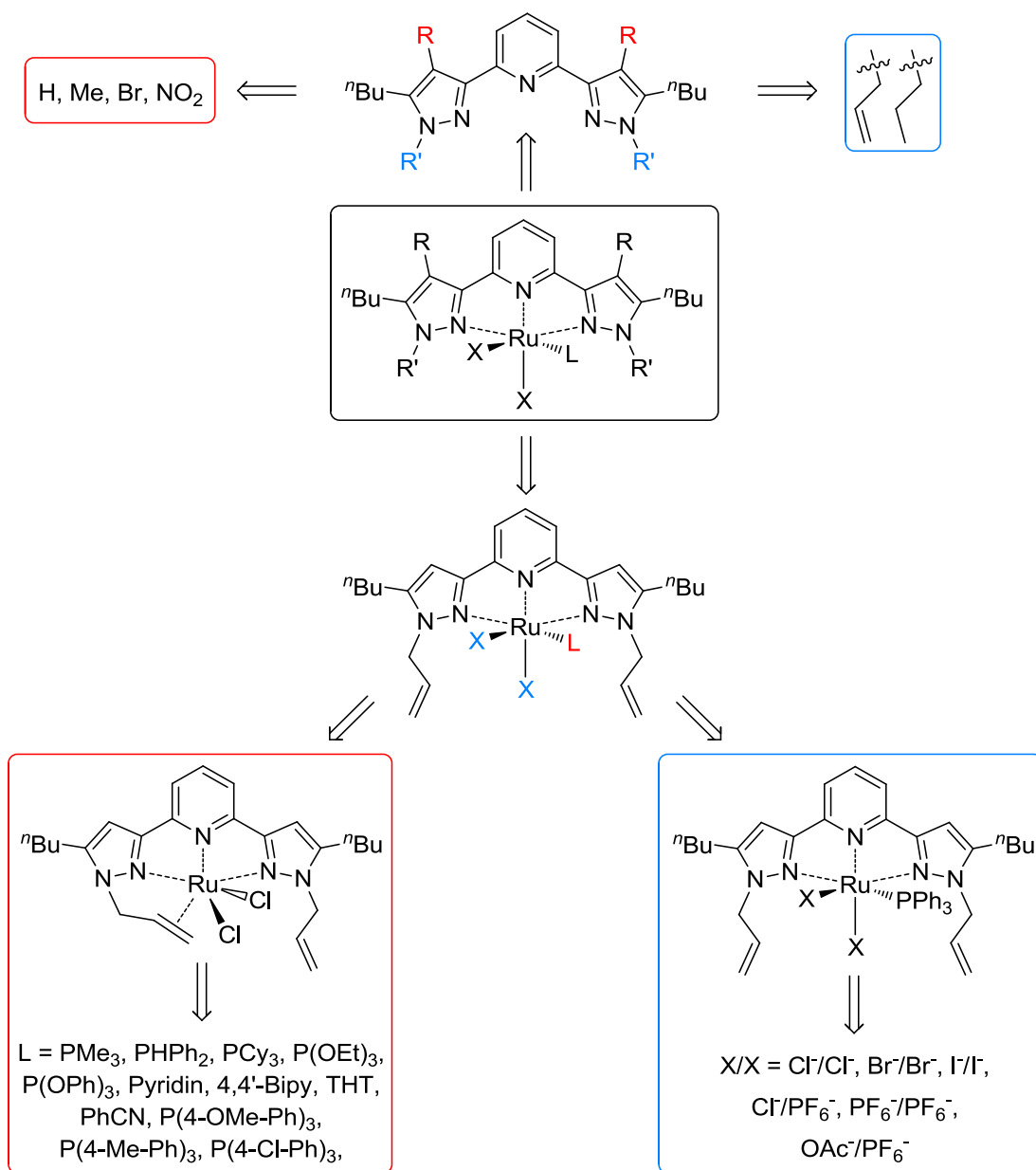


Abbildung 4.3: Selektive Funktionalisierung des Katalysators zur Untersuchung der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen.

Außerdem wurden zwei praktische und sehr effiziente Varianten der Ley-Griffith-Oxidation erarbeitet, welche die Oxidation von Alkoholen innerhalb kurzer Zeit gestatteten (s. Abbildung 4.4). Mit Trimethylamin-*N*-oxid wurde hierzu ein preiswertes und bislang selten eingesetztes Oxidationsmittel verwendet. Die entwickelten Protokolle unterscheiden sich hinsichtlich des eingesetzten Katalysators und Lösungsmittels. Einerseits konnte mit $\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_x$ die kostengünstigste Rutheniumquelle als Katalysator genutzt werden. Andererseits erfolgte die Oxidation mit sehr geringen Mengen des synthetisierten Bispyrazolylpyridinkomplexes in *n*-Heptan, wodurch ein zweiphasiges System ausgebildet wurde. Dies vereinfacht die Aufarbeitung der Reaktionsgemische und ermöglicht eine Wiederverwendung des Katalysators. Darüber hinaus legten DFT-Rechnungen nahe, dass diese Oxidationsreaktionen mit niedervalentem $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{IV}}$ ablaufen können und hohe Oxidationsstufen von V-VII nicht zwingend erforderlich sind. In zusätzlichen Arbeiten könnte die Heterogenisierung der Protokolle, etwa durch Auftragung des Rutheniumkatalysators auf Trägermaterialien mittels ionischer Flüssigkeiten, untersucht werden. Dadurch könnten neben den getesteten Alkoholen und Aminen weitere Substrate oxidiert werden. Insbesondere bezüglich des „BIOVAL“-Projektes, in dessen Rahmen bereits eine Analyse der Lipide sowie erste Studien an Modellverbindungen erfolgten, ist die Oxidation langkettiger (Fett-)Alkohole von Interesse. Die gewonnenen Erkenntnisse könnten auch auf andere Rohstoffe, wie etwa Kaffee, übertragen werden.

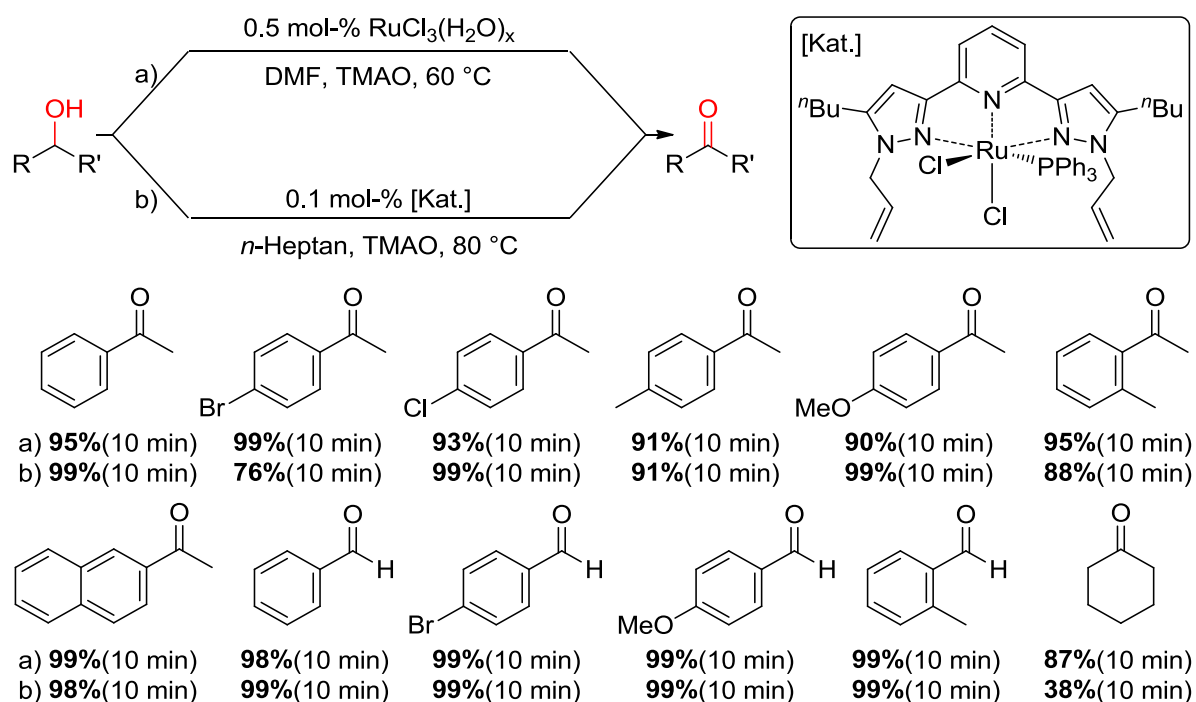


Abbildung 4.4: Anwendungsbeispiele der entwickelten Ley-Griffith-Varianten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Anmerkungen und Informationen

Im nachstehenden Teil der Arbeit sind die Versuchsvorschriften aller durchgeführten Experimente sowie die jeweiligen Produkte inklusive Charakterisierung aufgeführt. Des Weiteren enthält das Kapitel grundlegende Informationen hinsichtlich der durchgeführten Analytik, der verwendeten Chemikalien, Lösungsmittel, Programme und Arbeitstechniken beziehungsweise -vorschriften.

Die verwendeten Chemikalien wurden bei den Unternehmen *abcr GmbH*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Fisher Scientific*, *Merck / Sigma Aldrich*, *Strem Chemicals*, *TCI Chemicals* und *VWR* erworben und ohne weitere Reinigung direkt zur Synthese eingesetzt. Sowohl die Substrate zur Katalyse als auch die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch nach Standardverfahren aufgereinigt.^[429] Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan und Toluol wurden einer „MB-SPS-800“ Trocknungsanlage der Firma *M. Braun* entnommen. Alle Lösungsmittel wurden über Molsieb (3 Å beziehungsweise 4 Å) gelagert, das zuvor mit Hilfe einer Heißluftpistole erhitzt und anschließend im Ölpumpenvakuum (10^{-3} mbar) abgekühlt wurde. Zum Entfernen von Sauerstoff wurde zudem mit Hilfe einer Edelstahlkanüle für jeweils zehn Minuten ein Inertgasstrom durch die Lösungsmittel geleitet. Feststoffe wurden vor Gebrauch im Ölpumpenvakuum getrocknet. Sowohl die Synthesen als auch die Katalysen erfolgten unter einer Inertgasatmosphäre, bestehend aus Stickstoff der Firma *Alphagaz*[™]. Neben Standard Schlenktechniken wurde auch Kanülentechnik in Kombination mit Septen angewandt. Alle verwendeten Glasgerätschaften wurden vor Benutzung je dreimal mit einer Heißluftpistole im Ölpumpenvakuum ausgeheizt und daraufhin mit Stickstoff geflutet, um Feuchtigkeitsspuren in der Apparatur zu eliminieren. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wurden unter Lichtausschluss in einer Inertgasatmosphäre gelagert und stets mit Hilfe von Standard-Schlenktechniken gehandhabt.

Zur Anfertigung des Manuskriptes wurde Microsoft® Office 2013 © *Microsoft Corporation* verwendet. Die Molekülstrukturen, Reaktionsgleichungen, wie auch sonstige chemische Abbildungen und Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 12.0

© *CambridgeSoft Corporation* erstellt. OriginPro 8G © *OriginLab Corporation* wurde zur Auftragung, Bearbeitung und Auswertung experimentell erhaltener Daten und Graphen eingesetzt. Die Bildbearbeitung aller aufgenommenen und in dieser Arbeit dargestellten Fotos der Laborausstattung und -geräte erfolgte mit dem Freewareprogramm GIMP 2.10.12 von *The GIMP Development Team*, welches unter GPLv3+ Lizenzen veröffentlicht wird.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die Aufnahme der Kernspinresonanzspektren erfolgte an den FT-NMR-Spektrometern „Avance 400“ beziehungsweise „Avance 600“ der Firma *Bruker* (Billerica / USA). Es wurden ^1H -NMR-, breitbandenkoppelte ^{13}C -NMR-, ^{19}F -NMR- sowie ^{31}P -NMR-Spektren vermessen. Die Messfrequenzen der oben genannten Spektrometer sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Die Durchführung aller Messungen am Gerät „Avance 600“ erfolgte durch Christiane Müller.

Tabelle 5.1: Messfrequenzen der FT-NMR-Spektrometer.

	$\nu(^1\text{H})$ / MHz	$\nu(^{13}\text{C})$ / MHz	$\nu(^{19}\text{F})$ / MHz	$\nu(^{31}\text{P})$ / MHz
Avance 400	400.1	100.6	376.5	162.0
Avance 600	600.1	150.9	-	243.0

Ein Großteil der NMR-Spektren wurde mit Chloroform-*d* und Dimethylsulfoxid-*d*₆ als Lösungsmittel aufgenommen. Falls nicht anders vermerkt, wurden die Messungen bei Raumtemperatur (20 °C) durchgeführt. Die Auswertung und Bearbeitung der Spektren erfolgte mit der Software MestReNova 6.0.2 © *Mestrelab Research S.L Corporation*. Chemische Verschiebungen δ sind in einer ppm-Skala angegeben, wobei die Restsignale nicht deuterierter Moleküle des jeweils eingesetzten Lösungsmittels als ^1H -NMR-Referenz dienen (Chloroform-*d*: $\delta(^1\text{H})$ / ppm = 7.26, $\delta(^{13}\text{C})$ / ppm = 77.16; Dimethylsulfoxid-*d*₆: $\delta(^1\text{H})$ / ppm = 2.50, $\delta(^{13}\text{C})$ / ppm = 39.52). Signalmultiplizitäten werden durch die Abkürzungen br (breit), s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) sowie m (Multiplett) und die entsprechenden Kopplungskonstanten *J* in Hertz wiedergegeben.

Die Zuordnung der NMR-Signale aller synthetisierten Bispyrazolylpyridinliganden sowie der korrespondierenden Rutheniumkomplexe ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

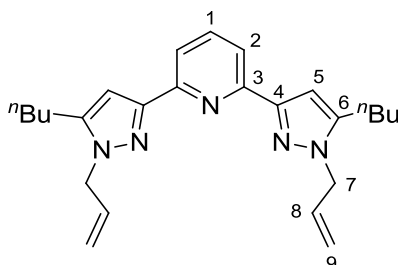


Abbildung 5.1: Atomnummerierung zur Zuordnung der NMR-Signale.

5.2.2 Elementaranalyse (CHNS)

Die Bestimmung der prozentualen Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den dargestellten Verbindungen erfolgte in der Analytikabteilung des Fachbereichs Chemie mit Hilfe eines Elementaranalysators „vario Micro cube“ der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Langenselbold / Deutschland). Alle Messungen wurden von Birgit Dusch und Jana Ellmer durchgeführt.

5.2.3 Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Infrarotspektroskopische Messungen wurden an einem Spektrometer „FT-IR Spectrum 100“, ausgestattet mit einer ATR-Messzelle, der Firma *PerkinElmer* (Waltham / USA) durchgeführt. Alle Spektren wurden in einem Messbereich von 4000 cm⁻¹ bis 650 cm⁻¹ aufgenommen. Die Signale sind jeweils in Wellenzahlen (cm⁻¹) und die Intensität der beobachteten Banden mit m (engl. *medium*), s (engl. *strong*) und w (engl. *weak*) angegeben. Die Bearbeitung der Spektren erfolgte mit dem Programm Spectrum 6.3.5 © *PerkinElmer Corporation*.

5.2.4 Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)

Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte an einem „amaZon ETD“ Quadrupol-Ionenfalleninstrument der Firma *Bruker* (Billerica / USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durch Matthias Klein sowie Maximilian Huber. Untersuchte Verbindungen wurden zunächst in Dichlormethan gelöst und auf eine Konzentration von ca. $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ verdünnt. Anschließend wurden die Probenlösungen mit Hilfe einer Spritzenpumpe bei einer Flussgeschwindigkeit von $2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ in die ESI-Kammer eingespritzt und sowohl im positiven als auch im negativen Ionisationsmodus vermessen. Zur Steuerung des Instruments wurde die Software *trapControl 7.2* © *Bruker Corporation* und zur Datenauswertung das Programm *Data Analysis 4.0* © *Bruker Corporation* verwendet.

5.2.5 Röntgenstrukturanalyse (RSA)

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden an einem Röntgendiffraktometer „Oxford Diffraction Gemini S Ultra“ der Firma *Rigaku* (Tokyo / Japan) von Dr. Yu Sun und Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker vermessen. Die nachfolgende Auswertung der Daten bzw. Strukturaufklärung und -verfeinerung erfolgte mit den Programmen *SHELXS-97* sowie *SHELXL-97*. Mit der Software *Diamond 4.4.1* © *Crystal Impact GbR* (Bonn / Deutschland) wurden die daraus resultierenden Kristallstrukturen schließlich bearbeitet und abgebildet.

5.2.6 Gaschromatographie (GC)

Gaschromatographische Messungen erfolgten zur Analyse und Quantifizierung der katalytischen Experimente. Hierfür wurde ein *Clarus 580* Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (FID) der Firma *PerkinElmer* (Waltham / USA) in Verbindung mit einer Säule vom Typ *FS-OV-1701-CB-0.25* des Unternehmens *CS-Chromatographie Service GmbH* (Langerwehe / Deutschland) verwendet. Die eingesetzte Säule wies eine Länge von 30 m, einen Innendurchmesser von 0.25 mm und eine Materialzusammensetzung von 86% Methylsilikon sowie jeweils 7% Phenyl-

und Cyanopropylgruppen auf. Helium fungierte als Trägergas, synthetische Luft und Wasserstoff (im Verhältnis 10:1) als Verbrennungsgase. Des Weiteren wurden die Injektortemperatur auf 250 °C und die Detektortemperatur auf 320 °C festgelegt. Die Auswertung der Messungen wurde mit Hilfe des Programmes TotalChrom © *PerkinElmer Corporation* durchgeführt.

Aufgrund der weiten Substratbreite der katalytischen Untersuchungen, war für eine erfolgreiche Trennung der einzelnen Reaktionskomponenten eine Variation der Parameter Temperatur und Verweildauer notwendig. Ausgehend von 80 °C als Starttemperatur erfolgte, je nach eingesetztem Edukt, eine Anpassung des angelegten Temperaturgradienten. Die Aufheizrate variierte im Rahmen von 2 bis 6 K · min⁻¹ und die Verweildauer zwischen 20 und 60 Minuten.

Um eine quantitative Auswertung der Gaschromatogramme zu ermöglichen, wurde für die verschiedenen Komponenten die stoffspezifische Detektorempfindlichkeit S_i ermittelt. Hierfür wurden jeweils vier Proben bekannter Konzentration erstellt, vermessen und die erhaltenen Integralfächen A als Funktion der Substratkonzentration c aufgetragen. Die Detektorempfindlichkeit S_i ergibt sich daraufhin aus der Steigung der resultierenden Regressionsgeraden nach:

$$S_i = \frac{A}{c}$$

Zur Bestimmung des jeweiligen Reaktionsumsatzes eines Eduktes wurde außerdem eine definierte Menge Tetradecan als interner Standard I_S zur Reaktionsmischung zugegeben. Infolgedessen wurde der prozentuale Umsatz X_E eines Eduktes, unter Beachtung der zu Beginn eingesetzten Stoffmengen n , nach

$$X_E = 100 - \left(\frac{A_E/S_E}{A_{I_S}/S_{I_S}} \cdot \frac{n_{I_S}}{n_E} \cdot 100 \right)$$

berechnet.

Zur Überprüfung des Reaktionsfortschrittes wurden nach definierten Zeitabständen mit Hilfe von Einwegspritzen und –kanülen GC-Proben direkt aus der Reaktionslösung entnommen. Um die Abtrennung des Katalysators und den damit verbundenen Abbruch der Reaktion zu gewährleisten, wurden diese direkt im Anschluss auf neutrales Aluminiumoxid sowie Magnesiumsulfatmonohydrat gegeben. Abbildung 5.2 veranschaulicht den Aufbau der hierfür verwendeten Pasteurpipetten. Diese wurden zunächst mit Watte, dann mit Magnesiumsulfatmonohydrat sowie neutralem Aluminiumoxid beladen (von links nach rechts). Mit den Lösungsmitteln Dichlormethan beziehungsweise Ethylacetat wurden die entnommenen Proben über die Filtermaterialien gespült, vermessen und schließlich analysiert.



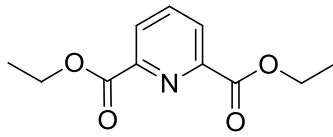
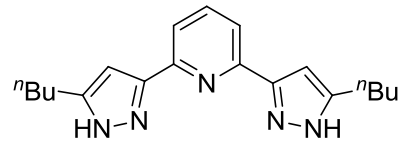
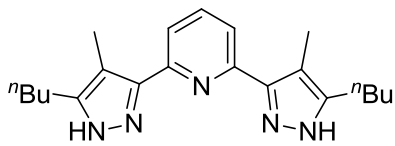
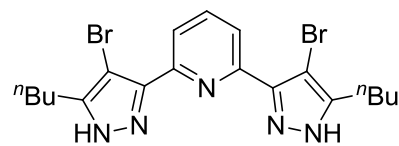
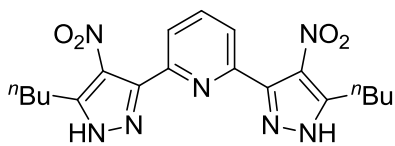
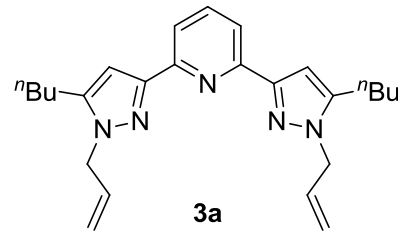
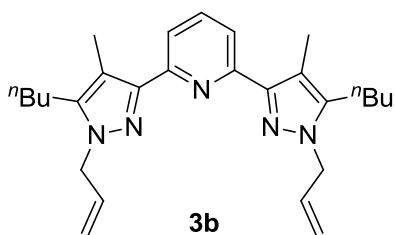
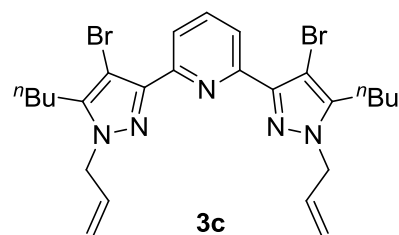
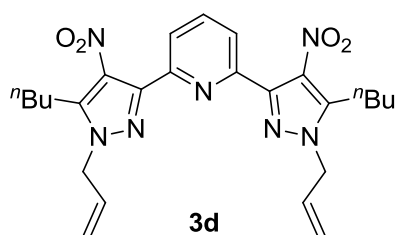
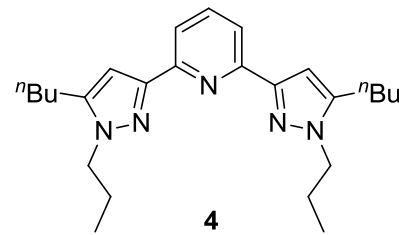
Abbildung 5.2: Pasteurpipetten mit Filtermaterialien zur Aufbereitung der GC-Proben.

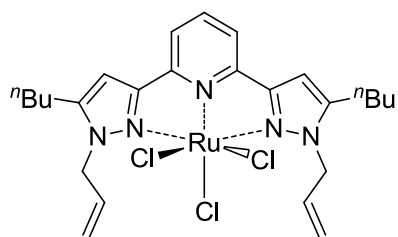
5.2.7 Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die GC-MS Messungen erfolgten an einem Instrument „Varian 3900“ in Kombination mit einem Massenspektrometer „Varian GC/MS Saturn 2100T“ der Firma *Varian Inc.* (Palo Alto / USA), welche im Jahr 2010 vom Unternehmen *Agilent Technologies* (Santa Clara / USA) erworben wurde. Eine Säule vom Typ

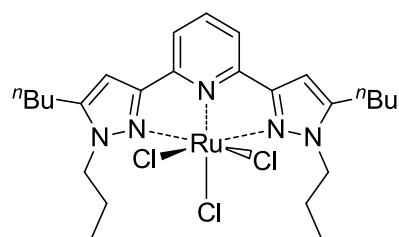
FS-OV-1-CB-0.25 des Herstellers *CS-Chromatographie Service GmbH* (Langerwehe / Deutschland) mit einer Säulenlänge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0.25 mm wurde zum Trennen der einzelnen Komponenten eingesetzt. Mit einer Aufheizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ wurde ausgehend von $60 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zu einer Endtemperatur von $280 \text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt und diese anschließend für eine Dauer von 42 Minuten gehalten.

5.3 Verbindungsübersicht

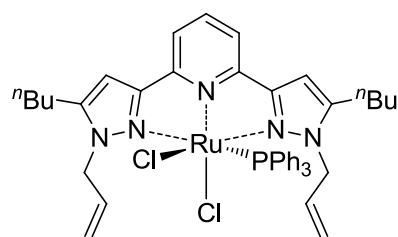
**1****2a****2b****2c****2d****3a****3b****3c****3d****4**



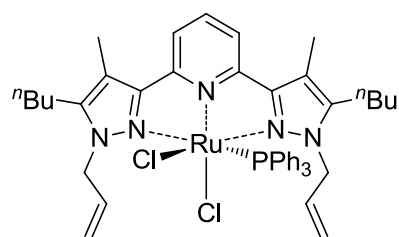
5



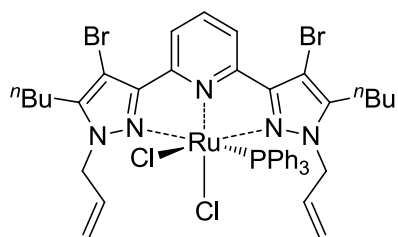
6



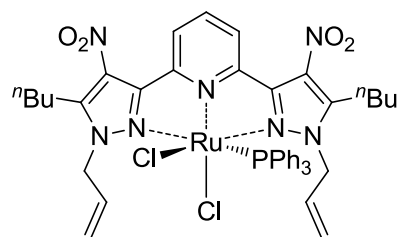
7a



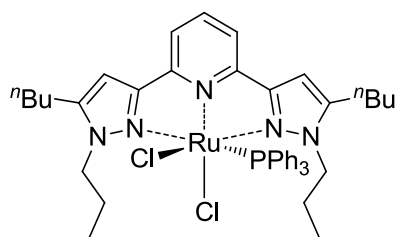
7b



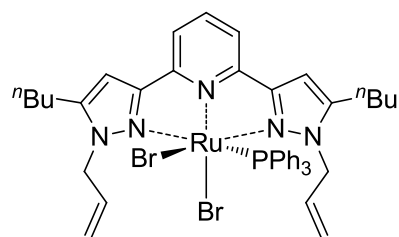
7c



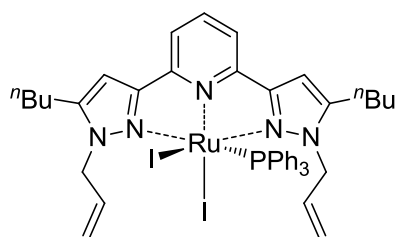
7d



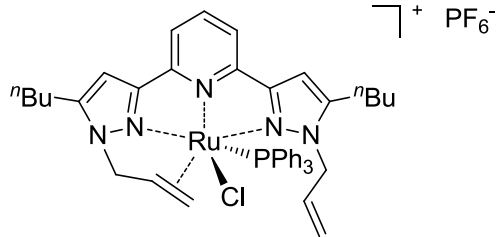
8



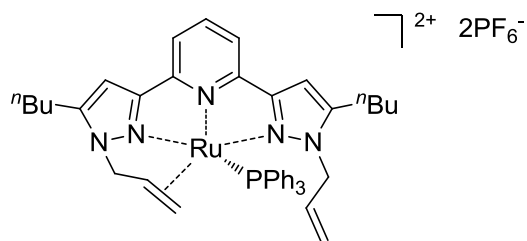
9



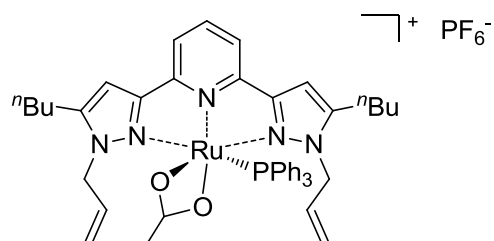
10



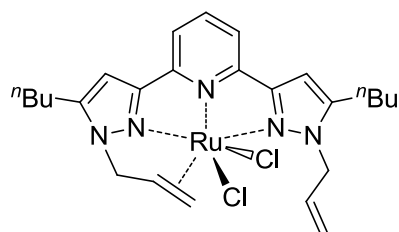
11



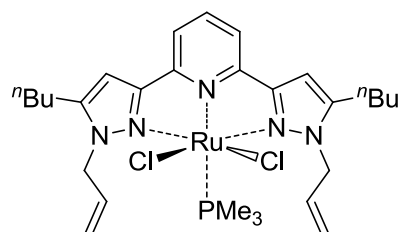
12



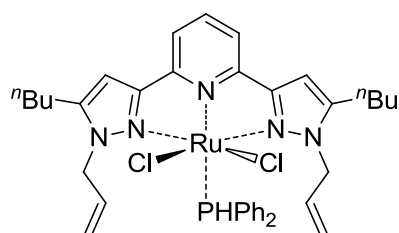
13



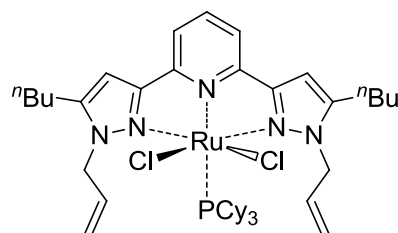
14



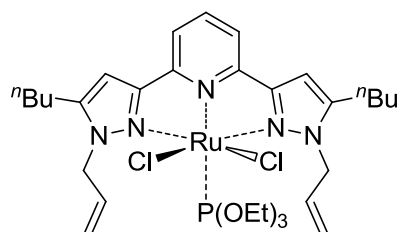
15



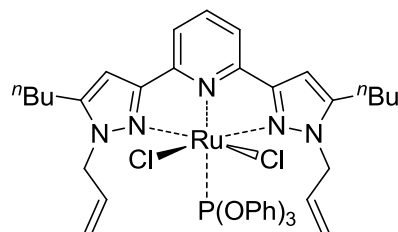
16



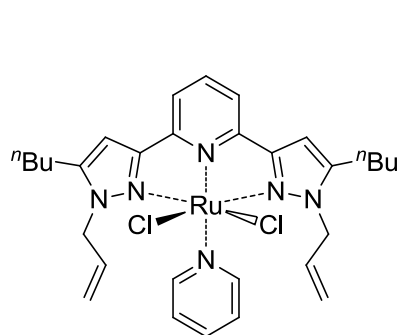
17



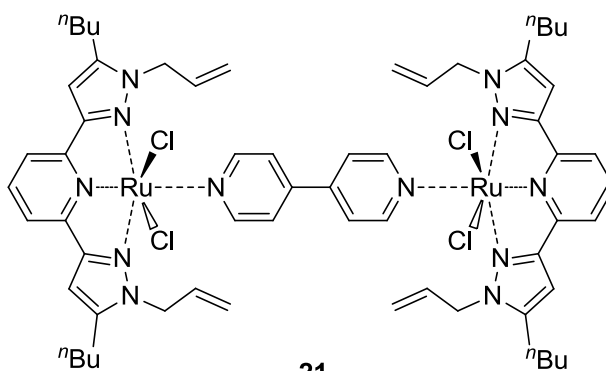
18



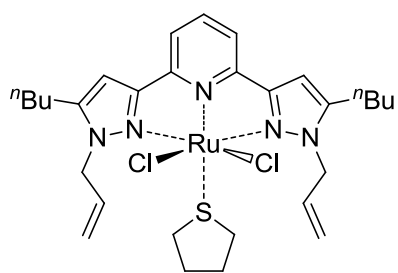
19



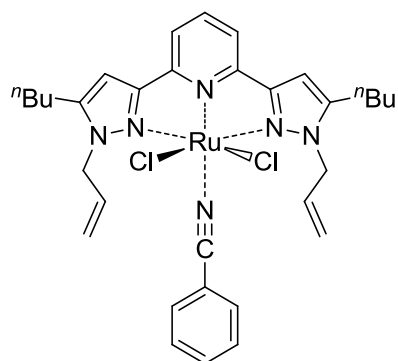
20



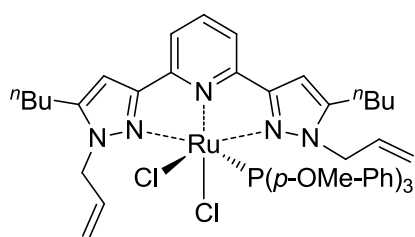
21



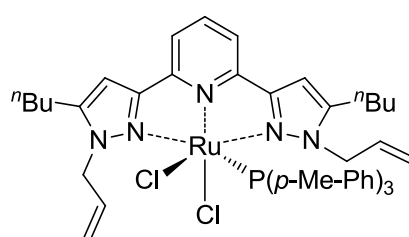
22



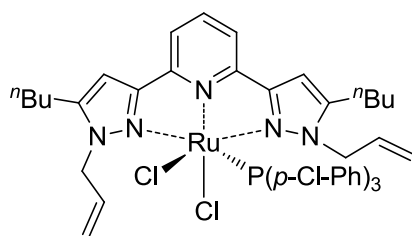
23



24



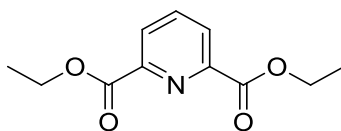
25



26

5.4 Synthese der eingesetzten Liganden

5.4.1 Synthese von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (1)^[430]



1

$C_{11}H_{13}NO_4$ (223.23 g · mol⁻¹)

[CAS: 15658-60-3]

Pyridin-2,6-dicarbonsäure (50.1 g, 300 mmol) wurde in einer Mischung aus Ethanol (400 mL) und Toluol (240 mL) vorgelegt. Nach der Zugabe katalytischer Mengen konzentrierter Schwefelsäure wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung eines Wasserabscheiders für 24 h zum Sieden erhitzt. Anschließend wurde die Reaktionslösung mit einer gesättigten, wässrigen Na₂CO₃-Lösung neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 · 20 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt und das farblose Produkt im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 64.5 g (289 mmol, 96% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 8.26 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H₂), 7.99 (m, 1H, H₁), 4.47 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4H, CH₂), 1.43 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 164.7 (s, C₄), 148.7 (s, C₃), 138.3 (s, C₁), 127.9 (s, C₂), 62.4 (s, CH₂), 14.3 (s, CH₃) ppm.

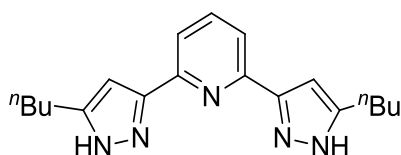
Elementaranalyse:

Ber.: C 59.19% H 5.87% N 6.27% S 0.00%

Exp.: C 58.75% H 5.91% N 6.32% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3064 (w), 2988 (w), 2964 (w), 2908 (w), 1744 (s), 1735 (s), 1576 (m), 1481 (w), 1446 (w), 1385 (w), 1365 (w), 1285 (m), 1236 (s), 1173 (s), 1156 (s), 1114 (m), 1090 (m), 1025 (s), 994 (m), 931 (w), 861 (m), 761 (s), 721 (m), 694 (s), 651 (m) cm^{-1} .

5.4.2 Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (**2a**)^[263,264]



2a

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$ (323.44 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (15.0 g, 67.2 mmol) wurde zusammen mit Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 6.70 g, 168 mmol) in entgastem, wasserfreiem THF (200 mL) vorgelegt. Anschließend wurde dem Reaktionsgemisch 2-Hexanon (17.1 g, 168 mmol) hinzugefügt und die erhaltene Suspension vorsichtig für sechs Stunden bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Chloroform (200 mL) und Wasser (200 mL) aufgenommen. Unter starkem Rühren wurde die erhaltene Emulsion danach mit Essigsäure auf einen pH-Wert von 6-7 angesäuert. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 · 20 mL) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Im Anschluss daran wurde das Solvens entfernt und das zurückgebliebene braune Öl in Ethanol (200 mL) gelöst. Nach der Zugabe von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.33 g, 135 mmol) wurde die Reaktionslösung für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Schließlich wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft und das erhaltene hellgelbe Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 9.21 g (28.5 mmol, 43% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 12.42 (br, 2H, NH), 7.48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H1), 7.23 (br, 2H, H2), 6.28 (br, 2H, H5), 2.51 (br, 4H, CCH_2CH_2), 1.53 (br, 4H, CCH_2CH_2), 1.28 (br, 4H, CH_2CH_3), 0.82 (br, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 154.5 (br, C3), 148.1 (br, C1), 142.8 (br, C4), 137.1 (s, C6), 117.8 (s, C2), 101.5 (s, C5), 31.7 (s, CCH_2CH_2), 27.5 (s, CCH_2CH_2), 22.5 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

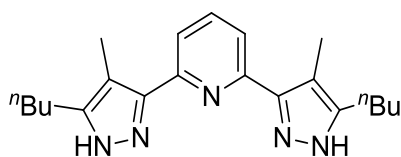
Elementaranalyse:

Ber.: C 70.56% H 7.79% N 21.65% S 0.00%

Exp.: C 70.57% H 7.52% N 21.41% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3194 (m), 2955 (m), 2929 (m), 2859 (m), 1603 (w), 1582 (m), 1563 (m), 1474 (s), 1438 (m), 1389 (w), 1376 (m), 1290 (m), 1146 (m), 1098 (w), 1087 (w), 1000 (m), 977 (w), 796 (s), 775 (s), 731 (m) cm^{-1} .

5.4.3 Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-4-methyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (2b)



2b

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{N}_5$ (351.49 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (6.03 g, 27.0 mmol), Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.16 g, 54.0 mmol) sowie 2-Hexanon (5.52 g, 54.0 mmol) wurden in trockenem THF (100 mL) vorgelegt und für sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem Gemisch aus Chloroform (100 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen. Durch Zugabe von Essigsäure wurde ein pH-Wert von 6-7 eingestellt. Die organische Phase wurde mit Wasser (3 · 10 mL) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Anschließend wurde das Solvens erneut entfernt und das zurückgebliebene braune Öl in Aceton (150 mL) aufgenommen. K_2CO_3 (7.60 g, 54.0 mmol) und Iodmethan (7.67 g, 54.0 mmol) wurden hinzugegeben und das daraus resultierende Reaktionsgemisch wurde für 12 h zum Sieden erhitzt. Nachdem selbiges auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde das Aceton destillativ abgetrennt und der Rückstand mit Diethylether (3 · 50 mL) extrahiert. Das Evaporieren

des Lösungsmittels hinterließ ein hellbraunes Öl, welches wiederum in Ethanol (100 mL) gelöst, mit $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.73 g, 54 mmol) versetzt und im Anschluss daran für vier Stunden refluxiert wurde. Zuletzt wurde die Reaktionslösung bis zur vollständigen Trockenheit eingeengt und das farblose Produkt durch Umkristallisation aus Ethylacetat erhalten.

Ausbeute: 4.58 g (13.0 mmol, 48% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.63 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 1H, H1), 7.42 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$ Hz, 2H, H2), 2.53 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 4H, CCH_2CH_2), 2.19 (s, 6H, CH_3), 1.59-1.52 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.36-1.27 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 151.3 (br, C3), 149.4 (br, C1), 140.6 (br, C4), 137.0 (s, C6), 117.9 (s, C2), 111.3 (s, C5), 31.7 (s, CCH_2CH_2), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.7 (s, CH_2CH_3), 14.0 (s, CH_2CH_3), 10.0 (s, CH_3) ppm.

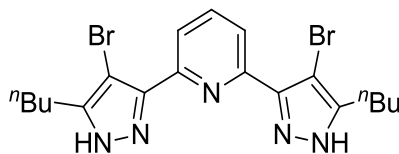
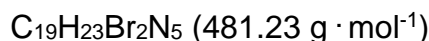
Elementaranalyse:

Ber.: C 71.76% H 8.32% N 19.92% S 0.00%

Exp.: C 71.59% H 8.13% N 19.80% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3203 (m), 2955 (m), 2931 (m), 2861 (m), 1739 (w), 1592 (m), 1574 (s), 1470 (s), 1458 (s), 1374 (m), 1295 (w), 1282 (w), 1231 (m), 1175 (w), 1155 (m), 1139 (m), 1071 (m), 954 (w), 945 (w), 809 (s), 789 (m), 739 (w) cm^{-1} .

5.4.4 Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-4-bromo-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**2c**)^[248]

**2c**

2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (3.52 g, 10.9 mmol) wurde in Chloroform (30 mL) gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Über einen Zeitraum von 30 min wurde eine Lösung von Brom (3.48 g, 21.8 mmol) in Chloroform (10 mL) langsam zugetropft. Daraufhin wurde das Reaktionsgemisch mit einer gesättigten, wässrigen KOH-Lösung neutralisiert. Die organische Phase wurde isoliert, mit Wasser (3 · 10 mL) gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Abschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das farblose Rohprodukt aus Ethylacetat umkristallisiert.

Ausbeute: 4.77 g (9.91 mmol, 91% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 8.07 (br, 2H, H₂), 7.71 (t, ³J_{HH} = 7.9 Hz, 1H, H₁), 2.49 (br, 4H, CCH₂CH₂), 1.54 (br, 4H, CCH₂CH₂), 1.27 (br, 4H, CH₂CH₃), 0.79 (br, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 153.4 (br, C₃), 146.3 (br, C₁), 138.1 (br, C₄), 137.5 (s, C₆), 118.9 (s, C₂), 93.2 (s, C₅), 30.7 (br, CCH₂CH₂), 26.3 (s, CCH₂CH₂), 22.6 (s, CH₂CH₃), 13.8 (s, CH₂CH₃) ppm.

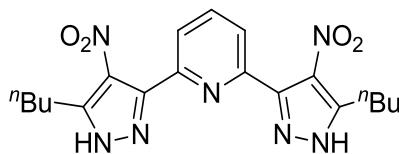
Elementaranalyse:

Ber.: C 47.42% H 4.82% N 14.55% S 0.00%

Exp.: C 47.26% H 4.84% N 14.40% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3236 (m), 2956 (m), 2928 (m), 2860 (m), 1595 (m), 1571 (s), 1557 (m), 1470 (s), 1436 (m), 1378 (w), 1298 (w), 1276 (w), 1235 (w), 1185 (w), 1157 (m), 1090 (w), 1058 (m), 1040 (s), 993 (w), 965 (m), 812 (s), 806 (s), 764 (m), 738 (m), 730 (m) cm⁻¹.

5.4.5 Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-4-nitro-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (2d)



2d

$$\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_7\text{O}_4 \quad (413.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (3.60 g, 11.1 mmol) wurde in Schwefelsäure (80%, 20 mL) gelöst und bei 0 °C gerührt. Eine Mischung aus rauchender Salpetersäure (10 mL) und Schwefelsäure (80%, 10 mL) wurde über einen Zeitraum von 15 min vorsichtig hinzugefügt. Danach wurde die Reaktionslösung für vier Stunden auf 90 °C erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde nun auf Eis (200 g) gegeben und mit einer gesättigten, wässrigen KOH-Lösung neutralisiert. Der hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser (3 · 20 mL) gewaschen und aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 3.02 g (7.29 mmol, 66% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: blassgelbe, nadelförmige Kristalle

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = 8.15-7.99 (m, 1H, H1), 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 2.97-2.91 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.70-1.63 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.43-1.31 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.94-0.90 (m, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = 150.2 (s, C3), 146.7 (s, C6), 144.8 (s, C4), 137.1 (s, C1), 129.6 (s, C5), 123.6 (s, C2), 29.6 (s, CCH₂CH₂), 24.5 (s, CCH₂CH₂), 21.8 (s, CH₂CH₃), 13.6 (s, CH₂CH₃) ppm.

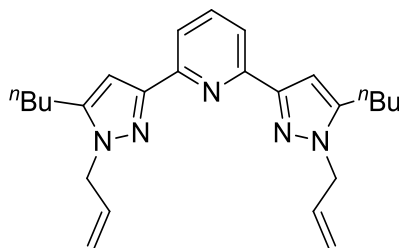
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.20% H 5.61% N 23.72% S 0.00%

Exp.: C 54.60% H 5.55% N 23.45% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3119 (w), 2958 (m), 2933 (m), 2875 (m), 1739 (w), 1582 (m), 1567 (m), 1494 (s), 1465 (s), 1458 (s), 1384 (m), 1357 (s), 1227 (m), 1166 (w), 1145 (w), 1078 (w), 1039 (w), 997 (w), 832 (m), 817 (m), 774 (w), 746 (w) cm⁻¹.

5.4.6 Synthese von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (**3a**)^[249]

**3a**

$C_{25}H_{33}N_5$ (403.56 g · mol⁻¹)

Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.22 g, 55.4 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (8.95 g, 27.7 mmol) in trockenem THF (150 mL) gegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde Allylbromid (6.70 g, 55.4 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Entfernen des Lösungsmittels führte zu einem gelben Feststoff, welcher mit Chloroform (3 · 30 mL) extrahiert wurde. Das Solvens wurde schließlich unter vermindertem Druck abgetrennt und das blassgelbe Rohprodukt aus Ethylacetat/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 7.74 g (19.2 mmol, 69% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.85 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.73-7.66 (m, 1H, H1), 6.84 (s, 2H, H5), 6.06-5.95 (m, 2H, H8), 5.19 (dd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 2H, H9), 5.00 (dd, ³J_{HH} = 17.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 2H, H9), 4.78-4.75 (m, 4H, H7), 2.62-2.58 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.75-1.67 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.49-1.39 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.96 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

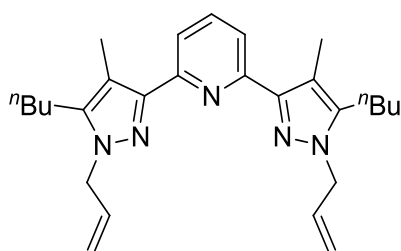
¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 152.1 (s, C3), 151.1 (s, C4), 144.8 (s, C1), 137.0 (s, C6), 133.5 (s, C8), 118.4 (s, C2), 117.0 (s, C9), 103.5 (s, C5), 52.1 (s, C7), 30.7 (s, CCH₂CH₂), 25.3 (s, CCH₂CH₂), 22.5 (s, CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 74.40%	H 8.24%	N 17.35%	S 0.00%
Ber. · 0.4 Äq. C ₅ H ₁₂ :	C 74.99%	H 8.81%	N 16.20%	S 0.00%
Exp.:	C 75.20%	H 8.63%	N 15.99%	S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2931 (m), 2871 (m), 1643 (w), 1593 (m), 1570 (m), 1544 (m), 1501 (m), 1465 (m), 1426 (m), 1401 (m), 1379 (m), 1342 (w), 1305 (m), 1252 (m), 1194 (m), 1154 (m), 1080 (w), 990 (m), 960 (w), 929 (m), 915 (m), 829 (m), 805 (s), 785 (s), 743 (w), 735 (w), 704 (w), 691 (w) cm⁻¹.

5.4.7 Synthese von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-methyl-pyrazol-3-yl)pyridin (3b**)**



3b

C₂₇H₃₇N₅ (431.62 g · mol⁻¹)

Die Synthese von **3b** erfolgte in Analogie zu jener von **3a**. Es wurden Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.22 g, 55.4 mmol), 2,6-Bis(5-butyl-4-methyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (9.74 g, 27.7 mmol) sowie Allylbromid (6.70 g, 55.4 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 8.95 g (20.7 mmol, 75% d. Th.)

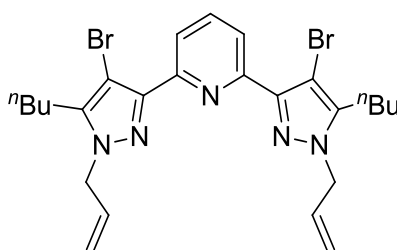
Aussehen/Konsistenz: hellbraunes Öl

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.80 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.67 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H1), 6.03-5.94 (m, 2H, H8), 5.15 (d, ³J_{HH} = 10.3 Hz, 2H, H9), 5.02 (d, ³J_{HH} = 17.2 Hz, 2H, H9), 4.71 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 4H, H7), 2.57 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, CCH₂CH₂), 2.38 (s, 6H, CH₃), 1.55-1.47 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.41-1.31 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 153.4 (s, C3), 148.6 (s, C4), 141.5 (s, C1), 136.4 (s, C6), 133.9 (s, C8), 119.7 (s, C2), 116.8 (s, C9), 113.0 (s, C5), 52.0 (s, C7), 31.2 (s, CCH_2CH_2), 23.8 (s, CCH_2CH_2), 22.5 (s, CH_2CH_3), 13.8 (s, CH_2CH_3), 10.1 (s, CH_3) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955(m), 2929 (s), 2872 (m), 2862 (m), 1739 (w), 1591 (w), 1575 (m), 1558 (m), 1456 (m), 1407 (s), 1370 (m), 1321(m), 1159 (w), 1038 (m), 990 (m), 921 (s), 851 (m), 822 (m), 760 (w), 742 (m) cm^{-1} .

5.4.8 Synthese von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-bromo-pyrazol-3-yl)pyridin (**3c**)^[248]



3c

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_5$ (561.36 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Synthese als auch Aufarbeitung von **3c** erfolgten in Analogie zu jener von **3a**. Es wurden Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.22 g, 55.4 mmol), 2,6-Bis(5-butyl-4-bromo-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (13.3 g, 27.7 mmol) sowie Allylbromid (6.70 g, 55.4 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 8.53 g (15.2 mmol, 55% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.97-7.86 (m, 2H, H2), 7.83-7.75 (m, 1H, H1), 6.03-5.92 (m, 2H, H8), 5.27-5.02 (m, 4H, H9), 4.80-4.77 (m, 4H, H7), 2.73-2.67 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.61-1.53 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.45-1.36 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.96-0.92 (m, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 151.4 (s, C3), 147.3 (s, C4), 143.1 (s, C6), 136.8 (s, C1), 133.1 (s, C8), 121.6 (s, C2), 117.8 (s, C9), 93.0 (s, C5), 53.3 (s, C7), 30.6 (s, CCH_2CH_2), 24.6 (s, CCH_2CH_2), 22.6 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

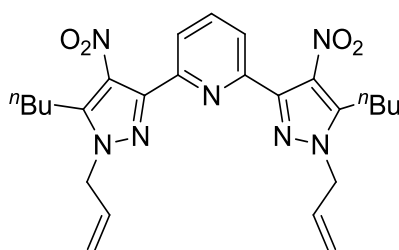
Elementaranalyse:

Ber.: C 53.49% H 5.57% N 12.48% S 0.00%

Exp.: C 53.27% H 5.55% N 12.30% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2956 (m), 2930 (m), 2872 (w), 2861 (w), 1646 (w), 1588 (m), 1575 (s), 1528 (w), 1499 (w), 1454 (m), 1419 (m), 1403 (m), 1379 (w), 1362 (m), 1301 (m), 1254 (w), 1226 (w), 1201 (w), 1180 (m), 1105 (w), 1086 (w), 1025 (w), 993 (s), 985 (s), 928 (s), 921 (s), 855 (w), 820 (s), 740 (m), 701 (w) cm^{-1} .

5.4.9 Synthese von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-nitro-pyrazol-3-yl)pyridin (3d**)**



3d

$\text{C}_{25}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{O}_4$ (493.56 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Synthese als auch Aufarbeitung von **3d** erfolgten in Analogie zu jener von **3a**. Es wurden Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.22 g, 55.4 mmol), 2,6-Bis(5-butyl-4-nitro-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (11.5 g, 27.7 mmol) sowie Allylbromid (6.70 g, 55.4 mmol) eingesetzt.

Ausbeute: 9.65 g (19.6 mmol, 71% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: hellgelbe Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C): δ = 8.06-7.99 (m, 1H, H1), 7.80-7.70 (m, 2H, H2), 6.09-5.89 (m, 2H, H8), 5.27 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.3 Hz, 2H, H9), 5.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.1 Hz, 2H, H9), 4.90 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.3 Hz, 4H, H7), 3.00 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 4H, CCH_2CH_2), 1.64-1.55 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.44-1.33 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C): δ = 149.7 (s, C3), 145.7 (s, C4), 144.3 (s, C6), 137.2 (s, C1), 132.7 (s, C8), 129.9 (s, C5), 123.8 (s, C2), 118.3 (s, C9), 52.1 (s, C7), 29.8 (s, CCH₂CH₂), 23.9 (s, CCH₂CH₂), 22.0 (s, CH₂CH₃), 13.5 (s, CH₂CH₃) ppm.

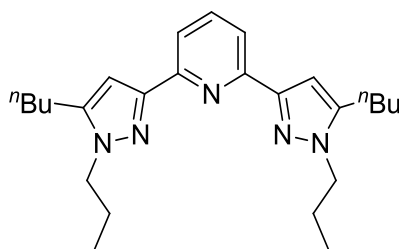
Elementaranalyse:

Ber.: C 60.84% H 6.33% N 19.87% S 0.00%

Exp.: C 60.30% H 6.38% N 19.43% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2960 (w), 2932 (w), 2872 (w), 2861 (w), 1740 (w), 1615 (w), 1551 (m), 1494 (s), 1467 (s), 1456 (s), 1424 (m), 1397 (m), 1358 (s), 1306 (m), 1258 (w), 1229 (m), 1160 (w), 1025 (w), 991 (m), 917 (m), 878 (w), 827 (s), 770 (w), 749 (m), 726 (w) cm^{-1} .

5.4.10 Synthese von 2,6-Bis(*N*-propyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (4)



4

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{N}_5$ (407.60 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Natriumhydrid (60% in Mineralöl, 2.06 g, 51.4 mmol) wurde zu einer Lösung von 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (8.32 g, 25.7 mmol) in trockenem THF (150 mL) gegeben. Nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung wurde *n*-Propyliodid (8.83 g, 51.4 mmol) hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückgebliebene gelbe Feststoff mit Chloroform (3 · 30 mL) extrahiert. Diese organische Phase wurde danach mit Wasser (3 · 20 mL) gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und letztlich bis zur Trockenheit eingengt. Das hellgelbe Rohprodukt wurde abschließend aus Ethylacetat/Pentan umkristallisiert.

Ausbeute: 8.12 g (19.9 mmol, 78% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C): δ = 7.77-7.73 (m, 3H, H1,H2), 6.69 (s, 2H, H5), 4.04 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 4H, H7), 2.66 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H, CCH₂CH₂), 1.85-1.75 (m, 4H, H8), 1.69-1.59 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.45-1.35 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃), 0.88 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 6H, H9) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C): δ = 151.7 (s, C3), 149.6 (s, C4), 144.2 (s, C6), 137.0 (s, C1), 117.3 (s, C2), 102.4 (s, C5), 49.9 (s, C7), 30.4 (s, CCH₂CH₂), 24.4 (s, CCH₂CH₂), 23.3 (s, C8), 21.9 (s, CH₂CH₃), 13.7 (s, CH₂CH₃), 11.0 (s, C9) ppm.

Elementaranalyse:

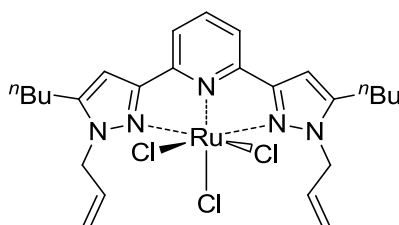
Ber.: C 73.67% H 9.15% N 17.18% S 0.00%

Exp.: C 73.11% H 9.17% N 17.44% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2955 (m), 2933 (m), 2872 (m), 1594 (w), 1570 (m), 1542 (w), 1500 (m), 1467 (m), 1456 (m), 1437 (w), 1399 (w), 1380 (m), 1344 (w), 1312 (w), 1252 (w), 1217 (w), 1192 (m), 1153 (w), 1079 (w), 960 (w), 900 (w), 827 (m), 805 (s), 786 (s), 744 (m), 734 (m), 693 (w) cm^{-1} .

5.5 Synthese der Ruthenium(III)komplexe

5.5.1 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(trichlorido)-ruthenium(III) (5)



5

$C_{25}H_{33}Cl_3N_5Ru$ (611.00 g · mol⁻¹)

$RuCl_3 \cdot 2H_2O$ (661 mg, 2.72 mmol) und 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)-pyridin (1.10 g, 2.72 mmol) wurden in trockenem Ethanol (50 mL) vorgelegt und für fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösungsmittelmenge der Suspension auf die Hälfte reduziert, der grüne Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (3 · 10 mL) gewaschen und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.59 g (2.60 mmol, 96% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: olivgrünes, kristallines Pulver

Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des dargestellten Ruthenium(III)-Komplexes lieferte die Aufnahme von NMR-Spektren keine brauchbaren Resultate.

ESI-MS:

Ber.: $[C_{25}H_{33}Cl_2N_5Ru]^+$ 575.12 m/z sowie $[C_{25}H_{31}N_5Ru]^+$ 503.16 m/z

Exp.: 575.22 m/z 503.14 m/z

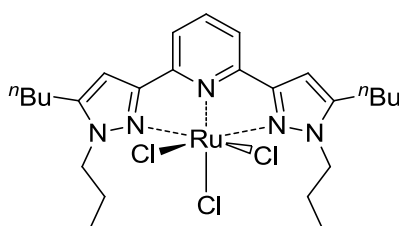
Elementaranalyse:

Ber.: C 49.14% H 5.44% N 11.46% S 0.00%

Exp.: C 48.90% H 5.70% N 11.28% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3119 (w), 3036 (w), 2958 (w), 2934 (m), 2872 (w), 1739 (w), 1610 (w), 1560 (w), 1504 (m), 1425 (m), 1381 (m), 1364 (s), 1336 (m), 1228 (m), 1191 (m), 1135 (w), 1112 (w), 1086 (w), 995 (m), 932 (m), 922 (m), 909 (m), 813 (s), 782 (m), 754 (w) cm^{-1} .

5.5.2 Synthese von (2,6-Bis(*N*-propyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(trichlorido)-ruthenium(III) (6)



6

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Ru}$ (615.03 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

$\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.19 g, 4.87 mmol) und 2,6-Bis(*N*-propyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)-pyridin (1.99 g, 4.87 mmol) wurden in Ethanol (50 mL) suspendiert und für fünf Stunden bei 78 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Lösungsmittelmenge des Reaktionsgemisches auf die Hälfte reduziert, der grüne Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol (3 · 10 mL) gewaschen und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2.71 g (4.41 mmol, 91% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: olivgrüner, kristalliner Feststoff

Aufgrund des paramagnetischen Verhaltens des dargestellten Ruthenium(III)-Komplexes lieferte die Aufnahme von NMR-Spektren keine brauchbaren Resultate.

ESI-MS:

Ber.: $[\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Ru}]^+$	579.15 m/z	sowie $[\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{Ru}]^+$	507.19 m/z
Exp.:	579.27 m/z		507.24 m/z

Elementaranalyse:

Ber.: C 48.82% H 6.06% N 11.39% S 0.00%

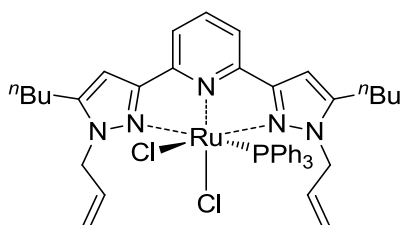
Ber. · 0.5 Äq. H₂O: C 48.12% H 6.14% N 11.22% S 0.00%

Exp.: C 48.07% H 6.40% N 11.32% S 0.00%

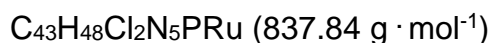
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3122 (w), 2963 (w), 2932 (w), 2878 (w), 1585 (w), 1502 (m), 1464 (m), 1453 (m), 1425 (w), 1412 (w), 1378 (m), 1364 (m), 1339 (m), 1235 (w), 1199 (m), 1084 (w), 905 (w), 832 (w), 808 (s), 786 (m), 758 (w), 749 (w) cm⁻¹.

5.6 Synthese der Ruthenium(II)komplexe

5.6.1 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**7a**)^[249]



7a



2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (240 mg, 595 μmol) wurde in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gelöst und zu einer Lösung von $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (571 mg, 595 μmol) in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde dann für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, bevor ihr im Anschluss trockener Diethylether (50 mL) zugesetzt wurde. Der daraufhin gebildete rote, kristalline Feststoff wurde per Filtration isoliert, mit Diethylether (2 · 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde schließlich per Kristallisation aus Chloroform/Diethylether in Form roter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 471 mg (562 μmol , 95% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: rote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.34 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.25-6.99 (m, 17H, H2, H_{Ph}), 6.47 (s, 2H, H5), 6.25-6.16 (m, 4H, H7, H8), 5.15-5.10 (m, 4H, H9), 4.21 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, 2H, H7), 2.62-2.50 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.62-1.55 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.41-1.32 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 156.1 (s, C1), 151.6 (s, C4), 148.0 (s, C3), 134.4 (s, C8), 134.3 (d, J_{CP} = 41.0 Hz, C_{Ph}), 133.3 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, C_{Ph}), 131.8 (s, C6), 128.8 (s, C_{Ph}), 127.5 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, C_{Ph}), 117.6 (s, C2), 116.5 (s, C9), 103.9 (s,

C5), 53.8 (s, C7), 30.0 (s, CCH₂CH₂), 25.7 (s, CCH₂CH₂), 22.4 (s, CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 42.7 ppm.

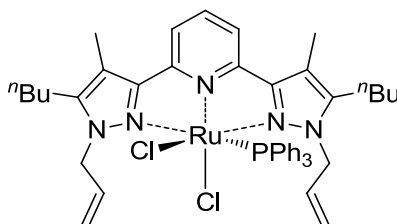
Elementaranalyse:

Ber.: C 61.64% H 5.77% N 8.46% S 0.00%

Exp.: C 61.33% H 5.87% N 8.40% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3048 (w), 2956 (w), 2930 (m), 2860 (w), 1550 (w), 1507 (w), 1483 (w), 1458 (w), 1434 (m), 1374 (w), 1346 (m), 1210 (w), 1090 (m), 1030 (w), 1003 (m), 933 (w), 920 (w), 851 (w), 798 (m), 782(w), 747 (m), 692 (s), 681 (s) cm⁻¹.

5.6.2 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-methyl-pyrazol-3-yl)pyridin)-(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**7b**)



7b

C₄₅H₅₂Cl₂N₅PRu (865.89 g · mol⁻¹)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von **7b** erfolgten in Analogie zu jener von **7a**. Es wurden 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-methyl-pyrazol-3-yl)pyridin (257 mg, 595 μmol) sowie RuCl₂(PPh₃)₃ (571 mg, 595 μmol) eingesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles ergab, dass neben dem Produkt auch ein Äquivalent Wasser im Festkörper enthalten ist.

Ausbeute: 502 mg (580 μmol, 97% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: dunkelrote Kristalle

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.33-7.29 (m, 1H, H1), 7.23-7.19 (m, 5H, H2, H_{Ph}), 7.13-7.04 (m, 12H, H_{Ph}), 6.52-6.47 (m, 2H, H7), 6.31-6.21 (m, 2H, H8), 5.16-5.09

(m, 4H, H9), 4.29-4.23 (m, 2H, H7), 2.67-2.59 (m, 2H, CCH₂CH₂), 2.53-2.45 (m, 2H, CCH₂CH₂), 2.21 (s, 6H, CH₃), 1.42-1.34 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.29-1.20 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 157.1 (s, C3), 149.7 (s, C4), 145.1 (s, C6), 135.3 (s, C8), 134.1 (d, J_{CP} = 40.8 Hz, C_{Ph}), 133.3 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, C_{Ph}), 131.5 (s, C1), 128.8 (s, C_{Ph}), 127.5 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, C_{Ph}), 117.2 (s, C9), 116.9 (s, C2), 114.9 (s, C5), 54.3 (s, C7), 31.5 (s, CCH₂CH₂), 23.7 (s, CCH₂CH₂), 22.4 (s, CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃), 9.7 (s, CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 43.4 ppm.

Elementaranalyse:

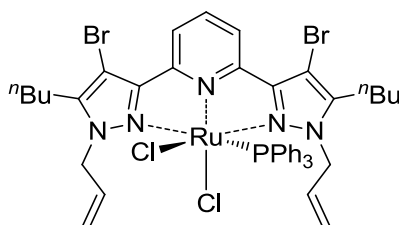
Ber.: C 62.42% H 6.05% N 8.09% S 0.00%

Ber. · 1H₂O: C 61.15% H 6.16% N 7.92% S 0.00%

Exp.: C 61.05% H 6.06% N 8.02% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3485 (w), 3062 (w), 2958 (m), 2933 (m), 2872 (w), 2855 (w), 1642 (m), 1606 (w), 1571 (w), 1478 (w), 1455 (w), 1434 (w), 1385 (w), 1341 (m), 1175 (w), 1093 (m), 1028 (w), 995 (m), 944 (w), 920 (m), 806 (m), 753 (s), 695 (s) cm⁻¹.

5.6.3 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-bromo-pyrazol-3-yl)pyridin)-(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**7c**)^[248]



7c

C₄₃H₄₆Br₂Cl₂N₅PRu (995.63 g · mol⁻¹)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von **7c** erfolgten in Analogie zu jener von **7a**. Es wurden 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-bromo-pyrazol-3-yl)pyridin (334 mg, 595 μmol) sowie RuCl₂(PPh₃)₃ (571 mg, 595 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 556 mg (559 μmol , 94% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: weinrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 2H, H2), 7.41 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1H, H1), 7.26-7.22 (m, 3H, H_{Ph}), 7.19-7.06 (m, 12H, H_{Ph}), 6.61-6.51 (m, 2H, H7), 6.29-6.19 (m, 2H, H8), 5.20-5.10 (m, 4H, H9), 4.36-4.30 (m, 2H, H7), 2.73-2.57 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.50-1.39 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.35-1.20 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 155.6 (s, C3), 147.9 (s, C4), 146.6 (s, C6), 134.3 (s, C8), 133.5 (d, J_{CP} = 41.6 Hz, C_{Ph}), 133.1 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, C_{Ph}), 131.6 (s, C1), 129.1 (s, C_{Ph}), 127.8 (d, J_{CP} = 9.2 Hz, C_{Ph}), 118.9 (s, C2), 118.2 (s, C9), 93.3 (s, C5), 55.2 (s, C7), 30.3 (s, CCH_2CH_2), 24.6 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ { ^1H } (243.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 41.3 ppm.

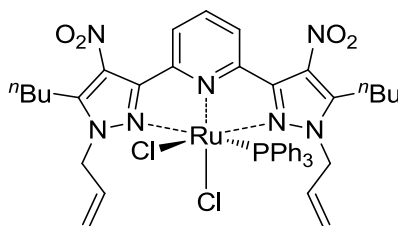
Elementaranalyse:

Ber.: C 51.87% H 4.66% N 7.03% S 0.00%

Exp.: C 51.83% H 4.88% N 7.07% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3053 (w), 2956 (w), 2923 (w), 2867 (w), 1480 (w), 1456 (w), 1433 (m), 1338 (m), 1204 (m), 1158 (w), 1094 (m), 1031 (w), 1002 (w), 937 (w), 855 (w), 798 (m), 746 (m), 739 (m), 697 (s) cm^{-1} .

5.6.4 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-nitro-pyrazol-3-yl)pyridin)-(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (7d)



7d

$\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{Cl}_2\text{N}_7\text{O}_4\text{PRu}$ (927.83 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von **7d** erfolgten in Analogie zu jener von **7a**. Es wurden 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-4-nitro-pyrazol-3-yl)pyridin (294 mg, 595 μ mol) sowie $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (571 mg, 595 μ mol) eingesetzt.

Ausbeute: 505 mg (544 μ mol, 92% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: tiefrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 8.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H2), 7.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H1), 7.30-7.20 (m, 3H, H_{Ph}), 7.16-7.10 (m, 12H, H_{Ph}), 6.84-6.68 (m, 2H, H7), 6.32-6.17 (m, 2H, H8), 5.26-5.19 (m, 4H, H9), 4.46-4.29 (m, 2H, H7), 3.07-2.93 (m, 2H, CCH_2CH_2), 2.89-2.81 (m, 2H, CCH_2CH_2), 1.59-1.43 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.41-1.28 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C): δ = 153.4 (s, C3), 148.4 (s, C4), 145.7 (s, C6), 133.9 (s, C8), 132.6 (s, C1), 132.4 (d, $J_{\text{CP}} = 9.2$ Hz, C_{Ph}), 131.8 (d, $J_{\text{CP}} = 42.4$ Hz, C_{Ph}), 131.8 (s, C_{Ph}), 129.6 (s, C5), 128.0 (d, $J_{\text{CP}} = 9.0$ Hz, C_{Ph}), 123.7 (s, C2), 119.0 (s, C9), 53.9 (s, C7), 29.5 (s, CCH_2CH_2), 24.6 (s, CCH_2CH_2), 21.9 (s, CH_2CH_3), 13.5 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ { ^1H } (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 37.5 ppm.

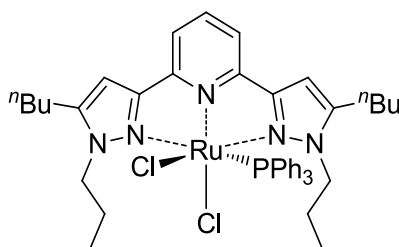
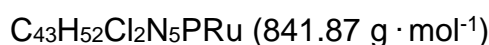
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.66% H 5.00% N 10.57% S 0.00%

Exp.: C 55.51% H 5.13% N 10.34% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3460 (w), 3374 (w), 2934 (m), 2869 (w), 2341 (w), 1755 (w), 1739 (w), 1541 (m), 1483 (m), 1468 (m), 1453 (m), 1435 (m), 1348 (m), 1336 (s), 1225 (m), 1114 (m), 1093 (s), 1118 (w), 841 (w), 721 (w), 694 (s) cm^{-1} .

5.6.5 Synthese von (2,6-Bis(*N*-propyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) (**8**)

**8**

Komplex **6** (1.50 g, 2.44 mmol) wurde zunächst in entgastem, wasserfreiem THF (150 mL) vorgelegt und mit Triphenylphosphan (711 mg, 2.68 mmol) versetzt. Anschließend wurde Natriumamalgam (56.1 mg, 2.44 mmol Natrium) zugegeben und die daraus resultierende Reaktionsmischung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein drastischer Farbumschlag von dunkelgrün nach dunkelrot zu beobachten war. Die Suspension wurde zentrifugiert und die daraufhin überstehende Lösung isoliert sowie filtriert. Schließlich wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in trockenem Chloroform aufgenommen. Durch Eindiffundieren von trockenem Pentan in diese Lösung, wurde das Produkt in Form kirschroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 1.46 g (1.73 mmol, 71% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: kirschrote Kristalle

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.22-7.18 (m, 3H, H_{Ph}), 7.15 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.12-7.02 (m, 12H, H_{Ph}), 6.46 (s, 2H, H5), 5.11 (ddd, ²J_{HH} = 13.4 Hz, ³J_{HH} = 11.6 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 2H, H7), 3.34 (ddd, ²J_{HH} = 13.5 Hz, ³J_{HH} = 11.5 Hz, ³J_{HH} = 5.1 Hz, 2H, H7), 2.65-2.47 (m, 4H, CCH₂CH₂), 2.39-2.23 (m, 2H, H8), 1.64-1.55 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.54-1.43 (m, 2H, H8), 1.42-1.32 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.98 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, H9), 0.95 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 156.1 (s, C3), 151.7 (s, C4), 147.5 (s, C6), 134.8 (d, J_{CP} = 37.8 Hz, C_{Ph}), 133.3 (s, C_{Ph}), 131.9 (s, C1), 128.7 (s, C_{Ph}), 127.4

(s, C_{Ph}), 116.5 (s, C2), 103.4 (s, C5), 51.4 (s, C7), 30.6 (s, CCH₂CH₂), 25.6 (s, CCH₂CH₂), 23.9 (s, C8), 22.4 (s, CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃), 11.7 (s, C9) ppm.

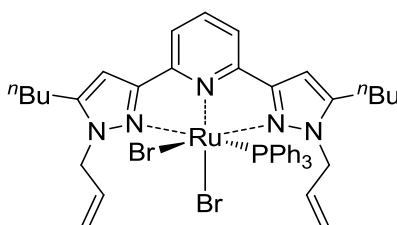
³¹P-NMR {¹H} (162.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 41.5 ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 61.35%	H 6.23%	N 8.32%	S 0.00%
Ber. · 1.5 Äq. CHCl ₃ :	C 52.35%	H 5.28%	N 6.86%	S 0.00%
Exp.:	C 52.36%	H 5.30%	N 6.81%	S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3056 (w), 2937 (m), 2871 (w), 1613 (w), 1509 (w), 1481 (w), 1455 (m), 1435 (m), 1376 (w), 1347 (w), 1230 (w), 1088 (m), 1032 (w), 906 (w), 803 (w), 784 (w), 740 (s), 695 (s), 656 (w) cm⁻¹.

5.6.6 Synthese von (2,6-Bis(N-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dibromido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) (9)



9

C₄₃H₄₈Br₂N₅PRu (926.74 g · mol⁻¹)

Eine Lösung von **7a** (104 mg, 124 μmol) in trockenem Aceton (10 mL) wurde mit Natriumbromid (1.50 g, 14.6 mmol) versetzt und die erhaltene Suspension für 16 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff mit Chloroform (3 · 5 mL) extrahiert. Abschließend wurde das Produkt aus Chloroform/Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 103 mg (111 μmol, 90% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: dunkelrote Kristalle

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.35 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.23-7.19 (m, 3H, H_{Ph}), 7.13 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.08-7.03 (m, 12H, H_{Ph}), 6.47 (s, 2H, H5), 6.46-6.43 (m, 2H, H7), 6.37-6.29 (m, 2H, H8), 5.18-5.12 (m, 4H, H9), 4.23 (dd, ²J_{HH} = 15.3 Hz, ³J_{HH} = 9.0 Hz, 2H, H7), 2.66-2.54 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.64-1.55 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.41-1.33 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.95 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (150.9 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 155.7 (s, C3), 151.8 (s, C4), 148.3 (s, C6), 134.1 (d, J_{CP} = 41.6 Hz, C_{Ph}), 134.2 (s, C8), 133.4 (d, J_{CP} = 9.2 Hz, C_{Ph}), 132.2 (s, C1), 128.9 (d, J_{CP} = 1.7 Hz, C_{Ph}), 127.5 (d, J_{CP} = 9.2 Hz, C_{Ph}), 117.8 (s, C9), 116.8 (s, C2), 104.0 (s, C5), 54.4 (s, C7), 30.1 (s, CCH₂CH₂), 25.9 (s, CCH₂CH₂), 22.4 (s, CH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (243.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 44.9 ppm.

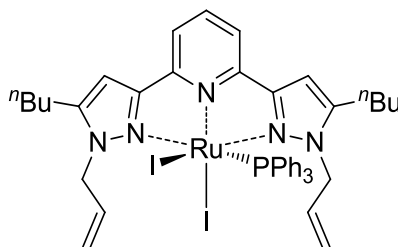
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.73% H 5.22% N 7.56% S 0.00%

Exp.: C 55.50% H 5.12% N 7.54% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2952 (w), 2931 (w), 2861 (w), 1508 (w), 1481 (w), 1458 (w), 1433 (s), 1375 (w), 1344 (w), 1262 (w), 1188 (w), 1090 (m), 1029 (w), 1001 (m), 922 (m), 829 (w), 797 (w), 781 (w), 747 (m), 691 (s) cm⁻¹.

5.6.7 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(diiodido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) (10)



10

C₄₃H₄₈I₂N₅PRu (1020.74 g · mol⁻¹)

Eine Lösung von **7a** (103 mg, 123 μmol) in trockenem Aceton (10 mL) wurde mit Natriumiodid (500 mg, 3.34 mmol) versetzt und die erhaltene Suspension für 16 h

bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der zurückgebliebene Feststoff mit Chloroform (3 · 5 mL) extrahiert. Abschließend wurde das Produkt aus Chloroform/Diethylether kristallisiert. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles ergab, dass neben dem Produkt auch ein Äquivalent Chloroform im Festkörper enthalten ist.

Ausbeute: 118 mg (116 μ mol, 94% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: rotviolette Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.38 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.24-7.19 (m, 3H, H_{Ph}), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.08-6.98 (m, 12H, H_{Ph}), 6.60-6.54 (m, 2H, H7), 6.50 (s, 2H, H5), 6.45-6.34 (m, 2H, H8), 5.22-5.15 (m, 4H, H9), 4.28 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.6 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.8 Hz, 2H, H7), 2.71-2.56 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.67-1.58 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.44-1.34 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 155.0 (s, C3), 152.1 (s, C4), 148.8 (s, C6), 134.0 (d, J_{CP} = 41.4 Hz, C_{Ph}), 133.6 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, C_{Ph}), 133.5 (s, C8), 132.5 (s, C1), 128.9 (d, J_{CP} = 2.1 Hz, C_{Ph}), 127.4 (d, J_{CP} = 9.1 Hz, C_{Ph}), 117.9 (s, C9), 117.2 (s, C2), 104.0 (s, C5), 55.4 (s, C7), 30.1 (s, CCH_2CH_2), 26.1 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 14.0 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 45.0 ppm.

Elementaranalyse:

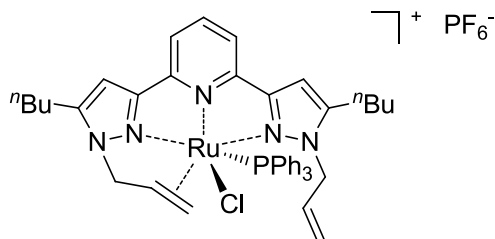
Ber.: C 50.60% H 4.74% N 6.86% S 0.00%

Ber. · 1CHCl_3 : C 46.35% H 4.33% N 6.14% S 0.00%

Exp.: C 46.73% H 4.31% N 6.20% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3039 (w), 2955 (w), 2932 (w), 2869 (w), 1432 (w), 1379 (m), 1370 (m), 1229 (m), 1218 (m), 1089 (m), 997 (w), 930 (w), 921 (w), 911 (w), 694 (s), 678 (m) cm^{-1} .

5.6.8 Synthese von [(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(chlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II)]-hexafluorophosphat (**11**)

**11**

$$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{ClF}_6\text{N}_5\text{P}_2\text{Ru} \quad (947.35 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Silberhexafluorophosphat (30.8 mg, 122 μmol) wurde zu einer Lösung von **7a** (102 mg, 122 μmol) in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gegeben. Die dadurch erhaltene Suspension wurde für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein deutlicher Farbumschlag von kirschrot nach gelborange zu beobachten war. Danach wurde der farblose Niederschlag per Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet und anschließend aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren von **11** erfolgte in $\text{DMSO-}d_6$. DMSO koordiniert hierbei als Ligand und erhöht die Symmetrie der Struktur.

Ausbeute: 105 mg (111 μmol , 91% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: gelbe, nadelförmige Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C): δ = 7.90-7.84 (m, 1H, H1), 7.78 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H2), 7.40 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.2 Hz, 3H, H_{Ph}), 7.24 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.8 Hz, 6H, H_{Ph}), 7.17 (s, 2H, H5), 6.97 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.7 Hz, 6H, H_{Ph}), 5.68-5.57 (m, 4H, H7, H8), 5.18-5.11 (m, 4H, H9), 4.70-4.60 (m, 2H, H7), 2.66-2.53 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.61-1.51 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.35-1.24 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 20 °C): δ = 154.1 (s, C3), 152.1 (s, C4), 150.3 (s, C6), 136.4 (s, C1), 132.7 (d, J_{CP} = 9.5 Hz, C_{Ph}), 132.2 (s, C8), 130.7 (d, J_{CP} = 38.9 Hz, C_{Ph}), 130.1 (s, C_{Ph}), 128.2 (d, J_{CP} = 9.0 Hz, C_{Ph}), 119.3 (s, C2), 118.2 (s, C9), 106.3 (s, C5), 52.4 (s, C7), 29.4 (s, CCH_2CH_2), 25.2 (s, CCH_2CH_2), 21.5 (s, CH_2CH_3), 13.7 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, DMSO- d_6 , 20 °C): $\delta = 26.4$ ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 41.0$ ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (376.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = -73.0$ (d, $J_{\text{FP}} = 712.6$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.: C 54.52% H 5.11% N 7.39% S 0.00%

Ber. · 0.5 Äq. H_2O : C 54.00% H 5.16% N 7.32% S 0.00%

Exp.: C 54.02% H 5.17% N 7.30% S 0.00%

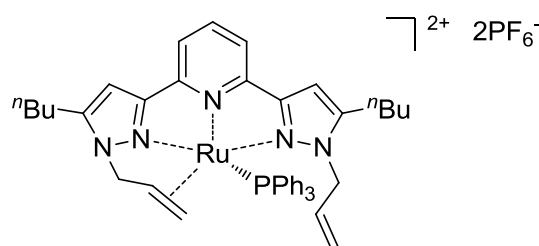
ESI-MS:

Ber.: $[\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{ClN}_5\text{PRu}]^+$ 802.24 m/z sowie $[\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{N}_5\text{Ru}]^+$ 504.17 m/z

Exp.: 802.16 m/z 504.13 m/z

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3131$ (w), 2956 (w), 2938 (w), 2875 (w), 2858 (w), 1615 (w), 1483 (w), 1453 (w), 1434 (m), 1398 (w), 1351 (w), 1317 (w), 1250 (w), 1217 (w), 1090 (m), 1000 (w), 859 (m), 831 (s), 802 (s), 786 (m), 752 (m), 693 (m) cm^{-1} .

5.6.9 Synthese von [(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(triphenylphosphan)ruthenium(II)]-dihexafluorophosphat (12)



12

$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{F}_{12}\text{N}_5\text{P}_3\text{Ru}$ (1056.86 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Silberhexafluorophosphat (202 mg, 0.80 mmol) wurde einer Lösung von **7a** (335 mg, 0.40 mmol) in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (10 mL) zugegeben. Die dadurch erhaltene Suspension wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein deutlicher Farbumschlag von kirschrot nach orangebraun

beobachtet werden konnte. Anschließend wurde der farblose Niederschlag abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Das orangebraune Rohprodukt wurde im Vakuum getrocknet und anschließend aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert. Die Aufnahme der NMR-Spektren von **12** erfolgte in DMSO-*d*₆. DMSO koordiniert hierbei als Ligand und erhöht die Symmetrie der Struktur.

Ausbeute: 315 mg (298 μ mol, 75% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: orangebrauner Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = 7.96 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 1H, H1), 7.89 (d, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H2), 7.41 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3H, H_{Ph}), 7.28-7.22 (m, 6H, H_{Ph}), 7.15 (s, 2H, H5), 6.89-6.82 (m, 6H, H_{Ph}), 5.74-5.64 (m, 2H, H8), 5.19 (d, ³J_{HH} = 10.6 Hz, 2H, H9), 4.89 (d, ³J_{HH} = 17.3 Hz, 2H, H9), 4.80 (d, ²J_{HH} = 16.1 Hz, 2H, H7), 4.47 (dd, ²J_{HH} = 17.2 Hz, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, H7), 2.55 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, CCH₂CH₂), 1.63-1.53 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.40-1.29 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.92 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = 156.3 (s, C3), 152.0 (s, C4), 149.9 (s, C6), 136.8 (s, C1), 132.2 (d, J_{CP} = 9.3 Hz, C_{Ph}), 132.1 (s, C8), 131.5 (d, J_{CP} = 45.3 Hz, C_{Ph}), 130.0 (d, J_{CP} = 1.3 Hz, C_{Ph}), 128.3 (d, J_{CP} = 9.4 Hz, C_{Ph}), 119.0 (s, C2), 117.6 (s, C9), 106.4 (s, C5), 51.6 (s, C7), 29.2 (s, CCH₂CH₂), 25.0 (s, CCH₂CH₂), 21.6 (s, CH₂CH₃), 13.7 (s, CH₂CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162.0 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = 46.6 ppm.

¹⁹F-NMR {¹H} (376.0 MHz, DMSO-*d*₆, 20 °C): δ = -70.1 (d, J_{FP} = 711.3 Hz, PF₆) ppm.

Elementaranalyse:

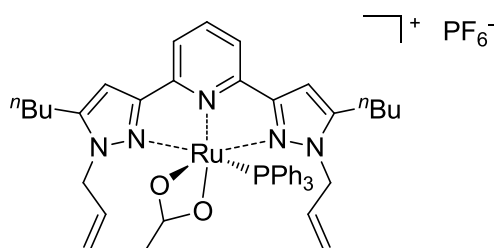
Ber.:	C 48.87%	H 4.58%	N 6.63%	S 0.00%
Exp.:	C 49.24%	H 4.68%	N 6.51%	S 0.00%

ESI-MS:

Ber.:	[C ₄₃ H ₄₇ N ₅ PRu] ⁺	766.26 m/z	sowie [C ₄₃ H ₄₈ N ₅ PRu] ²⁺	383.63 m/z
Exp.:		766.18 m/z		383.59 m/z

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2964 (w), 2935 (w), 2872 (w), 1614 (w), 1548 (w), 1483 (w), 1461 (w), 1436 (w), 1397 (w), 1349 (w), 1289 (m), 1219 (w), 1140 (m), 1091 (m), 1000 (w), 829 (s), 800 (s), 749 (m), 698 (m) cm^{-1} .

5.6.10 Synthese von $[(\eta^2\text{-Acetato})(2,6\text{-bis}(N\text{-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin})\text{-}(\text{triphenylphosphan})\text{ruthenium(II)}]\text{-hexafluorophosphat}$ (**13**)



13

$\text{C}_{45}\text{H}_{51}\text{F}_6\text{N}_5\text{O}_2\text{P}_2\text{Ru}$ (970.94 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Eine Lösung von Verbindung **11** (127 mg, 134 μmol) in trockenem Dichlormethan (5 mL) wurde mit Silberacetat (22.6 mg, 134 μmol) versetzt und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und die Lösung mit trockenem Diethylether (30 mL) versetzt. Infolgedessen bildete sich ein orangeroter, kristalliner Feststoff, welcher isoliert, im Vakuum getrocknet und schließlich aus Chloroform/Diethylether umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 123 mg (127 μmol , 95% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: orangerote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 7.71 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H1), 7.53 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, H2), 7.38-7.32 (m, 3H, H_{Ph}), 7.19 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz, 6H, H_{Ph}), 6.86-6.82 (m, 6H, H_{Ph}), 6.72 (s, 2H, H5), 5.70-5.60 (m, 2H, H8), 5.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.5$ Hz, 2H, H9), 4.81-4.70 (m, 4H, H7, H9), 4.12 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 17.1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 2H, H7), 2.57-2.39 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.87 (s, 3H, OOCCH_3), 1.66-1.58 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.45-1.35 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 188.6 (s, OOCCH_3), 156.0 (s, C3), 152.4 (s, C4), 149.1 (s, C6), 135.6 (s, C1), 132.5 (d, $J_{\text{CP}} = 9.9$ Hz, C_{Ph}), 131.7 (d,

$J_{CP} = 46.0$ Hz, C_{Ph}), 131.6 (s, C8), 130.2 (d, $J_{CP} = 2.3$ Hz, C_{Ph}), 128.6 (d, $J_{CP} = 9.7$ Hz, C_{Ph}), 118.5 (s, C2), 117.3 (s, C9), 105.5 (s, C5), 51.6 (s, C7), 29.9 (s, CCH_2CH_2), 25.6 (s, CCH_2CH_2), 24.8 (s, $OOCCH_3$), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

^{31}P -NMR { 1H } (162.0 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): $\delta = 50.2$ ppm.

^{19}F -NMR { 1H } (376.0 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): $\delta = -73.4$ (d, $J_{FP} = 712.4$ Hz, PF_6) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.: C 55.67% H 5.29% N 7.21% S 0.00%

Exp.: C 55.39% H 5.35% N 7.16% S 0.00%

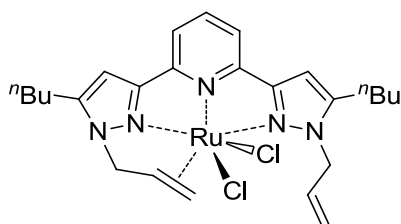
ESI-MS:

Ber.: $[C_{45}H_{51}N_5O_2PRu]^+$ 826.28 m/z sowie $[C_{43}H_{47}N_5PRu]^+$ 766.26 m/z

Exp.: 826.21 m/z 766.16 m/z

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 2952$ (w), 2931 (w), 2872 (w), 1550 (w), 1507 (w), 1483 (w), 1455 (m), 1435 (m), 1410 (m), 1373 (w), 1348 (w), 1227 (w), 1095 (m), 994 (w), 942 (w), 918 (w), 833 (s), 810 (s), 777 (m), 756 (m), 699 (m), 677 (m) cm^{-1} .

5.6.11 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-ruthenium(II) (14)



14

$C_{25}H_{33}Cl_2N_5Ru$ (575.55 $g \cdot mol^{-1}$)

2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (179 mg, 444 μmol) wurde in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gelöst und zu einer Lösung von $[RuCl_2(\eta^6-p-cymol)]_2$ (136 mg, 222 μmol) in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde im Anschluss für 16 h unter Rückfluss

gerührt, bevor trockener Diethylether (30 mL) zugesetzt wurde. Daraufhin wurde ein roter, mikrokristalliner Feststoff gebildet, welcher per Filtration isoliert, mit Diethylether (3 · 10 mL) gewaschen und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 250 mg (434 μ mol, 98% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: roter, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.85 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.70 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H2), 7.64 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H2a), 6.76 (s, 1H, H5), 6.67 (s, 1H, H5a), 6.21-6.10 (m, 2H, H8, H8a), 5.42 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 16.4 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.4 Hz, 1H, H7a), 5.32-5.19 (m, 3H, H7, H9), 5.15-5.04 (m, 2H, H9a, H7a), 4.78 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.8 Hz, 1H, H9a), 4.17 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.6 Hz, 1H, H7), 2.79 (td, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, $^4J_{\text{HH}}$ = 3.3 Hz, 2H, CCH_2CH_2), 2.74-2.68 (m, 2H, CCH_2CH_2), 1.77-1.65 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.52-1.39 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.98 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3), 0.97 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 3H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 154.0 (s, C3), 153.8 (s, C3a), 151.5 (s, C4), 149.3 (s, C4a), 147.9 (s, C6), 147.6 (s, C6a), 136.6 (s, C1), 132.1 (s, C8), 118.8 (s, C9), 118.1 (s, C2), 117.2 (s, C2a), 105.8 (s, C5a), 104.5 (s, C5), 92.9 (s, C8a), 65.9 (s, C9a), 57.5 (s, C7a), 52.9 (s, C7), 30.7 (s, CCH_2CH_2), 30.0 (s, CCH_2CH_2), 26.7 (s, CCH_2CH_2), 25.9 (s, CCH_2CH_2), 22.5 (s, CH_2CH_3), 22.3 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3), 13.8 (s, CH_2CH_3) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.: C 52.17% H 5.78% N 12.17% S 0.00%

Exp.: C 52.31% H 5.80% N 12.23% S 0.00%

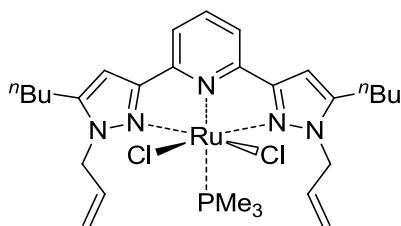
ESI-MS:

Ber.: $[\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuNa}]^+$ 598.10 m/z

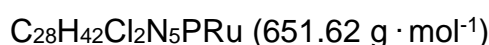
Exp.: 598.18 m/z

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3116 (w), 2955 (m), 2929 (s), 2869 (m), 2858 (m), 1611 (m), 1548 (w), 1493 (m), 1450 (m), 1431 (s), 1420 (s), 1397 (m), 1360 (m), 1283 (w), 1247 (w), 1216 (s), 1133 (w), 999 (w), 927 (m), 912 (m), 805 (s), 788 (s), 751 (m), 743 (m) cm^{-1} .

5.6.12 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(trimethylphosphan)ruthenium(II) (15)



15



Verbindung **14** (213 mg, 0.37 mmol) wurde in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (4 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von Trimethylphosphan (28.1 mg, 0.37 mmol) in entgastem, wasserfreiem Dichlormethan (1 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt, das zurückgebliebene Rohprodukt mit trockenem, entgastem Diethylether (3 · 10 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Produkt wurde schließlich per Kristallisation aus trockenem Chloroform/Diethylether in Form dunkelroter Kristalle erhalten.

Ausbeute: 140 mg (215 μmol , 58% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: dunkelrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.74-7.69 (m, 1H, H1), 7.57 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H2), 6.67 (s, 2H, H5), 5.94-5.82 (m, 2H, H8), 5.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 17.3$ Hz, 2H, H9), 5.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 2H, H9), 4.87 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, 4H, H7), 2.78 (br, 4H, CCH_2CH_2), 1.90 (s, 9H, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 1.69-1.61 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.48-1.37 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 156.2 (s, C3), 151.0 (s, C4), 147.3 (s, C6), 134.1 (s, C8), 134.0 (s, C1), 118.4 (s, C9), 116.4 (s, C2), 103.6 (s, C5), 54.8 (s, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$), 53.2 (s, C7), 30.2 (s, CCH_2CH_2), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.5 (s, CH_2CH_3), 14.0 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ { ^1H } (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 21.5 ppm.

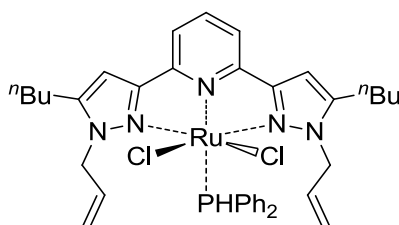
Elementaranalyse:

Ber.: C 51.61% H 6.50% N 10.75% S 0.00%

Exp.: C 52.36% H 6.64% N 10.49% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3071 (w), 3009 (w), 2953 (w), 2929 (m), 2872 (w), 1610 (w), 1550 (w), 1505 (w), 1418 (m), 1372 (w), 1348 (m), 1298 (w), 1277 (w), 1228 (m), 1013 (w), 1007 (w), 945 (s), 923 (s), 841 (w), 800 (m), 786 (m), 745 (w), 711 (w) cm^{-1} .

5.6.13 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(diphenylphosphan)ruthenium(II) (16)



16

$\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$ (761.74 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **16** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Diphenylphosphan (171 mg, 898 μmol) sowie Verbindung **14** (517 mg, 898 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 526 mg (691 μmol , 77% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: orangebraune, nadelförmige Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 8.23 (d, $^1J_{\text{PH}} = 346.5$ Hz, 1H, PH), 7.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 4H, H_{Ph}), 7.38-7.80 (m, 1H, H1), 7.68 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, H2), 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 2H, H_{Ph}), 7.39-7.34 (m, 4H, H_{Ph}), 6.70 (s, 2H, H5), 5.71-5.63 (m, 2H, H8), 5.04 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H9), 4.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H9), 4.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.7$ Hz, 4H, H7), 2.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 4H, CCH_2CH_2), 1.58-1.52 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.38-1.31 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (150.9 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 154.8 (s, C3), 153.6 (s, C4), 148.6 (s, C6), 135.8 (s, C1), 135.1 (d, $J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, C_{Ph}), 134.7 (d, $J_{\text{CP}} = 33.8$ Hz, C_{Ph}), 133.1 (s, C8), 129.6 (s, C_{Ph}), 128.6 (d, $J_{\text{CP}} = 8.3$ Hz, C_{Ph}), 117.9 (s, C9), 117.5 (s, C2), 104.8 (s, C5), 53.1 (s, C7), 30.0 (s, CCH_2CH_2), 26.1 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (243.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 13.1 ppm.

Elementaranalyse:

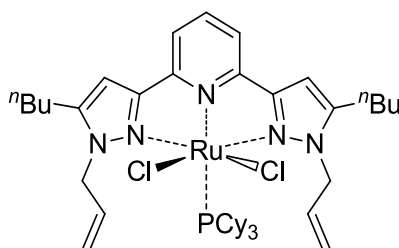
Ber.:	C 58.34%	H 5.82%	N 9.19%	S 0.00%
Exp.:	C 58.20%	H 6.02%	N 8.91%	S 0.00%

ESI-MS:

Ber.:	$[\text{C}_{37}\text{H}_{44}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}]^+$	761.18 m/z	sowie $[\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Ru}]^+$	575.12 m/z
Exp.:		761.06 m/z		575.07 m/z

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3047 (w), 2956 (m), 2929 (m), 2861 (w), 1615 (w), 1554 (w), 1512 (w), 1478 (w), 1461 (m), 1433 (s), 1415 (s), 1373 (m), 1352 (m), 1323 (m), 1260 (m), 1237 (w), 1186 (w), 1092 (s), 1022 (m), 1006 (m), 935 (w), 924 (w), 870 (m), 834 (m), 801 (s), 780 (s), 746 (s), 693 (s), 672 (w) cm^{-1} .

5.6.14 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(tricyclohexylphosphan)ruthenium(II) (17)



17

$\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$ (855.98 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **17** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Tricyclohexylphosphan (120 mg, 412 μmol) sowie Verbindung **14** (237 mg, 412 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 290 mg (339 μmol , 82% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: tiefrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.46 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 1H, H1), 7.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H2), 6.76-6.72 (m, 2H, H7), 6.56 (s, 2H, H5), 6.35-6.28 (m, 2H, H8), 5.18 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.1 Hz, 2H, H9), 5.12 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.0 Hz, 2H, H9), 4.53 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.0 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.2 Hz, 2H, H7), 2.71 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 4H, CCH_2CH_2), 1.66-1.62 (m, 8H, CCH_2CH_2 , H_{Cy}), 1.55 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.4 Hz, 8H, H_{Cy}), 1.45 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11.2 Hz, 6H, H_{Cy}), 1.41-1.37 (m, 4H, CH_2CH_3), 1.02-0.95 (m, 10H, H_{Cy}), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3), 0.83-0.79 (m, 5H, H_{Cy}) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (150.9 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 157.5 (s, C3), 152.4 (s, C4), 148.7 (s, C6), 134.7 (s, C8), 131.1 (s, C1), 117.6 (s, C9), 116.3 (s, C2), 104.2 (s, C5), 54.6 (s, C7), 35.9 (d, J_{CP} = 14.3 Hz, C_{Cy}), 30.3 (s, CCH_2CH_2), 29.0 (s, C_{Cy}), 28.2 (s, C_{Cy}), 26.7 (s, C_{Cy}), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.3 (s, CH_2CH_3), 13.8 (s, CH_2CH_3) ppm.

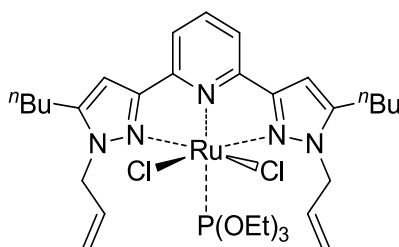
$^{31}\text{P-NMR}$ { ^1H } (243.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 30.7 ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 60.34%	H 7.77%	N 8.18%	S 0.00%
Ber. · 2.25 Äq. CHCl_3 :	C 48.33%	H 6.12%	N 6.23%	S 0.00%
Exp.:	C 47.97%	H 6.04%	N 6.39%	S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 2928 (s), 2851 (m), 1741 (w), 1610 (w), 1549 (w), 1508 (w), 1442 (m), 1344 (m), 1229 (w), 1212 (w), 1129 (w), 1029 (w), 1004 (m), 915 (m), 848 (w), 798 (w), 774 (m), 745 (s), 662 (w) cm^{-1} .

5.6.15 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(triethylphosphit)ruthenium(II) (**18**)



18

$C_{31}H_{48}Cl_2N_5O_3PRu$ (741.70 g · mol⁻¹)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **18** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Triethylphosphit (63.8 mg, 384 μmol) sowie Verbindung **14** (221 mg, 384 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 263 mg (354 μmol, 92% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: ziegelrote Kristalle

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.83 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.64 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H2), 6.68 (s, 2H, H5), 6.01-5.93 (m, 2H, H8), 5.24 (d, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 4H, H7), 5.15 (dd, ³J_{HH} = 17.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H, H9), 5.10 (dd, ³J_{HH} = 10.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H9), 4.35 (p, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, OCH₂CH₃), 2.67 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 4H, CCH₂CH₂), 1.67-1.62 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.45-1.38 (m, 4H, CH₂CH₃), 1.35 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 9H, OCH₂CH₃), 0.95 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (150.9 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 153.8 (s, C3), 153.6 (s, C4), 149.2 (s, C6), 136.8 (s, C1), 134.7 (s, C8), 117.6 (s, C2), 117.3 (s, C9), 104.9 (s, C5), 61.5 (d, J_{CP} = 4.1 Hz, OCH₂CH₃), 53.5 (s, C7), 30.0 (s, CCH₂CH₂), 26.4 (s, CCH₂CH₂), 22.5 (s, CH₂CH₃), 16.7 (d, J_{CP} = 5.6 Hz, OCH₂CH₃), 14.0 (s, CH₂CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (243.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 147.6 ppm.

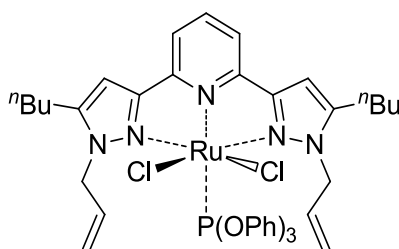
Elementaranalyse:

Ber.: C 50.20% H 6.52% N 9.44% S 0.00%

Exp.: C 49.92% H 6.59% N 9.34% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3080 (w), 3018 (w), 2955 (w), 2931 (m), 2899 (w), 2866 (w), 1643 (w), 1614 (w), 1555 (w), 1509 (w), 1457 (m), 1431 (m), 1374 (w), 1309 (w), 1280 (w), 1235 (w), 1164 (w), 1132 (w), 1093 (w), 1059 (m), 1024 (s), 914 (s), 834 (w), 806 (m), 730 (s), 707 (s) cm^{-1} .

5.6.16 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(triphenylphosphit)ruthenium(II) (**19**)



19

$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_3\text{PRu}$ (885.84 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **19** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Triphenylphosphit (88.9 mg, 278 μmol) sowie Verbindung **14** (160 mg, 278 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 214 mg (242 μmol , 87% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: weinrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 7.57 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 1H, H1), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, H2), 7.05 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 6H, H_{OPh}), 6.98 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 3H, H_{OPh}), 6.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 6H, H_{OPh}), 6.53 (s, 2H, H5), 6.30-6.19 (m, 2H, H8), 5.94-5.88 (m, 2H, H7), 5.08 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.7 Hz, 2H, H9), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 16.7 Hz, 2H, H9), 3.96 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.3 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.6 Hz, 2H, H7), 2.56-2.36 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.66-1.56 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.46-1.37 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 $^\circ\text{C}$): δ = 155.3 (s, C3), 151.8 (d, J_{CP} = 11.1 Hz, C_{OPh}), 151.3 (s, C4), 147.4 (s, C6), 134.6 (s, C1), 134.0 (s, C8), 129.2 (s, C_{OPh}), 123.4 (s, C_{OPh}), 120.4 (d, J_{CP} = 4.0 Hz, C_{OPh}), 117.6 (s, C9), 116.8 (s, C2), 103.8 (s, C5), 52.9

(s, C7), 29.7 (s, CCH₂CH₂), 25.5 (s, CCH₂CH₂), 22.5 (s, CH₂CH₃), 13.9 (s, CH₂CH₃) ppm.

³¹P-NMR {¹H} (162.0 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 108.6 ppm.

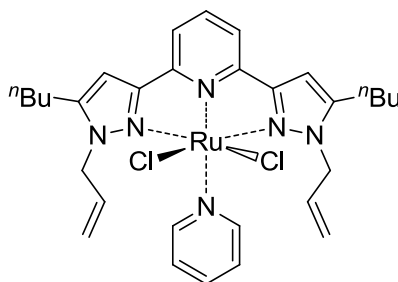
Elementaranalyse:

Ber.: C 58.30% H 5.46% N 7.91% S 0.00%

Exp.: C 58.11% H 5.61% N 7.83% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3062 (w), 2955 (w), 2933 (w), 2866 (w), 1589 (m), 1488 (s), 1456 (w), 1376 (w), 1338 (w), 1221 (m), 1197 (s), 1188 (s), 1163 (m), 1072 (w), 1025 (w), 1003 (w), 888 (s), 819 (w), 808 (m), 758 (s), 734 (m), 713 (m), 690 (m) cm⁻¹.

5.6.17 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(pyridin)ruthenium(II) (**20**)



20

C₃₀H₃₈Cl₂N₆Ru (654.65 g · mol⁻¹)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **20** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Pyridin (15.8 mg, 200 μmol) sowie Verbindung **14** (115 mg, 200 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 120 mg (183 μmol, 92% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: tiefrote Kristalle

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 10.47-10.45 (m, 2H, H_{Py}), 7.77 (tt, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H_{Py}), 7.57 (br, 3H, H1, H2), 7.40-7.36 (m, 2H, H_{Py}), 6.69 (s, 2H, H5), 5.66-5.57 (m, 2H, H8), 4.97 (dd, ³J_{HH} = 10.3 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 2H,

H9), 4.85 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 17.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 2H, H9), 4.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.1$ Hz, 4H, H7), 2.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 4H, CCH₂CH₂), 1.65-1.59 (m, 4H, CCH₂CH₂), 1.42-1.35 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 6H, CH₂CH₃) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (150.9 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 157.5 (s, C_{Py}), 157.0 (s, C3), 152.9 (s, C4), 147.0 (s, C6), 135.3 (s, C_{Py}), 132.7 (s, C8), 132.5 (s, C1), 124.2 (s, C_{Py}), 117.3 (s, C9), 116.5 (s, C2), 104.0 (s, C5), 51.3 (s, C7), 29.8 (s, CCH₂CH₂), 25.6 (s, CCH₂CH₂), 22.3 (s, CH₂CH₃), 13.8 (s, CH₂CH₃) ppm.

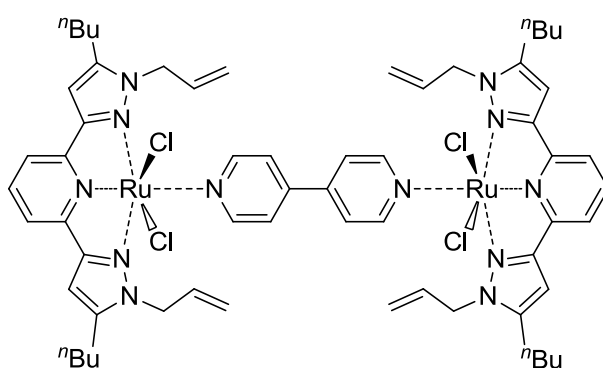
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.04% H 5.85% N 12.84% S 0.00%

Exp.: C 54.61% H 5.87% N 12.65% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3101$ (w), 3067 (w), 2958 (m), 2929 (m), 2875 (w), 2861 (w), 1740 (w), 1610 (w), 1549 (w), 1508 (m), 1481 (m), 1437 (s), 1419 (s), 1413 (s), 1375 (m), 1351 (s), 1319 (m), 1232 (m), 1218 (m), 1003 (w), 919 (m), 828 (w), 800 (s), 760 (s), 749 (m), 700 (s), 681 (m) cm⁻¹.

5.6.18 Synthese von (*N,N*-μ-4,4'-bipyridin)bis((2,6-bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)ruthenium(II)) (21)



21

C₆₀H₇₄Cl₄N₁₂Ru₂ (1307.28 g · mol⁻¹)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **21** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden 4,4'-Bipyridin (19.4 mg, 122 μmol) sowie Verbindung **14** (140 mg, 244 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 133 mg (102 μmol , 83% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: rotvioletter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 10.68 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 4H, H_{bipy}), 7.70 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.1 Hz, 4H, H_{bipy}), 7.65-7.60 (m, 6H, H1, H2), 6.73 (s, 4H, H5), 5.77-5.66 (m, 4H, H8), 5.05 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.3 Hz, 4H, H9), 4.91 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 17.2 Hz, 4H, H9), 4.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 4.4 Hz, 8H, H7), 2.60 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 8H, CCH_2CH_2), 1.69-1.59 (m, 8H, CCH_2CH_2), 1.46-1.35 (m, 8H, CH_2CH_3), 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 12H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 158.2 (s, C_{bipy}), 157.0 (s, C3), 153.1 (s, C4), 151.0 (s, C6), 143.1 (s, C_{bipy}), 132.9 (s, C1), 132.8 (s, C8), 121.0 (s, C_{bipy}), 117.5 (s, C9), 116.8 (s, C2), 104.0 (s, C5), 51.5 (s, C7), 30.0 (s, CCH_2CH_2), 25.6 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

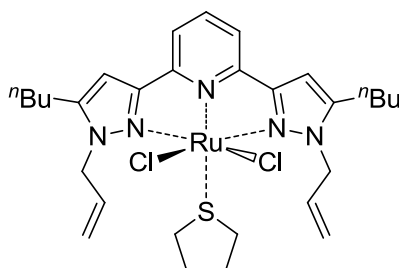
Elementaranalyse:

Ber.: C 55.13% H 5.71% N 12.86% S 0.00%

Exp.: C 55.64% H 5.73% N 12.62% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3068 (w), 2955 (m), 2930 (m), 2864 (w), 1744 (w), 1640 (w), 1611 (w), 1548 (w), 1504 (w), 1480 (m), 1417 (m), 1348 (m), 1217 (m), 1032 (w), 999 (w), 926 (w), 913 (w), 795 (s), 779 (s), 751 (m) cm^{-1} .

5.6.19 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(tetrahydrothiophen)ruthenium(II) (22)



22

$\text{C}_{29}\text{H}_{41}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}$ (663.72 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **22** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Tetrahydrothiophen (31.5 mg, 354 μmol) sowie Verbindung **14** (204 mg, 354 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 195 mg (294 μmol , 83% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: dunkelroter, kristalliner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.55-7.46 (m, 3H, H1, H2), 6.64 (s, 2H, H5), 6.28-6.18 (m, 2H, H8), 5.83-5.76 (m, 2H, H7), 5.58 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1H, H7), 5.54 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1H, H7), 5.21-5.10 (m, 4H, H9), 2.69 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 4H, CCH_2CH_2), 1.99 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.2 Hz, 4H, SCH_2CH_2), 1.72-1.64 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.50-1.38 (m, 8H, CH_2CH_3 , SCH_2CH_2), 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 157.2 (s, C3), 151.6 (s, C4), 147.6 (s, C6), 134.0 (s, C8), 131.5 (s, C1), 117.3 (s, C9), 116.6 (s, C2), 103.7 (s, C5), 52.9 (s, C7), 34.4 (s, SCH_2CH_2), 30.1 (s, CCH_2CH_2), 29.4 (s, SCH_2CH_2), 25.7 (s, CCH_2CH_2), 22.5 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

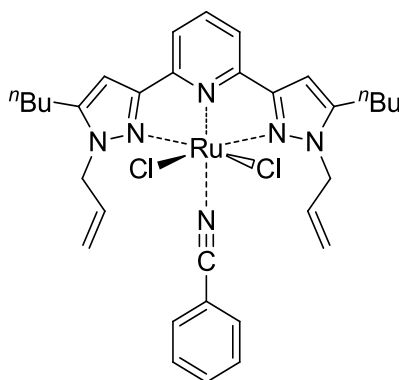
Elementaranalyse:

Ber.: C 52.48% H 6.23% N 10.55% S 4.83%

Exp.: C 52.26% H 6.11% N 10.72% S 4.87%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3098 (w), 3065 (w), 3015 (w), 2955 (m), 2931 (s), 2863 (m), 1641 (w), 1610 (w), 1547 (w), 1505 (m), 1441 (s), 1431 (s), 1375 (w), 1345 (s), 1230 (m), 1221 (m), 1028 (w), 1011 (w), 992 (w), 932 (m), 806 (s), 801 (s), 768 (s), 749 (m) cm^{-1} .

5.6.20 Synthese von (Benzonitril)(2,6-bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)-(dichlorido)ruthenium(II) (**23**)

**23**

$$\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Ru} \text{ (678.67 g} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **23** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **15**. Es wurden Benzonitril (22.8 mg, 221 μmol) sowie Verbindung **14** (127 mg, 221 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 138 mg (203 μmol , 92% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: dunkelrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2H, H_{PhCN}), 7.65-7.58 (m, 2H, H_{PhCN}), 7.56 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2H, H2), 7.50 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 2H, H1, H_{PhCN}), 6.69 (s, 2H, H5), 6.51-6.43 (m, 2H, H8), 5.30 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 2H, H9), 5.23 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 10.3 Hz, 2H, H9), 5.20 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8 Hz, 4H, H7), 2.68 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.7 Hz, 4H, CCH_2CH_2), 1.69-1.64 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.47-1.38 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

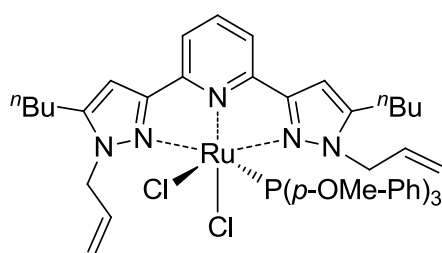
$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (150.9 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 156.3 (s, C3), 151.9 (s, C4), 147.8 (s, C6), 133.8 (s, C8), 133.6 (s, C_{PhCN}), 132.7 (s, C_{PhCN}), 132.5 (s, C_{PhCN}), 129.1 (s, C1), 127.3 (s, C_{PhCN}), 118.5 (s, C9), 116.6 (s, C2), 113.4 (s, C_{PhCN}), 104.0 (s, C5), 52.4 (s, C7), 29.9 (s, CCH_2CH_2), 25.7 (s, CCH_2CH_2), 22.3 (s, CH_2CH_3), 13.8 (s, CH_2CH_3) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 56.63%	H 5.64%	N 12.38%	S 0.00%
Exp.:	C 56.33%	H 5.55%	N 12.18%	S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3074 (w), 3056 (w), 2955 (m), 2931 (m), 2868 (w), 2215 (s), 1610 (w), 1547 (w), 1505 (m), 1430 (s), 1373 (w), 1349 (m), 1334 (m), 1230 (w), 1201 (w), 1105 (w), 1032 (w), 998 (w), 925 (s), 832 (w), 805 (s), 785 (s), 761 (s), 685 (m) cm^{-1} .

5.6.21 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(4-methoxy-triphenylphosphan)ruthenium(II) (**24**)



24

$\text{C}_{46}\text{H}_{54}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{O}_3\text{PRu}$ (927.92 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Verbindung **14** (217 mg, 377 μmol) wurde in entgastem, wasserfreiem Ethanol (20 mL) vorgelegt und mit einer Lösung von Tri(4-methoxyphenyl)phosphan (149 mg, 415 μmol) in trockenem Ethanol (10 mL) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend für 16 h unter Rückfluss gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel destillativ entfernt, der zurückgebliebene Feststoff mit Ethanol (3 · 5 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Produkt wurde abschließend per Kristallisation aus Chloroform/Pentan aufgereinigt und isoliert.

Ausbeute: 324 mg (349 μmol , 93% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: kaminrote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.34 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H1), 7.15 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2H, H2), 6.96 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.9 Hz, 6H, H_{Ph}), 6.60 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.3 Hz, 6H, H_{Ph}), 6.47 (s, 2H, H5), 6.29-6.17 (m, 4H, H8, H7), 5.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 11.2 Hz, 2H, H9), 5.11 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 3.9 Hz, 2H, H9), 4.24 (dd, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.5 Hz, $^3J_{\text{HH}}$ = 9.3 Hz, 2H, H7), 3.75 (s, 9H, PhOCH_3), 2.66-2.50 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.64-1.53 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.42-1.31 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.94 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 160.0 (d, J_{CP} = 1.9 Hz, C_{Ph}), 156.3 (s, C3), 151.6 (s, C4), 147.8 (s, C6), 134.7 (d, J_{CP} = 10.6 Hz, C_{Ph}), 134.5 (s, C8), 131.6

(s, C1), 125.8 (d, $J_{CP} = 45.5$ Hz, C_{Ph}), 117.6 (s, C9), 116.4 (s, C2), 113.0 (d, $J_{CP} = 10.0$ Hz, C_{Ph}), 103.9 (s, C5), 55.3 (s, $PhOCH_3$), 53.9 (s, C7), 30.2 (s, CCH_2CH_2), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

^{31}P -NMR $\{^1H\}$ (162.0 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): $\delta = 39.2$ ppm.

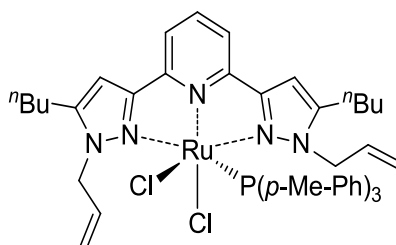
Elementaranalyse:

Ber.: C 59.54% H 5.87% N 7.55% S 0.00%

Exp.: C 58.94% H 5.84% N 7.44% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3059$ (w), 3009 (w), 2958 (w), 2944 (w), 2869 (w), 2837 (w), 1593 (m), 1572 (m), 1499 (m), 1457 (m), 1438 (m), 1372 (w), 1344 (w), 1280 (w), 1244 (s), 1178 (m), 1091 (s), 1022 (m), 912 (w), 852 (w), 825 (m), 796 (s), 776 (m) cm^{-1} .

5.6.22 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(dichlorido)-(4-methyl-triphenylphosphan)ruthenium(II) (**25**)



25

$C_{46}H_{54}Cl_2N_5PRu$ (879.92 $g \cdot mol^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **25** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **24**. Es wurden Tri(*p*-tolyl)phosphan (110 mg, 348 μmol) sowie Verbindung **14** (182 mg, 316 μmol) eingesetzt. Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalles ergab, dass neben dem Produkt auch zwei Äquivalente Chloroform im Festkörper enthalten sind.

Ausbeute: 234 mg (266 μmol , 84% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: rote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H1), 7.13 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H2), 6.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 6H, H_{Ph}), 6.86 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 6H, H_{Ph}), 6.45 (s, 2H, H5), 6.27-6.15 (m, 4H, H8, H7), 5.17-5.08 (m, 4H, H9), 4.25-4.15 (m, 2H, H7), 2.64-2.49 (m, 4H, CCH_2CH_2), 2.25 (s, 9H, PhCH_3), 1.62-1.53 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.43-1.31 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 156.3 (s, C3), 151.6 (s, C4), 147.8 (s, C6), 138.6 (d, $J_{\text{CP}} = 2.1$ Hz, C_{Ph}), 134.5 (s, C8), 133.2 (d, $J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, C_{Ph}), 131.5 (s, C_{Ph}), 131.1 (s, C1), 128.2 (d, $J_{\text{CP}} = 9.4$ Hz, C_{Ph}), 117.5 (s, C9), 116.5 (s, C2), 103.9 (s, C5), 53.9 (s, C7), 30.2 (s, CCH_2CH_2), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 21.4 (s, PhCH_3), 14.0 (s, CH_2CH_3) ppm.

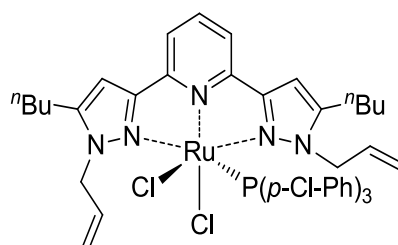
$^{31}\text{P-NMR}$ $\{^1\text{H}\}$ (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 40.8 ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 62.79%	H 6.19%	N 7.96%	S 0.00%
Ber. $\cdot 2\text{CHCl}_3$:	C 51.54%	H 5.05%	N 6.26%	S 0.00%
Exp.:	C 51.79%	H 4.86%	N 6.29%	S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3018 (w), 2956 (m), 2932 (m), 2869 (w), 1641 (w), 1601 (w), 1550 (w), 1506 (w), 1498 (w), 1439 (m), 1348 (m), 1308 (w), 1227 (w), 1190 (m), 1090 (m), 1004 (w), 934 (m), 800 (m), 782 (m), 748 (s), 743 (s), 712 (m), 659 (w) cm^{-1} .

5.6.23 Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(4-chlorotriphenylphosphan)(dichlorido)ruthenium(II) (26)



26

$\text{C}_{43}\text{H}_{45}\text{Cl}_5\text{N}_5\text{PRu}$ (941.17 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Sowohl Darstellung als auch Aufarbeitung von Produkt **26** erfolgten in Analogie zu jener von Komplex **24**. Es wurden Tri(4-chlorophenyl)phosphan (190 mg, 505 μmol) sowie Verbindung **14** (264 mg, 459 μmol) eingesetzt.

Ausbeute: 407 mg (432 μmol , 94% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: orangerote Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.42 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, H1), 7.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$ Hz, 2H, H2), 7.10-6.99 (m, 12H, H_{Ph}), 6.48 (s, 2H, H5), 6.25-6.13 (m, 4H, H8, H7), 5.18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 9.3$ Hz, 2H, H9), 5.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 2H, H9), 4.34-4.26 (m, 2H, H7), 2.65-2.51 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.62-1.54 (m, 4H, CCH_2CH_2), 1.42-1.32 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.96 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6H, CH_2CH_3) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ { ^1H } (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 155.9 (s, C3), 151.6 (s, C4), 148.6 (s, C6), 135.7 (d, $J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, C_{Ph}), 134.4 (d, $J_{\text{CP}} = 10.3$ Hz, C_{Ph}), 133.9 (s, C8), 132.6 (s, C1), 132.4 (d, $J_{\text{CP}} = 32.7$ Hz, C_{Ph}), 118.1 (s, C9), 116.9 (s, C2), 104.3 (s, C5), 53.9 (s, C7), 30.2 (s, CCH_2CH_2), 25.8 (s, CCH_2CH_2), 22.4 (s, CH_2CH_3), 13.9 (s, CH_2CH_3) ppm.

$^{31}\text{P-NMR}$ { ^1H } (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 42.5 ppm.

Elementaranalyse:

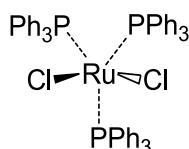
Ber.: C 54.88% H 4.82% N 7.44% S 0.00%

Exp.: C 54.58% H 4.52% N 7.28% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 3015 (w), 2961 (w), 2930 (w), 2858 (w), 1611 (w), 1756 (w), 1561 (w), 1509 (w), 1479 (m), 1435 (w), 1385 (m), 1342 (m), 1231 (w), 1099 (w), 1078 (s), 1014 (m), 909 (w), 816 (m), 795 (w), 785 (s), 736 (s), 706 (m) cm^{-1} .

5.7 Weitere Verbindungen

5.7.1 Synthese von Dichlorido(tristriphenylphosphan)ruthenium(II) (V1)^[280,281]

**V1**

$C_{54}H_{45}Cl_2P_3Ru$ (958.85 g · mol⁻¹)

[CAS: 15529-49-4]

$RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (3.85 g, 14.7 mmol) wurde in entgastem, wasserfreiem Ethanol (400 mL) vorgelegt und mit Triphenylphosphan (15.4 g, 58.7 mmol) versetzt. Daraufhin wurde die erhaltene Suspension für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde der braune, kristalline Feststoff abfiltriert, mit trockenem Ethanol (3 · 10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13.3 g (13.8 mmol, 94% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: brauner, kristalliner Feststoff

³¹P-NMR {¹H} (243.0 MHz, $CDCl_3$, 20 °C): $\delta = 29.1$ ppm.

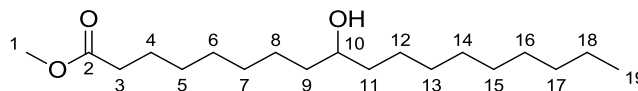
Elementaranalyse:

Ber.: C 67.64% H 4.73% N 0.00% S 0.00%

Exp.: C 67.34% H 5.02% N 0.00% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 1479$ (m), 1432 (m), 1185 (w), 1157 (w), 1086 (s), 1027 (w), 998 (w), 741 (s), 688 (s) cm⁻¹.

5.7.2 Synthese von Methyl(9-hydroxy)stearat (V2)^[426]



V2

$C_{19}H_{38}O_3$ (314.51 g · mol⁻¹)

[CAS: 2447-53-2]

Zu einem Gemisch aus Ölsäure (46.1 g, 163 mmol) und Ameisensäure (111 g, 2.41 mol) wurde eine katalytische Menge Perchlorsäure (70%) hinzugefügt. Im Anschluss wurde die Reaktionslösung für 20 h bei 100 °C gerührt, bevor Methanol (400 mL) zugesetzt und erneut für 20 h bei 60 °C gerührt wurde. Danach wurden die langkettigen Komponenten des Reaktionsgemisches mit *n*-Hexan (3 · 30 mL) extrahiert und die erhaltene Lösung für eine Stunde auf 0 °C abgekühlt. Die auskristallisierten Verunreinigungen wurden abgetrennt und das Isomerengemisch des Produktes in der Kälte auskristallisiert, isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 25.2 g (80.0 mmol, 49% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: farblose Kristalle

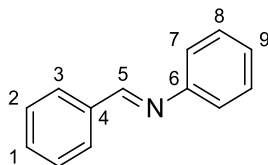
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 4.54 (br, 1H, OH), 3.65 (s, 4H, H1, H10), 2.28 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H3), 1.60 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 2H, H4), 1.44-1.24 (m, 26H, H5-H9, H11-H18), 0.86 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, H19) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 174.5 (s, C2), 73.1 (s, C10), 51.6 (s, C1), 37.1, 34.2, 32.0, 29.8, 29.7, 29.7, 29.6, 29.6, 29.5, 29.4, 29.4, 29.2, 29.2, 25.6, 25.0, 14.2 (s, C19) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.:	C 72.56%	H 12.18%	N 0.00%	S 0.00%
Exp.:	C 72.55%	H 12.13%	N 0.00%	S 0.00%

5.7.3 Synthese von Benzylidenanilin (V3)

**V3** $C_{13}H_{11}N$ (181.23 g · mol⁻¹)

[CAS: 538-51-2]

Benzaldehyd (10.6 g, 98.9 mmol) wurde in Toluol (150 mL) vorgelegt, mit Anilin (9.21 g, 98.9 mmol) versetzt und unter Verwendung eines Wasserabscheiders für fünf Stunden zum Sieden erhitzt. Danach wurde die Reaktionslösung mit MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel destillativ entfernt. Das blassgelbe Rohprodukt wurde aus Ethanol umkristallisiert und abschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 16.3 g (90.1 mmol, 91% d. Th.)

Aussehen/Konsistenz: hellgelber, kristalliner Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 8.46 (s, 1H, H5), 7.93 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, H3), 7.91 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 1H, H1), 7.49-7.46 (m, 3H, H1, H2), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H8), 7.26-7.22 (m, 3H, H7, H9) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 160.5 (s, C5), 152.2 (s, C6), 136.4 (s, C4), 131.5 (s, C1), 129.3 (s, C3), 128.9 (s, C2), 128.9 (s, C8), 126.0 (s, C9), 121.0 (s, C7) ppm.

Elementaranalyse:

Ber.: C 86.15% H 6.12% N 7.73% S 0.00%

Exp.: C 86.04% H 6.06% N 7.81% S 0.00%

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3067 (w), 3030 (w), 2887 (w), 2340 (w), 1627 (m), 1591 (m), 1578 (w), 1484 (w), 1451 (m), 1366 (w), 1314 (w), 1192 (m), 1171 (m), 1073 (w), 1023 (w), 976 (w), 906 (m), 867 (m), 755 (s), 688 (s), 665 (m) cm⁻¹.

5.8 Katalytische Transferhydrierung

5.8.1 Allgemeine Durchführung

Methode A

Zur Durchführung der katalytischen Experimente nach „Methode A“ wurden Rollrandgläser des Unternehmens *VWR International* (Radnor / USA) eingesetzt. Die Reaktionsgefäße wiesen ein Fassungsvermögen von 20 mL sowie einen Durchmesser von 2 cm auf. Nachdem der jeweilige Katalysator eingewogen war, wurden die Gläser mit einem 6-10 mm langen, teflonüberzogenen Magnetrührstab versehen und mit geeigneten Bördelkappen von *VWR International* (Radnor / USA), welche wiederum mit teflonbeschichteten Septen ausgestattet waren, verschlossen (s. Abbildung 5.3). Anschließend wurden die Reaktionsgefäße dreimal für jeweils 15 Minuten im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Stickstoff als Inertgas gespült. Nach Zugabe der Base in Form einer Stammlösung des entgasten, wasserfreien Lösungsmittels sowie des internen Standards Tetradecan wurden die Rollrandgläser in einem vortemperierten Aluminiumblock platziert. Danach wurden die jeweiligen Substrate, gelöst im entsprechenden Solvens, mit Hilfe einer hochpräzisen Spritze der Firma *Hamilton Bonaduz AG* (Bonaduz / Schweiz) dem Reaktionsgemisch hinzugefügt. Die Kontrolle des Reaktionsfortschrittes erfolgte per GC (s. Kapitel 5.2.6).



Abbildung 5.3: Rollrandglas mit Bördelkappe und teflonbeschichtetem Septum.

Methode B

„Methode B“ der katalytischen Transferhydrierung erfolgte in einem 25 mL Schlenkkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonnen (s. Abbildung 5.4). Dem eingewogenen Katalysator wurde ein Magnetrührstab hinzugefügt und das Reaktionsgefäß im Anschluss dreimal für jeweils 15 Minuten im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Stickstoff als Inertgas rückbefüllt. Daraufhin wurden Tetradecan als interner Standard sowie eine Stammlösung der Base KOH in trockenem, entgastem Isopropanol zugegeben. Danach wurde der Kolben in einem vortemperierten Silikonölbad positioniert und das Substrat, gelöst in entgastem, wasserfreiem Isopropanol, zugespritzt. Der Reaktionslösung wurden nach definierten Zeitabständen Proben entnommen, welche zunächst per Filtration aufbereitet und anschließend per Gaschromatographie analysiert wurden (s. Kapitel 5.2.6).



Abbildung 5.4: Schlenkkolben mit aufgesetzter Vigreux-Kolonnen.

Methode C

Ein 50 mL Zweihalskolben mit aufgesetztem Rückflusskühler diente als Reaktionsgefäß zur Durchführung der katalytischen Versuche nach „Methode C“. Die zweite Öffnung des Glaskolbens war mit einem Gummispetum ausgestattet (s. Abbildung 5.5). Zunächst wurde der Katalysator eingewogen und mit einem Magnetrührstab vorgelegt. Anschließend wurde dreimal für jeweils 15 min im Ölpumpenvakuum evakuiert und mit Stickstoff gespült. Danach wurden Tetradecan

(interner Standard) und eine Stammlösung der Base KOH in trockenem, entgastem Ethanol zum Katalysator zugegeben. Daraufhin wurde das Reaktionsgefäß in einem vortemperierten Silikonölbad platziert und das eingesetzte Substrat, gelöst in entgastem, wasserfreiem Ethanol, hinzugefügt. Sowohl Entnahme als auch Aufarbeitung und Analyse der GC-Proben erfolgte gemäß Kapitel 5.2.6.



Abbildung 5.5: Zweihalskolben mit Septum und aufgesetztem Rückflusskühler.

Methode D



Abbildung 5.6: Zweihalskolben mit Septum und eingeführter Kanüle sowie Rückflusskühler.

Die Durchführung der Experimente nach „Methode D“ erfolgte analog zu jener von „Methode C“. Einziger Unterschied der Reaktionsführung war ein konstanter Stickstoffstrom von ca. $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, welcher unter Zuhilfenahme einer Kanüle in den verwendeten Zweihalskolben eingebracht wurde (s. Abbildung 5.6). Hierbei wurde strikt darauf geachtet, dass das Inertgas in beziehungsweise durch die Reaktionslösung geführt wurde.

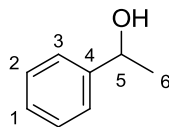
Methode E

Die Einwaage und Vorbereitung des zu „Methode E“ eingesetzten Rollrandglases erfolgte analog zu jener von Reaktionsführung A. Nach Zugabe der flüssigen Komponenten, Erwärmen des Reaktionsgefäßes und Eintragen des Substrates wurden zwei Kanülen durch das teflonbeschichtete Septum der Bördekkappe geführt (s. Abbildung 5.7). Eine der Kanülen wurde zum Eintragen eines konstanten Stickstoffstroms von ca. $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ in die Reaktionslösung verwendet, während die andere dem Druckausgleich im ansonsten geschlossenen System diente. Zur Ermittlung des Reaktionsfortschrittes wurden GC-Proben entnommen und nach Kapitel 5.2.6 aufbereitet sowie analysiert.



Abbildung 5.7: Verschlossenes Rollrandglas mit zwei eingeführten Kanülen.

5.8.2 Synthese von 1-Phenylethanol (TH1)



TH1

$C_8H_{10}O$ (122.17 g · mol⁻¹)

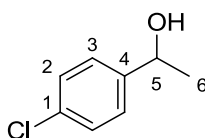
[CAS: 98-85-1]

Acetophenon wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach Methode A, B, C, D sowie Methode E zu 1-Phenylethanol umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.27 (d, ³J_{HH} = 4.5 Hz, 4H, H2, H3), 7.23-7.16 (m, 1H, H1), 4.75 (q, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, H5), 2.55 (br, 1H, OH), 1.38 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, H6) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 145.9 (s, C4), 128.5 (s, C2), 127.4 (s, C1), 125.5 (s, C3), 70.3 (s, C5), 25.2 (s, C6) ppm.

5.8.3 Synthese von 1-(4-Chlorophenyl)ethanol (TH2)



TH2

C_8H_9ClO (156.61 g · mol⁻¹)

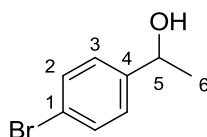
[CAS: 3391-10-4]

4-Chloroacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 1-(4-Chlorophenyl)ethanol umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.32-7.26 (m, 4H, H2, H3), 4.85 (q, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, H5), 2.03 (br, 1H, OH), 1.45 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 144.4 (s, C4), 133.1 (s, C1), 128.7 (s, C2), 126.9 (s, C3), 69.8 (s, C5), 25.4 (s, C6) ppm.

5.8.4 Synthese von 1-(4-Bromophenyl)ethanol (TH3)



TH3

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ (201.06 g · mol⁻¹)

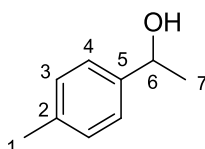
[CAS: 5391-88-8]

4-Bromoacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden A, B und D zu 1-(4-Bromophenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.44-7.37 (m, 2H, H2), 7.20-7.16 (m, 2H, H3), 4.80 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, H5), 1.77 (br, 1H, OH), 1.40 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 144.9 (s, C4), 131.7 (s, C2), 127.3 (s, C3), 121.3 (s, C1), 70.0 (s, C5), 25.4 (s, C6) ppm.

5.8.5 Synthese von 1-(4-Methylphenyl)ethanol (TH4)



TH4

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.19 g · mol⁻¹)

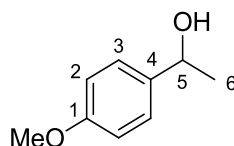
[CAS: 536-50-5]

4-Methylacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden A, B und D zu 1-(4-Methylphenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.16 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.0 Hz, 2H, H4) 7.06 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.9 Hz, 2H, H3), 4.75 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, H6), 2.26 (s, 3H, H1), 2.01 (br, 1H, OH), 1.38 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, H7) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 143.0 (s, C5), 137.2 (s, C2), 129.2 (s, C3), 125.5 (s, C4), 70.3 (s, C6), 25.2 (s, C7), 21.2 (s, C1) ppm.

5.8.6 Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol (TH5)



TH5

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ (152.19 g · mol⁻¹)

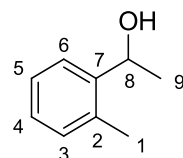
[CAS: 3319-15-1]

4-Methoxyacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden A, B und D zu 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.19-7.14 (m, 2H, H3), 6.78-6.73 (m, 2H, H2), 4.70 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, H5), 3.68 (s, 3H, OCH_3), 2.38 (br, 1H, OH), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.5 Hz, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 158.9 (s, C1), 138.2 (s, C4), 126.7 (s, C2), 113.8 (s, C3), 69.8 (s, C5), 55.3 (s, OCH_3), 25.1 (s, C6) ppm.

5.8.7 Synthese von 1-(2-Methylphenyl)ethanol (TH6)

**TH6** $C_9H_{12}O$ (136.19 g · mol⁻¹)

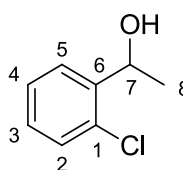
[CAS: 7287-82-3]

2-Methylacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 1-(2-Methylphenyl)ethanol umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.42-7.34 (m, 1H, H6), 7.14-6.99 (m, 3H, H3, H4, H5), 4.95 (q, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 1H, H8), 2.26 (br, 1H, OH), 2.21 (s, 3H, H1), 1.32 (d, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 3H, H9) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 144.0 (s, C7), 134.2 (s, C2), 130.4 (s, C3), 127.1 (s, C4), 126.4 (s, C6), 124.6 (s, C5), 66.7 (s, C8), 23.9 (s, C9), 18.9 (s, C1) ppm.

5.8.8 Synthese von 1-(2-Chlorophenyl)ethanol (TH7)

**TH7** C_8H_9ClO (156.61 g · mol⁻¹)

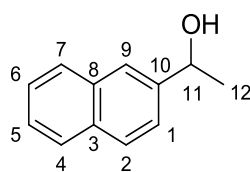
[CAS: 13524-04-4]

2-Chloroacetophenon wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 1-(2-Chlorophenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.47 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H5), 7.24-7.15 (m, 2H, H2, H4), 7.09 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H3), 5.16 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 1H, H7), 2.50 (br, 1H, OH), 1.36 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.4$ Hz, 3H, H8) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 143.2 (s, C6), 131.6 (s, C1), 129.4 (s, C2), 128.4 (s, C3), 127.3 (s, C5), 126.5 (s, C4), 67.0 (s, C7), 23.6 (s, C8) ppm.

5.8.9 Synthese von 1-(2-Naphthyl)ethanol (TH8)



TH8

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}$ (172.22 g · mol⁻¹)

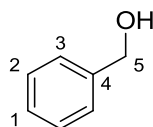
[CAS: 7228-47-9]

2-Acetylnaphthalin wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 1-(2-Naphthyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.87-7.81 (m, 4H, H1, H4, H6, H9), 7.54-7.43 (m, 3H, H2, H5, H7), 5.08 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1H, H11), 2.17 (s, 1H, OH), 1.59 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 3H, H12) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 143.3 (s, C_{Ar}), 133.4 (s, C_{Ar}), 133.0 (s, C_{Ar}), 128.4 (s, C_{Ar}), 128.1 (s, C_{Ar}), 127.8 (s, C_{Ar}), 126.3 (s, C_{Ar}), 125.9 (s, C_{Ar}), 124.0 (s, C_{Ar}), 123.9 (s, C_{Ar}), 70.7 (s, C11), 25.2 (s, C12) ppm.

5.8.10 Synthese von Benzylalkohol (TH9)



TH9

C_7H_8O (108.14 g · mol⁻¹)

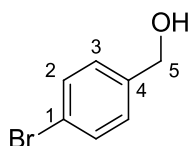
[CAS: 100-51-6]

Benzaldehyd wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu Benzylalkohol umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.36-7.23 (m, 5H, H1, H2, H3), 4.57 (s, 2H, H5), 2.82 (s, 1H, OH) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 140.9 (s, C4), 128.5 (s, C2), 127.6 (s, C1), 127.0 (s, C3), 65.1 (s, C5) ppm.

5.8.11 Synthese von 4-Bromobenzylalkohol (TH10)



TH10

C_7H_7BrO (187.04 g · mol⁻¹)

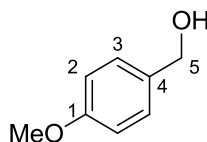
[CAS: 873-75-6]

4-Bromobenzaldehyd wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 4-Bromobenzylalkohol umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.46-7.38 (m, 2H, H2), 7.21-7.14 (m, 2H, H3), 4.59 (s, 2H, H5), 1.62 (s, 1H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 139.9$ (s, C4), 131.8 (s, C1), 128.7 (s, C2), 121.6 (s, C3), 64.7 (s, C5) ppm.

5.8.12 Synthese von 4-Methoxybenzylalkohol (TH11)



TH11

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ (138.17 g · mol $^{-1}$)

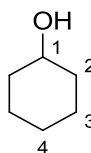
[CAS: 105-13-5]

4-Methoxybenzaldehyd wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 4-Methoxybenzylalkohol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 7.34$ -7.24 (m, 2H, H3), 6.93-6.84 (m, 2H, H2), 4.61 (s, 2H, H5), 3.81 (s, 3H, OCH_3), 1.68 (s, 1H, OH) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 159.3$ (s, C1), 133.2 (s, C4), 128.8 (s, C3), 114.1 (s, C2), 65.2 (s, C5), 55.4 (s, OCH_3) ppm.

5.8.13 Synthese von Cyclohexanol (TH12)



TH12

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ (100.16 g · mol $^{-1}$)

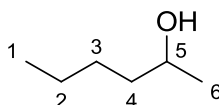
[CAS: 108-93-0]

Cyclohexanon wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu Cyclohexanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 3.63-3.52 (m, 1H, H1), 2.02-1.66 (m, 5H, OH, H2), 1.54-1.12 (m, 6H, H3, H4) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 70.4 (s, C1), 35.6 (s, C2), 25.5 (s, C3), 24.3 (s, C4) ppm.

5.8.14 Synthese von 2-Hexanol (TH13)



TH13

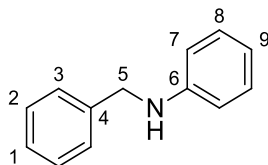
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ (102.18 g · mol⁻¹)

[CAS: 626-93-7]

2-Hexanon wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu 2-Hexanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 3.80-3.67 (m, 1H, H5), 2.01 (br, 1H, OH), 1.49-1.24 (m, 6H, H2, H3, H4), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.2 Hz, 3H, H6), 0.86 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 3H, H1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 68.1 (s, C5), 39.1 (s, C4), 28.0 (s, C3), 23.5 (s, C6), 22.8 (s, C2), 14.1 (s, C1) ppm.

5.8.15 Synthese von *N*-Benzylanilin (TH14)**TH14** $C_{13}H_{13}N$ (183.25 g · mol⁻¹)

[CAS: 103-32-2]

N-Benzylidenanilin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.8.1) nach den Methoden B und D zu *N*-Benzylanilin umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.42-7.25 (m, 5H, H1, H2, H3), 7.22-7.16 (m, 2H, H8), 6.74 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, H9), 6.69-6.64 (m, 2H, H7), 4.34 (s, 2H, H5), 4.23 (br, 1H, NH) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 148.1 (s, C6), 139.4 (s, C4), 129.4 (s, C3), 128.8 (s, C8), 127.7 (s, C2), 127.4 (s, C1), 117.8 (s, C9), 113.1 (s, C7), 48.5 (s, C5) ppm.

5.9 Katalytische Oxidation

5.9.1 Allgemeine Durchführung

Die Experimente zur katalytischen Oxidation von Alkoholen und Aminen wurden in Rollrandgläsern der Firma *VWR International* (Radnor / USA) durchgeführt (s. Kapitel 5.8.1 A). Es wurden der Katalysator sowie trockenes Trimethylamin-*N*-oxid (TMAO) eingewogen und zusammen mit einem 6-10 mm langen Magnetrührstab vorgelegt. Nachdem die Reaktionsgefäße mit den entsprechenden Bördelkappen luftdicht verschlossen waren, wurde dreimal für jeweils 15 min im Ölpumpenvakuum bei 10^{-3} mbar evakuiert und mit Stickstoff gespült. Im Anschluss daran wurden sowohl das Lösungsmittel als auch der interne Standard Tetradecan durch die teflonbeschichteten Septen in die Rollrandgläser eingespritzt und diese daraufhin in einem vortemperierten Aluminiumblock positioniert (s. Abbildung 5.8). Danach wurde das Substrat, gelöst im jeweiligen Solvens, zum Reaktionsgemisch hinzugefügt und in bestimmten Zeitabständen Proben zur GC-Analyse (s. Kapitel 5.2.6) entnommen.

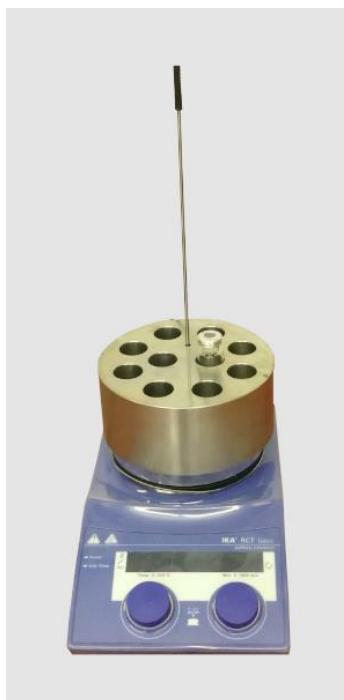


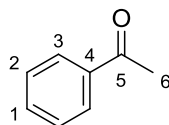
Abbildung 5.8: Magnetrührer inklusive Thermofühler zur Temperaturüberwachung, Aluminiumblock und verschlossenem Rollrandglas.

Zur Durchführung von bis zu zehn Parallelreaktionen wurde ein Vakuum- und Inertgasverteiler, dessen Grundgerüst aus einem Stahlrohr bestand, verwendet (s. Abbildung 5.9). Eine Seite des Rohres wurde über einen Anschluss mit der „Schlenklinie“ verbunden. Außerdem waren zehn vakuumfeste Teflonschläuche mit einem Durchmesser von jeweils 3 cm an den vorgesehenen Öffnungen des Verteilers fixiert. An den Schlauchenden waren Adapter zur Befestigung von Kanülen per „Luer-Lock-System“ angebracht.



Abbildung 5.9: Vakuum- und Inertgasverteiler zur Durchführung von Parallelreaktionen.

5.9.2 Synthese von Acetophenon (O1)



O1

C_8H_8O ($120.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

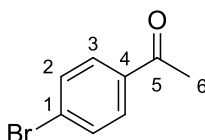
[CAS: 98-86-2]

1-Phenylethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Acetophenon umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 7.96\text{-}7.88$ (m, 2H, H3), 7.53-7.50 (m, 1H, H1), 7.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, 2H, H2), 2.55 (s, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 198.0$ (s, C5), 137.1 (s, C4), 133.1 (s, C1), 128.5 (s, C2), 128.3 (s, C3), 26.5 (s, C6) ppm.

5.9.3 Synthese von 4-Bromoacetophenon (O2)



O2

$C_8H_7\text{BrO}$ ($199.05 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

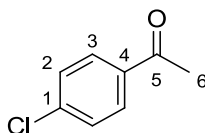
[CAS: 99-90-1]

1-(4-Bromophenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Bromoacetophenon umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 7.79$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, H3), 7.58 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5 \text{ Hz}$, 2H, H2), 2.56 (s, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 197.1 (s, C5), 135.9 (s, C4), 132.0 (s, C2), 129.9 (s, C3), 128.4 (s, C1), 26.6 (s, C6) ppm.

5.9.4 Synthese von 4-Chloroacetophenon (O3)



O3

$\text{C}_8\text{H}_7\text{ClO}$ (154.59 g · mol⁻¹)

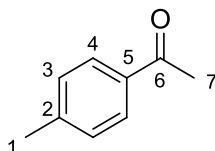
[CAS: 99-91-2]

1-(4-Chlorophenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Chloroacetophenon umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.82 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 2H, H3), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.5 Hz, 2H, H2), 2.52 (s, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 196.7 (s, C5), 139.5 (s, C1), 135.4 (s, C4), 129.7 (s, C3), 128.8 (s, C2), 26.5 (s, C6) ppm.

5.9.5 Synthese von 4-Methylacetophenon (O4)



O4

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.18 g · mol⁻¹)

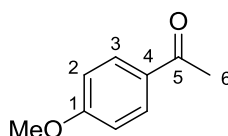
[CAS: 122-00-9]

1-(4-Methylphenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Methylacetophenon umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H4), 7.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H3), 2.54 (s, 3H, H7), 2.38 (s, 3H, H1) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 197.8 (s, C6), 143.9 (s, C2), 134.7 (s, C5), 129.2 (s, C3), 128.4 (s, C4), 26.5 (s, C7), 21.6 (s, C1) ppm.

5.9.6 Synthese von 4-Methoxyacetophenon (O5)



O5

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.18 g · mol⁻¹)

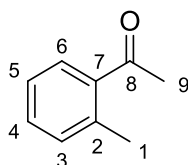
[CAS: 100-06-1]

1-(4-Methoxyphenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Methoxyacetophenon umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H, H3), 6.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.9$ Hz, 2H, H2), 3.84 (s, 3H, OCH_3), 2.52 (s, 3H, H6) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ = 196.8 (s, C5), 163.5 (s, C1), 130.6 (s, C3), 130.4 (s, C4), 113.7 (s, C2), 55.5 (s, OCH_3), 26.4 (s, C6) ppm.

5.9.7 Synthese von 2-Methylacetophenon (O6)



O6

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$ (134.18 g · mol⁻¹)

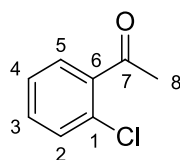
[CAS: 577-16-2]

1-(2-Methylphenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Methylacetophenon umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.59 (d, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 1H, H6), 7.27 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H4), 7.17 (d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H5), 7.13 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H3), 2.47 (s, 3H, H9), 2.43 (s, 3H, H1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 201.7 (s, C8), 138.4 (s, C2), 137.7 (s, C7), 132.1 (s, C4), 131.6 (s, C3), 129.4 (s, C6), 125.7 (s, C5), 29.6 (s, C9), 21.6 (s, C1) ppm.

5.9.8 Synthese von 2-Chloroacetophenon (O7)



O7

C₈H₇ClO (154.60 g · mol⁻¹)

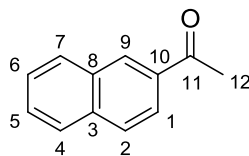
[CAS: 2142-68-9]

1-(2-Chlorophenyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Chloroacetophenon umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.45-7.40 (m, 1H, H5), 7.30-7.16 (m, 3H, H2, H3, H4), 2.51 (s, 3H, H8) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 200.2 (s, C7), 139.0 (s, C6), 131.9 (s, C3), 131.1 (s, C1), 130.5 (s, C5), 129.3 (s, C2), 126.9 (s, C4), 30.5 (s, C8) ppm.

5.9.9 Synthese von 2-Acetylnaphthalin (O8)



O8

$C_{12}H_{10}O$ (170.21 g · mol⁻¹)

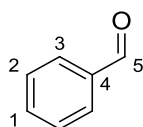
[CAS: 93-08-3]

1-(2-Naphthyl)ethanol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Acetylnaphthalin umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 8.46 (s, 1H, H9), 8.03 (dd, ³J_{HH} = 8.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H1), 7.96 (d, ³J_{HH} = 8.0 Hz, 1H, H2), 7.88 (d, ³J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, H4), 7.86 (d, ³J_{HH} = 5.0 Hz, 1H, H7), 7.62-7.52 (m, 2H, H5, H6), 2.72 (s, 3H, H12) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 198.2 (s, C11), 135.7 (s, C3), 134.6 (s, C10), 132.6 (s, C8), 130.3 (s, C9), 129.6 (s, C7), 128.6 (s, C5), 128.5 (s, C2), 127.9 (s, C4), 126.9 (s, C6), 124.0 (s, C1), 26.8 (s, C12) ppm.

5.9.10 Synthese von Benzaldehyd (O9)



O9

C_7H_6O (106.12 g · mol⁻¹)

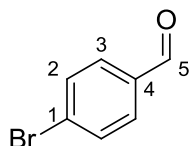
[CAS: 100-52-7]

Benzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Benzaldehyd umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 10.00 (s, 1H, H5), 7.88-7.85 (m, 2H, H3), 7.64-7.59 (m, 1H, H1), 7.51 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 192.5$ (s, C5), 136.5 (s, C4), 134.5 (s, C1), 129.8 (s, C3), 129.1 (s, C2) ppm.

5.9.11 Synthese von 4-Bromobenzaldehyd (O10)



O10

$\text{C}_7\text{H}_5\text{BrO}$ (185.02 g · mol⁻¹)

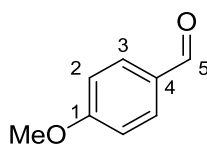
[CAS: 1122-91-4]

4-Bromobenzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Bromobenzaldehyd umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 9.96$ (s, 1H, H5), 7.74 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$ Hz, 2H, H3), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.5$ Hz, 2H, H2) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C): $\delta = 191.2$ (s, C5), 135.2 (s, C4), 132.6 (s, C2), 131.1 (s, C3), 129.9 (s, C1) ppm.

5.9.12 Synthese von 4-Methoxybenzaldehyd (O11)



O11

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.15 g · mol⁻¹)

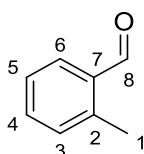
[CAS: 123-11-5]

4-Methoxybenzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.9.1) zu 4-Methoxybenzaldehyd umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.80 (s, 1H, H5), 7.75 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H3), 6.92 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 2H, H2), 3.80 (s, 3H, OCH₃) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 190.7 (s, C5), 164.5 (s, C1), 131.9 (s, C3), 129.9 (s, C4), 114.2 (s, C2), 55.5 (s, OCH₃) ppm.

5.9.13 Synthese von 2-Methylbenzaldehyd (O12)



O12

C₈H₈O (120.15 g · mol⁻¹)

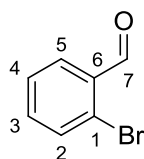
[CAS: 529-20-4]

2-Methylbenzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Methylbenzaldehyd umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 10.23 (s, 1H, H8), 7.76 (dd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, H6), 7.44 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H4), 7.32 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H5), 7.22 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H3), 2.63 (s, 3H, H1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 192.8 (s, C8), 140.6 (s, C2), 134.1 (s, C7), 133.7 (s, C4), 132.1 (s, C3), 131.8 (s, C6), 126.3 (s, C5), 19.5 (s, C1) ppm.

5.9.14 Synthese von 2-Bromobenzaldehyd (O13)



O13

C₇H₅BrO (185.02 g · mol⁻¹)

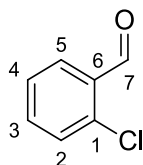
[CAS: 6630-33-7]

2-Bromobenzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Bromobenzaldehyd umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 10.33 (s, 1H, H7), 7.90-7.86 (m, 1H, H5), 7.63-7.59 (m, 1H, H2), 7.44-7.37 (m, 2H, H3, H4) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 191.9 (s, C7), 135.4 (s, C3), 133.9 (s, C2), 133.5 (s, C6), 129.9 (s, C5), 128.0 (s, C4), 127.2 (s, C1) ppm.

5.9.15 Synthese von 2-Chlorobenzaldehyd (O14)



O14

C₇H₅ClO (140.57 g · mol⁻¹)

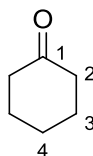
[CAS: 89-98-5]

2-Chlorobenzylalkohol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Chlorobenzaldehyd umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 10.47 (s, 1H, H7), 7.91 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H5), 7.55-7.50 (m, 1H, H3), 7.44 (d, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H2), 7.38 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H4) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 189.9 (s, C7), 138.1 (s, C6), 135.2 (s, C3), 132.6 (s, C1), 130.7 (s, C5), 129.5 (s, C2), 127.4 (s, C4) ppm.

5.9.16 Synthese von Cyclohexanon (O15)



O15

$C_6H_{10}O$ (98.14 g · mol⁻¹)

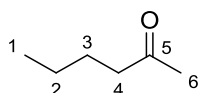
[CAS: 108-94-1]

Cyclohexanol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Cyclohexanon umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2.21 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, H₂), 1.78-1.70 (m, 4H, H₃), 1.64-1.57 (m, 2H, H₄) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 211.8 (s, C₁), 41.8 (s, C₂), 26.9 (s, C₃), 24.8 (s, C₄) ppm.

5.9.17 Synthese von 2-Hexanon (O16)



O16

$C_6H_{12}O$ (100.16 g · mol⁻¹)

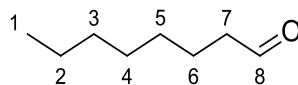
[CAS: 591-78-6]

2-Hexanol wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 2-Hexanon umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 2.37 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H₄), 2.08 (s, 3H, H₆), 1.55-1.46 (m, 2H, H₃), 1.31-1.20 (m, 2H, H₂), 0.85 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 3H, H₁) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 209.3 (s, C₅), 43.5 (s, C₄), 29.8 (s, C₆), 26.0 (s, C₃), 22.3 (s, C₂), 13.9 (s, C₁) ppm.

5.9.18 Synthese von Octanal (O17)



O17

$C_8H_{16}O$ (128.21 g · mol⁻¹)

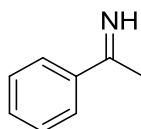
[CAS: 124-13-0]

1-Octanol wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Octanal umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 9.65 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H8), 2.32 (td, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H7), 1.58-1.49 (m, 2H, H6), 1.25-1-16 (m, 8H, H2, H3, H4, H5), 0.78 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, H1) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 202.8 (s, C8), 43.8 (s, C7), 31.6 (s, C3), 29.1 (s, C5), 29.0 (s, C4), 22.5 (s, C2), 22.0 (s, C6), 13.9 (s, C1) ppm.

5.9.19 Synthese von 1-Phenylethanamin (O18)



O18

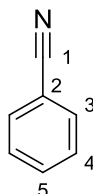
C_8H_9N (119.07 g · mol⁻¹)

[CAS: 13280-20-1]

1-Phenylethanamin wurde gemäß der allgemeinen Duchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 1-Phenylethanamin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 119 (100) [M⁺], 77 (35).

5.9.20 Synthese von Benzonitril (O19)



O19

C_7H_5N (103.04 g · mol⁻¹)

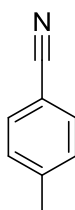
[CAS: 100-47-0]

Benzylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.9.1) zu Benzonitril umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 7.61-7.52 (m, 3H, H3, H5), 7.41 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H4) ppm.

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 132.7 (s, C5), 131.9 (s, C3), 129.0 (s, C4), 118.7 (s, C1), 112.1 (s, C2) ppm.

5.9.21 Synthese von *p*-Tolunitril (O20)



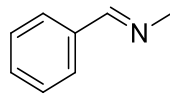
O20

C_8H_7N (117.06 g · mol⁻¹)

[CAS: 104-85-8]

4-Methylbenzylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchföhrung (s. Kapitel 5.9.1) zu *p*-Tolunitril umgesetzt.

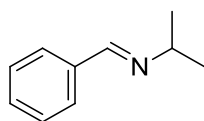
GC-MS: m/z (%) = 117 (100) [M⁺], 89 (55).

5.9.22 Synthese von *N*-Benzylidenmethylamin (O21)**O21** C_8H_9N (119.16 g · mol⁻¹)

[CAS: 622-29-7]

N-Benzylmethylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu *N*-Benzylidenmethylamin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 119 (100) [M⁺], 91 (30), 77 (35).

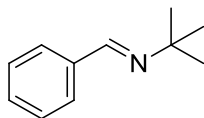
5.9.23 Synthese von *N*-Benzylidenpropan-2-amin (O22)**O22** $C_{10}H_{13}N$ (147.22 g · mol⁻¹)

[CAS: 27845-51-8]

N-Benzyl-*N*-isopropylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu *N*-Benzylidenpropan-2-amin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 147 (35) [M⁺], 132 (100), 104 (80), 77 (20).

5.9.24 Synthese von *N*-Benzylidentertbutylamin (O23)



O23

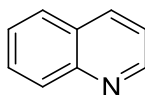
$C_{11}H_{15}N$ (161.24 g · mol⁻¹)

[CAS: 6852-58-0]

N-(*tert*-Butyl)benzylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu *N*-Benzylidentertbutylamin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 160 (5) [M⁺], 146 (100), 118 (10), 104 (20).

5.9.25 Synthese von Chinolin (O24)



O24

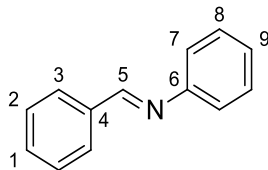
C_9H_7N (129.16 g · mol⁻¹)

[CAS: 91-22-5]

1,2,3,4-Tetrahydrochinolin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Chinolin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 129 (100) [M⁺], 102 (40).

5.9.26 Synthese von Benzylidenanilin (O25)



O25

$C_{13}H_{11}N$ (181.23 g · mol⁻¹)

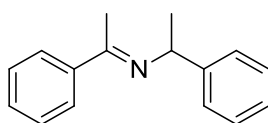
[CAS: 538-51-2]

N-Benzylanilin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu Benzylidenanilin umgesetzt.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 8.46 (s, 1H, H5), 7.93 (d, ³J_{HH} = 2.1 Hz, 1H, H3), 7.91 (d, ³J_{HH} = 4.0 Hz, 1H, H1), 7.49-7.46 (m, 3H, H1, H2), 7.40 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H8), 7.26-7.22 (m, 3H, H7, H9) ppm.

¹³C-NMR {¹H} (100.6 MHz, CDCl₃, 20 °C): δ = 160.5 (s, C5), 152.2 (s, C6), 136.4 (s, C4), 131.5 (s, C1), 129.3 (s, C3), 128.9 (s, C2), 128.9 (s, C8), 126.0 (s, C9), 121.0 (s, C7) ppm.

5.9.27 Synthese von 1-Phenyl-*N*-(1-phenylethyliden)ethanamin (O26)



O26

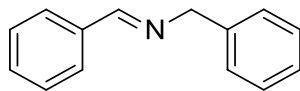
$C_{16}H_{17}N$ (223.31 g · mol⁻¹)

[CAS: 42287-40-1]

1-Phenylethanamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu 1-Phenyl-*N*-(1-phenylethyliden)ethanamin umgesetzt.

GC-MS: *m/z* (%) = 222 (60) [M⁺], 208 (30), 167 (10), 105 (100), 77 (45).

5.9.28 Synthese von *N*-Benzylidenbenzylamin (O27)



O27

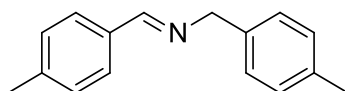
$C_{14}H_{13}N$ (195.26 g · mol⁻¹)

[CAS: 780-25-6]

Benzylamin sowie *N*-Benzylmethylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu *N*-Benzylidenbenzylamin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 194 (40) [M⁺], 91 (100).

5.9.29 Synthese von *N*-(4-Methylbenzyliden)-1-(*p*-tolyl)methanamin (O28)



O28

$C_{16}H_{17}N$ (223.32 g · mol⁻¹)

[CAS: 71022-60-1]

4-Methylbenzylamin wurde gemäß der allgemeinen Durchführung (s. Kapitel 5.9.1) zu *N*-(4-Methylbenzyliden)-1-(*p*-tolyl)methanamin umgesetzt.

GC-MS: m/z (%) = 223 (30) [M⁺], 208 (10), 105 (100).

6 Literaturverzeichnis

- [1] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, 1. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2010**.
- [2] F. Mueller, *Stahl und Eisen* **1928**, *48*, 405-406.
- [3] R. Schlögl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2004-2008.
- [4] J. L. Casci, C. M. Lok, M. D. Shannon, *Catal. Today* **2009**, *145*, 38-44.
- [5] R. A. Collins, A. F. Russell, P. Mountford, *Appl. Petrochem. Res.* **2015**, *5*, 153-171.
- [6] J. P. Claverie, F. Schaper, *MRS Bulletin* **2013**, *38*, 213-218.
- [7] L. S. Boffa, B. M. Novak, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1479-1493.
- [8] J. N. Armor, *Catal. Today* **2011**, *163*, 3-9.
- [9] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz (Hrsg.), *Winnacker-Küchler: Chemische Technik: Prozesse und Produkte*, 5. Auflage, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [10] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126-135.
- [11] H.-J. Wernicke, R. W. Fischer, *Chemie Ingenieur Technik* **2006**, *78*, 825-834.
- [12] W. Reschetilowski, *Einführung in die Heterogene Katalyse*, 1. Auflage, Springer Spektrum, Berlin Heidelberg, **2015**.
- [13] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 92-103.
- [14] P. W. N. M. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis: Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [15] D. Steinborn, *Grundlagen der metallorganischen Komplexkatalyse*, 2. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2010**.
- [16] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219-2238.
- [17] J. Falbe, H. Bahrmann, *Chem. Unserer Zeit* **1981**, *15*, 37-45.
- [18] M. Sinnott (Hrsg.), *Comprehensive Biological Catalysis*, Bd. 1-4, Academic Press, San Diego, **1998**.
- [19] M. T. Reetz, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12480-12496.
- [20] H. Yamada, M. Kobayashi, *Biosci. Biotech. Biochem.* **1996**, *60*, 1391-1400.

- [21] H. E. Schoemaker, D. Mink, M. G. Wubbolts, *Science* **2003**, 299, 1694-1697.
- [22] A. Schmid, J. S. Dordick, B. Hauer, A. Kiener, M. Wubbolts, B. Witholt, *Nature* **2001**, 409, 258-268.
- [23] B. Cornils, W. A. Herrmann, C.-H. Wong, H. Zanthoff, *Catalysis from A to Z: A Concise Encyclopedia*, 4. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [24] A. P. Umpierre, E. de Jesús, J. Dupont, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1413-1418.
- [25] H. L. Le Chatelier, *Comptes Rendus Académie de Sciences* **1884**, 99, 786-789.
- [26] H. L. Le Chatelier, *Annales des Mines* **1888**, 13, 157-382.
- [27] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 2. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2011**.
- [28] D. Stoltzenberg, *Chem. Unserer Zeit* **1999**, 33, 359-364.
- [29] J. G. De Vries, C. J. Elsevier, *Handbook of Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [30] F. Naud, F. Spindler, C. J. Rueggeberg, A. T. Schmidt, H.-U. Blaser, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, 11, 519-523.
- [31] J. Magano, J. R. Dunetz, *Org. Process Dev.* **2012**, 16, 1156-1184.
- [32] B. T. Cho, *Aldrichim. Acta* **2002**, 35, 3-16.
- [33] B. T. Cho, Y. S. Chun, *ACS Sym. Ser.* **2001**, 783, 122-135.
- [34] Y. Zhang, S. Liao, Y. Xu, *J. Mol. Catal.* **1993**, 84, 211-221.
- [35] E. R. Burkhardt, K. Matos, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 2617-2650.
- [36] P. N. Rylander, *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, 1. Auflage, Academic Press, **1979**.
- [37] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40-73.
- [38] W. Ai, R. Zhong, X. Liu, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2876-2953.
- [39] P. Dupau, M.-L. Tran Do, S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13004-13006.
- [40] C. Yuan, B. Liu, *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 106-131.
- [41] R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282-2291.
- [42] M. Raney, *US Patent No. 1,563,587*, **1925**.
- [43] M. Raney, *US Patent No. 1,628,190*, **1927**.

- [44] M. Raney, *Ind. Eng. Chem.* **1940**, *32*, 1199-1203.
- [45] P. Fouilloux, *Appl. Catal.* **1983**, *8*, 1-42.
- [46] J. Halpern, *Adv. in Catalysis* **1959**, *11*, 301.
- [47] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 756-756.
- [48] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1262-1263.
- [49] L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784-2785.
- [50] L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
- [51] M. F. Sloan, A. S. Matlack, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 4014-4018.
- [52] D. Evans, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Nature* **1965**, *208*, 1203-1204.
- [53] J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 131-132.
- [54] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1966**, 1711-1732.
- [55] F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1967**, 1574-1578.
- [56] P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A.* **1968**, 3143-3150.
- [57] W. Tang, X. Zhang, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3029-3069.
- [58] W. S. Knowles, R. Noyori, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1238-1239.
- [59] D. J. Ager, A. H. M. De Vries, J. G. De Vries, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3340-3380.
- [60] M. Kitamura, T. Ohkuma, S. Inoue, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 629-631.
- [61] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345-350.
- [62] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 144-152.
- [63] T. Ohkuma, H. Ooka, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2675-2676.
- [64] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [65] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 1445-1446.

- [66] W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568.
- [67] B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952.
- [68] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112.
- [69] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998-2007.
- [70] R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today* **2000**, *59*, 423-442.
- [71] W. Normann, *GB 190301515/DE 141029*, **1903**.
- [72] A. Philippaerts, P. A. Jacobs, B. F. Sels, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 5328-5334.
- [73] V. Subramani, S. K. Gangwal, *Energy & Fuels* **2008**, *22*, 814-839.
- [74] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3703-3727.
- [75] K. Li, J. G. Chen, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 7840-7861.
- [76] M. Ronda-Lloret, G. Rothenberg, N. R. Shiju, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 3896-3914.
- [77] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117-7119.
- [78] H.-U. Blaser, *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 17-31.
- [79] H.-U. Blaser, B. Pugin, F. Spindler, M. Thommen, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1240-1250.
- [80] S. Enthaler, G. Erre, K. Junge, J. Holz, A. Börner, E. Alberico, I. Nieddu, S. Gladiali, M. Beller, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 568-577.
- [81] J. A. F. Boogers, U. Felfer, M. Kotthaus, L. Lefort, G. Steinbauer, A. H. M. de Vries, J. G. de Vries, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 585-591.
- [82] C. E. Humphrey, M. Furegati, K. Laumen, L. La Vecchia, T. Leutert, J. C. D. Müller-Hartweg, M. Vögtle, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *11*, 1069-1075.
- [83] A. Ciappa, S. Bovo, M. Bertoldini, A. Scrivanti, U. Matteoli, *Chem. Biodivers.* **2008**, *5*, 1058-1069.
- [84] L. Eberhardt, D. Armspach, J. Harrowfield, D. Matt, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 839-964.
- [85] B. Weiner, W. Szymanski, D. B. Janssen, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1656-1691.
- [86] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.

- [87] G. Brieger, T. J. Nestrick, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 567-580.
- [88] G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiolo, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1051-1069.
- [89] E. Knoevenagel, B. Bergdolt, *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 2857-2860.
- [90] H. Wieland, *Chem. Ber.* **1912**, *45*, 484-493.
- [91] H. Meerwein, R. Schmidt, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221-238.
- [92] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, *39*, 138-143.
- [93] A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, *37*, 537-542.
- [94] A. L. Wilds, *Org. React.* **1944**, *2*, 178-223.
- [95] E. J. Campbell, H. Zhou, S. T. Nguyen, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2391-2393.
- [96] J. S. Cha, *Org. Process Res. Dev.* **2006**, *10*, 1032-1053.
- [97] G. I. Nikonov, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 7257-7266.
- [98] Y. M. Y. Haddad, H. B. Henbest, J. Husbands, T. R. B. Mitchell, *Proc. Chem. Soc. London* **1964**, 361-365.
- [99] J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544-544.
- [100] Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *12*, 2167-2170.
- [101] Y. Sasson, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1887-1896.
- [102] R. L. Chowdhury, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1063-1064.
- [103] M. E. van der Boom, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1759-1792.
- [104] J. Zhang, G. Leitun, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1131-1133.
- [105] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12024-12087.
- [106] T. Zell, D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1979-1994.
- [107] S. Hashiguchi, A. Fujii, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562-7563.
- [108] R. Noyori, S. Hashiguchi, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 97-102.
- [109] K.-J. Haack, S. Hashiguchi, A. Fujii, T. Ikariya, R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 285-288.
- [110] T. Ikariya, K. Murata, R. Noyori, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 393-406.
- [111] M. Kitamura, M. Tokunaga, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2931-2932.

- [112] A. Fujii, S. Hashiguchi, N. Uematsu, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2521-2522.
- [113] N. Uematsu, A. Fujii, S. Hashiguchi, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4916-4917.
- [114] B. Pugin, H.-U. Blaser, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 953-962.
- [115] C. Zheng, S.-L. You, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 2498-2518.
- [116] J. Václavík, P. Sot, B. Vilhanová, J. Pecháček, M. Kuzma, P. Kacer, *Molecules* **2013**, *18*, 6804-6828.
- [117] F. Foubelo, C. Nájera, M. Yus, *Tetrahedron: Asymmetry* **2015**, *26*, 769-790.
- [118] J. J. Soldevila-Barreda, I. Romero-Canelón, A. Habtemariam, P. J. Sadler, *Nat. Commun.* **2015**, *6*:6582.
- [119] R. A. W. Johnstone, A. H. Wilby, I. D. Entwistle, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170.
- [120] T. Naota, H. Takaya, S.-I. Murahashi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2599-2660.
- [121] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 2045-2061.
- [122] K. Everaere, A. Mortreux, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 67-77.
- [123] C. Wang, X. Wu, J. Xiao, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 1750-1770.
- [124] J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3133-3146.
- [125] V. H. Mai, S.-H. Lee, G. I. Nikonov, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7751-7757.
- [126] S. Biswas, D. Sarkar, P. Roy, T. K. Mondal, *Polyhedron* **2017**, *131*, 1-7.
- [127] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1300-1308.
- [128] W. Baratta, P. Rigo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4041-4053.
- [129] C. Kayan, N. Meric, M. Aydemir, Y. S. Ocak, A. Baysal, H. Temel, *Appl. Organomet. Chem.* **2014**, *28*, 127-133.
- [130] A. Wolfson, C. Dlugy, Y. Shotland, D. Tavor, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5951-5953.
- [131] J. I. García, H. García-Marín, E. Pires, *Green Chem.* **2010**, *12*, 426-434.
- [132] A. E. Díaz-Álvarez, J. Francos, P. Crochet, V. Cadierno, *Current Green Chemistry* **2014**, *1*, 51-65.
- [133] A. K. Sharma, H. Joshi, K. Nayan Sharma, P. L. Gupta, A. K. Sing, *Organometallics* **2014**, *33*, 3629-3639.

- [134] O. Prakash, H. Joshi, K. Nayan Sharma, P. Lal Gupta, A. K. Sing, *Organometallics* **2014**, *33*, 3804-3812.
- [135] A. Wolfson, H. Abu-Zaed, D. Tavor, *Org. Commun.* **2016**, *9*, 9-14.
- [136] R. H. Crabtree, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7*, 15845-15853.
- [137] T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245-3249; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3289-3293.
- [138] T. Zweifel, D. Scheschkewitz, T. Ott, M. Vogt, H. Grützmacher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *36*, 5561-5576.
- [139] H. Lundberg, H. Adolfsson, *Tetrahedron Lett.* **2011**, *52*, 2754-2758.
- [140] W.-P. Liu, M.-L. Yuan, X.-H. Yang, K. Li, J.-H. Xie, Q.-L. Zhou, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 6123-6125.
- [141] N. Castellanos-Blanco, A. Arévalo, J. J. García, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13604-13614.
- [142] Y. Wang, Z. Huang, X. Leng, H. Zhu, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4417-4429.
- [143] A. S. Reddy, K. C. K. Swamy, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 6984-6988; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 7088-7092.
- [144] Y. Tsuchiya, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4851-4854.
- [145] D. Monguchi, C. Beemelmans, D. Hashizume, Y. Hamashima, M. Sodeoka, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 867-873.
- [146] R. A. Farrar-Tobar, B. Wozniak, A. Savini, S. Hinze, S. Tin, J. G. de Vries, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 1129-1133; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 1141-1145.
- [147] N. Martin, *Advanced Chemical Kinetics*, InTechOpen, **2018**, 91-110.
- [148] J. Chatt, B. L. Shaw, A. E. Field, *J. Chem. Soc.* **1964**, *0*, 3466-3475.
- [149] J. Tsuji, K. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1965**, *6*, 3969-3971.
- [150] P. S. Hallman, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143-3150.
- [151] E. Benedetti, G. Braca, G. Sbrana, F. Salvetti, B. Grassi, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *37*, 361-373.
- [152] B. N. Chaudret, D. J. Cole-Hamilton, R. S. Nohr, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1546-1557.
- [153] L. S. Van der Sluys, G. J. Kubas, K. G. Caulton, *Organometallics* **1991**, *10*, 1033-1038.
- [154] J. M. O'Connor, J. Ma, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5075-5077.

- [155] G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 980-982.
- [156] F. Abu-Hasanayn, M. E. Goldman, A. S. Goldman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2520-2524.
- [157] Y. Z. Chen, W. C. Chan, C. P. Lau, H. S. Chu, H. L. Lee, G. C. Jia, *Organometallics* **1997**, *16*, 1241-1246.
- [158] C. M. Beck, S. E. Rathmill, Y. J. Park, J. Y. Chen, R. H. Crabtree, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1999**, *18*, 5311-5317.
- [159] H. Samouei, V. V. Grushin, *Organometallics* **2013**, *32*, 4440-4443.
- [160] C. S. Cho, B. T. Kim, T.-J. Kim, S. C. Shim, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 9020-9022.
- [161] T. Kuwahara, T. Fukuyama, I. Ryu, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 4703-4705.
- [162] O. O. Kovalenko, H. Lundberg, D. Hübner, H. Adolfsson, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *30*, 6639-6642.
- [163] L. K. M. Chan, D. L. Poole, D. Shen, M. P. Healy, T. J. Donohoe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 761-765; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 780-784.
- [164] H. Lundberg, H. Adolfsson, *Synthesis* **2016**, *48*, 644-652.
- [165] H. Xiao, G. Wang, M. J. Krische, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 16119-16122; *Angew. Chem.* **2016**, *128*, 16353-16356.
- [166] S. Baldino, S. Facchetti, A. Zanotti-Gerosa, H. G. Nedden, W. Baratta, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 2279-2288.
- [167] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [168] S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226-236.
- [169] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, *10*, 1007-1017.
- [170] R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14796-14803.
- [171] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248.
- [172] A. Aranyos, G. Csjernyik, K. J. Szabó, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351-352.
- [173] J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *652*, 105-111.
- [174] Y. R. Santosh Laxmi, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611-612.
- [175] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5052-5058.

- [176] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 7931-7944.
- [177] P. A. Dub, J. C. Gordon, *Nat. Rev. Chem.* **2018**, *2*, 396-408.
- [178] P. Preuster, C. Papp, P. Wasserscheid, *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 74-85.
- [179] H. Li, Z. Wang, *Sci. China Chem.* **2012**, *55*, 1991-2008.
- [180] M. Trincado, D. Banerjee, H. Grützmacher, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2464-2503.
- [181] R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9228-9246.
- [182] V. Arun, S. de Sarkar, *Curr. Org. Chem.* **2019**, *23*, 1005-1018.
- [183] C. Gunanathan, D. Milstein, *Science* **2013**, *341*, 1229712.
- [184] A. Friedrich, S. Schneider, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 72-73.
- [185] E. Fritz-Langhals, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 577-582.
- [186] R. Ciriminna, M. Pagliaro, *Org. Process Res. Dev.* **2010**, *14*, 245-251.
- [187] A. Y. Olenin, P. G. Mingalev, G. V. Lisichkin, *Pet. Chem.* **2018**, *58*, 577-592.
- [188] J. R. Holum, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4814-4816.
- [189] D. G. Lee, U. A. Spitzer, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 3589-3590.
- [190] D. L. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 5175-5176.
- [191] F. M. Menger, C. Lee, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3446-3448.
- [192] R. A. Sheldon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233-1246.
- [193] C. Parmeggiani, F. Cardona, *Green Chem.* **2012**, *14*, 547-564.
- [194] C. Hartmann, V. Meyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1893**, *26*, 1727-1732.
- [195] K. C. Nicolaou, C. J. N. Mathison, T. Montagnon, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4211-4216.
- [196] A. Duschek, S. F. Kirsch, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 1562-1590.
- [197] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 4155-4156.
- [198] D. B. Dess, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7277-7287.
- [199] K. Omura, D. Swern, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 1651-1660.
- [200] A. J. Mancuso, D. S. Brownfain, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 4148-4150.

- [201] B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber, *Comprehensive Organic Synthesis*, 1. Auflage, Pergamon Press, Oxford, **1991**.
- [202] T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3037-3057.
- [203] T. Matsumoto, M. Ueno, N. Wang, S. Kobayashi, *Chem. Asian J.* **2008**, *3*, 196-214.
- [204] G. Zhao, F. Yang, Z. Chen, Q. Liu, Y. Ji, Y. Zhang, Z. Niu, J. Mao, X. Bao, P. Hu, Y. Li, *Nat. Commun.* **2007**, *8*:14039.
- [205] C. K. Hill, J. F. Hartwig, *Nat. Chem.* **2017**, *9*, 1213-1221.
- [206] A. N. Ajjou, *Catal. Today* **2015**, *247*, 177-181.
- [207] L. Yang, M. Zhang, Y. Lan, W. Zhang, *New J. Chem.* **2010**, *34*, 1355-1364.
- [208] J. M. Hoover, J. E. Steves, S. S. Stahl, *Nat. Protoc.* **2012**, *7*, 1161-1166.
- [209] D. Wang, A. B. Weinstein, P. B. White, S. S. Stahl, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2636-2679.
- [210] J. Muzart, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 5789-5816.
- [211] M. Pagliaro, S. Campestrini, R. Ciriminna, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 837-845.
- [212] P. J. Figiel, A. Sibaouih, J. U. Ahmad, M. Nieger, M. T. Räsänen, M. Leskelä, T. Repo, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2625-2632.
- [213] A. Hanyu, E. Takezawa, S. Sakaguchi, Y. Ishii, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 5557-5560.
- [214] G. Ragagnin, B. Betzemeier, S. Quici, P. Knochel, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 3985-3991.
- [215] R. V. Oppenauer, *Rec. Trav. Chim.* **1937**, *56*, 137-144.
- [216] H. Lund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1937**, *70B*, 1520-1525.
- [217] M. L. S. Almeida, M. Beller, G.-Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1533-1536.
- [218] S. Gauthier, R. Scopelliti, K. Severin, *Organometallics* **2004**, *23*, 3769-3771.
- [219] C. R. Graves, E. Joseph Campbell, S. T. Nguyen, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 3460-3468.
- [220] P. Gamez, P. G. Aibel, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 376-385.
- [221] W. Brackman, C. J. Gaasbeek, *Rec. Trav. Chim.* **1966**, *85*, 221-241.

- [222] M. F. Semmelhack, C. R. Schmid, D. A. Cortes, C. S. Chou, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3374-3376.
- [223] Y. Sasano, S. Nagasawa, M. Yamazaki, M. Shibuya, J. Park, Y. Iwabuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 3236-3240.
- [224] B. L. Ryland, S. S. Stahl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 8824-8838.
- [225] J. E. Steves, S. S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15742-15745.
- [226] Y. Sasano, K. Murakami, T. Nishiyama, E. Kwon, Y. Iwabuchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 12624-12627.
- [227] Q. Cao, L. M. Dornan, L. Rogan, N. L. Hughes, M. J. Muldoon, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 4524-4543.
- [228] K. B. Sharpless, K. Akashi, K. Oshima, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *29*, 2503-2506.
- [229] W. P. Griffith, S. V. Ley, G. P. Whitcombe, A. D. White, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1987**, 1625-1627.
- [230] W. P. Griffith, S. V. Ley, *Aldrichim. Acta* **1990**, *23*, 13-19.
- [231] W. P. Griffith, *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 179-185.
- [232] S. V. Ley, J. Norman, W. P. Griffith, S. P. Marsden, *Synthesis* **1994**, *7*, 639-666.
- [233] R. Lenz, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 3291-3292.
- [234] T. J. Zerk, P. W. Moore, C. M. Williams, P. V. Bernhardt, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 10301-10304.
- [235] T. J. Zerk, P. W. Moore, J. S. Harbort, S. Chow, L. Byrne, G. A. Koutsantonis, J. R. Harmer, M. Martinez, C. M. Williams, P. V. Bernhardt, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8435-8442.
- [236] P. W. Moore, T. J. Zerk, J. M. Burns, P. V. Bernhardt, C. M. Williams, *Eur. J. Org. Chem.* **2019**, 303-308.
- [237] S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 449-478.
- [238] J. Olguin, S. Brooker, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 203-240.
- [239] M. Boca, R. F. Jameson, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 290-317.
- [240] O. Dayan, S. Dayan, I. Kani, B. Cetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 663-670.
- [241] M. A. Halcrow, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1868-1882.
- [242] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880-2908.

- [243] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493-2514.
- [244] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6595-6663.
- [245] C.-C. Chou, K.-L. Wu, Y. Chi, W.-P. Hu, S. J. Yu, G.-H. Lee, C.-L. Lin, P.-T. Chou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 2054-2058.
- [246] W. Jin, L. Wang, Z. Yu, *Organometallics* **2012**, *31*, 5664-5667.
- [247] G. A. Craig, O. Roubeau, G. Aromi, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *269*, 13-31.
- [248] S. Schäfer, *Diplomarbeit* **2013**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [249] L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *23*, 3431-3437.
- [250] L. Taghizadeh Ghoochany, *Dissertation* **2012**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [251] C. Groß, *Dissertation* **2019**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [252] S. I. Mussatto, G. Dragone, I. C. Roberto, *J. Cereal Sci.* **2006**, *43*, 1-14.
- [253] B. Bartolome, M. Santos, J. J. Jimenez, M. J. del Nozal, C. Gomez-Cordoves, *J. Cereal Sci.* **2002**, *36*, 51-58.
- [254] C. Xiros, P. Christakopoulos, *Waste Biomass. Valor.* **2012**, *3*, 213-232.
- [255] P. Niemi, T. Tamminen, A. Smeds, K. Viljanen, T. Ohra-aho, U. Holopainen-Mantila, C. B. Faulds, K. Poutanen, J. Buchert, *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 9910-9917.
- [256] J. C. del Río, P. Prinsen, A. Gutiérrez, *J. Cereal Sci.* **2013**, *58*, 248-254.
- [257] K. M. Lynch, E. J. Steffen, E. K. Arendt, *J. Inst. Brew.* **2016**, *122*, 553-568.
- [258] M. Santos, J. J. Jimenez, B. Bartolome, C. Gomez-Cordoves, M. J. del Nozal, *Food Chem.* **2003**, *80*, 17-21.
- [259] S. I. Mussatto, I. C. Roberto, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2006**, *81*, 268-274.
- [260] J. A. Robertson, K. J. A. l'Anson, J. Treimo, C. B. Faulds, T. F. Brocklehurst, V. G. H. Eijsink, K. W. Waldron, *Food Sci. Technol.* **2010**, *43*, 890-896.
- [261] S. I. Mussatto, *J. Sci. Food Agric.* **2014**, *94*, 1264-1275.
- [262] A. C. Farcas, S. A. Socaci, F. V. Dulf, M. Tofana, E. Mudura, Z. Diaconeasa, *J. Cereal Sci.* **2015**, *64*, 34-42.

- [263] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 23, 3648-3654.
- [264] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 32, 5135-5145.
- [265] H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organische Chemie*, 20. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1984**, 238-245.
- [266] S. Hauptmann, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1985**, 319.
- [267] C. Reichardt, A. Blum, K. Harms, G. Schäfer, *Liebigs Ann./Recueil* **1997**, 707-720.
- [268] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 28, 3252-3258.
- [269] E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**.
- [270] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55-62.
- [271] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696-705.
- [272] L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1881**, 14, 2460-2468.
- [273] L. Claisen, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1907**, 40, 3903-3914.
- [274] L. Knorr, *Ber. Dt. Chem. Ges.* **1883**, 16, 2597-2599.
- [275] V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 76, 157-323.
- [276] L. L. Merritt, E. Schroeder, *Acta Cryst.* **1956**, 9, 801-804.
- [277] S. P. Walg, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [278] P. van der Valk, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1766-1770.
- [279] J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.* **1999**, 47, 395-407.
- [280] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945-956.
- [281] H. Samouei, V. V. Grushin, *Organometallics* **2013**, 32, 4440-4443.
- [282] Z. Cao, H. Qiao, F. Zeng, *Organometallics* **2019**, 38, 797-804.
- [283] J. Shi, B. Hu, P. Ren, S. Shang, X. Yang, D. Chen, *Organometallics* **2018**, 37, 2795-2806.
- [284] D. Deng, B. Hu, M. Yang, D. Chen, *Organometallics* **2018**, 37, 2386-2394.
- [285] J. Shi, B. Hu, X. Chen, S. Shang, D. Deng, Y. Sun, W. Shi, X. Yang, D. Chen, *ACS Omega* **2017**, 2, 3406-3416.

- [286] H. Chai, T. Liu, Q. Wang, Z. Yu, *Organometallics* **2015**, *34*, 5278-5284.
- [287] Q. Wang, H. Chai, Z. Yu, *Organometallics* **2017**, *36*, 3638-3644.
- [288] H. Chai, Q. Wang, T. Liu, Z. Yu, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 17843-17849.
- [289] F. Zeng, Z. Yu, *Organometallics* **2008**, *27*, 2898-2901.
- [290] F. Zeng, Z. Yu, *Organometallics* **2009**, *28*, 1855-1862.
- [291] Z.-R. Dong, Y.-Y. Li, J.-S. Chen, B.-Z. Li, Y. Xing, J.-X. Gao, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 1043–1045.
- [292] Z. E. Clarke, P. T. Maragh, T. P. Dasgupta, D. G. Gusev, A. J. Lough, K. Abdur-Rashid, *Organometallics* **2006**, *25*, 4113–4117.
- [293] R. Corberan, E. Peris, *Organometallics* **2008**, *27*, 1954–1958.
- [294] R. Castarlenas, M. A. Esteruelas, E. Onate, *Organometallics* **2008**, *27*, 3240–3247.
- [295] M. C. Carrion, F. Sepulveda, F. A. Jalon, B. R. Manzano, *Organometallics* **2009**, *28*, 3822–3833.
- [296] P. O. Lagaditis, A. J. Lough, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9662–9665.
- [297] G. Wienhofer, I. Sorribes, A. Boddien, F. Westerhaus, K. Junge, H. Junge, R. Llusar, M. Beller, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12875–12879.
- [298] A. G. Elliott, A. G. Green, P. L. Diaconescu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7852–7854.
- [299] M. Kumar, J. DePasquale, N. J. White, M. Zeller, E. T. Papish, *Organometallics* **2013**, *32*, 2135–2144.
- [300] L. P. He, T. Chen, D. X. Xue, M. Eddaoudi, K.-W. Huang, *J. Organomet. Chem.* **2012**, *700*, 202–206.
- [301] R. Langer, M. A. Iron, L. Konstantinovski, Y. Diskin-Posner, G. Leitus, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 7196–7209.
- [302] G. Zhang, S. K. Hanson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10151–10153.
- [303] L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *24*, 4305-4317.
- [304] A. Ruff, C. Kirby, B. C. Chan, A. R. O'Connor, *Organometallics* **2016**, *35*, 327-335.
- [305] M. G. Sommer, S. Marinova, M. J. Krafft, D. Urankar, D. Schweinfurth, M. Bubrin, J. Kosmrlj, B. Sarkar, *Organometallics* **2016**, *35*, 2840-2849.
- [306] L. De Luca, A. Mezzetti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11949-11953.
- [307] C. Kerner, J. Lang, M. Gaffga, F. S. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *ChemPlusChem* **2017**, *82*, 212-224.

- [308] R. A. Farrar-Tobar, Z. Wei, H. Jiao, S. Hinze, J. G. de Vries, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 2725-2734.
- [309] P. Dubey, S. Gupta, A. K. Singh, *Organometallics* **2019**, *38*, 944-961.
- [310] C. Kerner, *Dissertation* **2016**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [311] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [312] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 186.
- [313] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, 198.
- [314] J. H. Clark, S. J. Tavener, *Org. Process Res. Dev.* **2007**, *111*, 149-155.
- [315] X. Jin, B. Yin, Q. Xia, T. Fang, J. Shen, L. Kuang, C. Yang, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 71-92.
- [316] A. E. Díaz-Álvarez, V. Cadierno, *Appl. Sci.* **2013**, *3*, 55-69.
- [317] A. Azua, M. T. Finn, H. Yi, A. B. Dantas, A. M. Voutkova-Kostal, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3963-3972.
- [318] M. J. Gilkey, B. Xu, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1420-1436.
- [319] L. S. Sharninghausen, J. Campos, M. G. Manas, R. H. Crabtree, *Nat. Commun.* **2014**, *5*:5084.
- [320] J. C. Sowden, E. K. Pohlen, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 242-244.
- [321] C. Appayee, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 3720-3723.
- [322] J. ten Dam, F. Kapteijn, K. Djanashvili, U. Hanefeld, *Catal. Commun.* **2011**, *13*, 1-5.
- [323] D. Roy, B. Subramaniam, R. V. Chaudhari, *ACS Catal.* **2011**, *11*, 548-551.
- [324] L. S. Sharninghausen, B. Q. Mercado, R. H. Crabtree, N. Hazari, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 16201-16204.
- [325] G. A. Olah, A. Goeppert, G. K. Surya Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 3. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2018**.
- [326] A. Goeppert, M. Czaun, J.-P. Jones, G. K. Surya Prakash, G. A. Olah, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7995-8048.
- [327] S. Kumar, N. Singh, R. Prasad, *Ren. Sust. Energ. Rev.* **2010**, *14*, 1830-1844.
- [328] R. P. John, G. S. Anisha, K. M. Nampoothiri, A. Pandey, *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 186-193.

- [329] S. Vaz, *Chem. Biol. Technol. Agric.* **2014**, 1:13, 1-6.
- [330] Y. P. Teoh, Z. X. Ooi, *BioResources* **2016**, 11, 4295-4305.
- [331] J. A. Banuelos, I. Velázquez-Hernández, M. Guerra-Balcázar, N. Arjona, *Renewable Energy* **2018**, 123, 125-134.
- [332] P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, 10, 4858-4862.
- [333] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16, Revision A.03, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2016**.
- [334] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.
- [335] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [336] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098-3100.
- [337] C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785-789.
- [338] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650-654.
- [339] A. D. McLean, G. S. Chandler *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639-5648.
- [340] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J-P. Blandeau, N. E. Davis, R. C. Binning Jr., L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 6104-6113.
- [341] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995-2001.
- [342] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comp. Chem.* **2003**, 24, 669-681.
- [343] T. Mikysek, H. Kvapilova, H. Dousova, F. Josefik, P. Simunek, Z. Ruzickova, J. Ludvik, *Inorganica Chim. Acta* **2017**, 455, 465-472.
- [344] M. A. Khan, A. A. A. Pinto, *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, 18, 9-14.
- [345] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404-1407.
- [346] L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, 16, 67-79.
- [347] L. P. Hammett, *Chem. Rev.* **1935**, 17, 125-136.

- [348] L. P. Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 96-103.
- [349] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [350] H. Remy, T. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1927**, *168*, 1-14.
- [351] H. Remy, T. Wagner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1927**, *60B*, 493-499.
- [352] T. Koyama, Y. Koide, K. Matsumoto, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3241-3243.
- [353] H. Finkelstein, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1910**, *43*, 1528-1532.
- [354] W. A. Clucas, R. S. Armstrong, I. E. Buys, T. W. Hambley, K. W. Nugent, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6789-6794.
- [355] M. Maji, M. Hossain, M. Chatterjee, S. Kumar, Chattopadhyay, V. G. Puranik, P. Chakrabarti, S. Ghosh, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3735-3739.
- [356] M. G. B. Drew, S. Nag, P. K. Pal, D. Datta, *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362*, 253-258.
- [357] N. Arai, N. Utsumi, Y. Matsumoto, K. Murata, K. Tsutsumi, T. Ohkuma, *Adv. Synth. Catal.* **2012**, *354*, 2089-2095.
- [358] M. S. Jana, A. K. Pramanik, S. Kundu, D. Sarkar, S. Jana, T. K. Mondal, *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 583-590.
- [359] A. Del Zotto, E. Rocchini, F. Pichierri, E. Zangrando, P. Rigo, *Inorganica Chim. Acta* **2000**, *299*, 180-191.
- [360] P. Nian Liu, F. Hai Su, T. Bin Wen, H. H.-Y. Sung, I. D. Williams, G. Jia, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7889-7897.
- [361] L. J. Boudreau, T. L. Clarke, A. H. Murray, K. N. Robertson, T. S. Cameron, M. A. S. Aquino, *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 152-158.
- [362] S. M. Nelson, A. Lavery, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 911-920.
- [363] K. A. Bussey, A. R. Cavalier, M. E. Mraz, K. D. Oshin, A. Sarjeant, T. Pintauer, *Polyhedron* **2016**, *114*, 256-267.
- [364] C. Wallenhorst, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Organometallics* **2008**, *27*, 6557-6564.
- [365] Y. Shvo, E. Hazum, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 336-337.
- [366] D. J. Blumer, K. W. Barnett, T. L. Brown, *J. Organometal. Chem.* **1979**, *173*, 71-76.
- [367] T.-Y. Luh, C. S. Wong, *J. Organometal. Chem.* **1985**, *287*, 231-233.
- [368] H. Fischer, S. Zeuner, K. Ackermann, J. Schmid, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1546-1556.

- [369] S. A. Moyer, T. W. Funk, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 5430-5433.
- [370] T. C. Johnson, G. J. Clarkson, M. Wills, *Organometallics* **2011**, *30*, 1859-1868.
- [371] P. Capdevielle, D. Sparfel, J. Baranne-Lafont, N. K. Cuong, M. Maumy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 565-566.
- [372] B. Hinzen, S. V. Ley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1997**, 1907-1908.
- [373] A. J. Pearson, Y. Kwak, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 3407-3410.
- [374] A. J. Pearson, Y. Kwak, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 5417-5419.
- [375] E. R. Klobukowski, R. J. Angelici, L. K. Woo, *Catal. Lett.* **2012**, *142*, 161-167.
- [376] E. J. Denning, D. Thirumalai, A. D. MacKerell Jr., *Biophys. Chem.* **2013**, *184*, 8-16.
- [377] H. K. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5441-5444.
- [378] J. A. Soderquist, C. L. Anderson, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3961-3962.
- [379] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theoret. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- [380] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654-3665.
- [381] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. v. R. Schleyer, *J. Comp. Chem.* **1983**, *4*, 294-301.
- [382] R. Krishnam, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650-654.
- [383] D. Feller, *J. Comp. Chem.* **1996**, *17*, 1571-1586.
- [384] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. J. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045-1052.
- [385] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431-1441.
- [386] M. Kaupp, P. v. R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 1360-1366.
- [387] L. Horner, H. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 473-785.
- [388] W. Fan, R. Zhang, W. K. Leong, Y. K. Yan, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 2441-2450.
- [389] W. H. Watson, S. Kandala, M. G. Richmond, *J. Organometal. Chem.* **2007**, *692*, 968-975.
- [390] R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, *63*, 118-119.

- [391] S. Kobayashi, H. Ishitani, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1069-1094.
- [392] J. P. Adams, , *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2000**, 125-139.
- [393] S. Yao, S. Saaby, R. G. Hazell, K. A. Jorgensen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2435-2448.
- [394] Z. Y. Liu, Y. M. Wang, Z. R. Li, J. D. Jiang, D. W. Boykin, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2009**, *19*, 5661-5664.
- [395] S. Kobayashi, Y. Mori, J. S. Fossey, M. M. Salter, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2626-2704.
- [396] Z. Zhu, *Trends Pharm. Sci.* **2012**, *33*, 233-240.
- [397] S. Ke, Y. Wie, Z. Yang, K. Wang, Y. Liang, L. Shi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 5131-5134.
- [398] H. Schiff, *J. Liebigs Ann. Chem.* **1864**, *131*, 221-238.
- [399] J. Tsuji, K. Sakai, H. Nemoto, H. Nagashima, *J. Mol. Catal. Chem.* **1983**, *18*, 169-176.
- [400] S.-I. Murahashi, T. Naota, H. Taki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 613-614.
- [401] A. Nishinaga, S. Yamazaki, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 4115-4118.
- [402] A. J. Bailey, B. R. James, *Chem. Commun.* **1996**, 2343-2344.
- [403] B. Zhu, R. J. Angelici, *Chem. Commun.* **2007**, 2157-2159.
- [404] W. He, L. Wang, C. Sun, K. Wu, S. He, J. Chen, P. Wu, Z. Yu, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13308-13317.
- [405] M. T. Schümperli, C. Hammond, I. Hermans, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 1108-1117.
- [406] M. Largeton, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 5225-5235.
- [407] R. D. Patil, S. Adimurthy, *Asian J. Org. Chem.* **2013**, *2*, 726-744.
- [408] B. Chen, L. Wang, S. Gao, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 5851-5876.
- [409] A. L. Bartelson, K. M. Lambert, J. M. Bobbitt, W. F. Bailey, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3421-3430.
- [410] R. Ray, A. S. Hazari, G. K. Lahiri, D. Maiti, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 2138-2148.
- [411] J. Jin, C. Yang, B. Zhang, K. Deng, *J. Catal.* **2018**, *361*, 33-39.
- [412] F. Soxhlet, *Dinglers Polytech. J.* **1879**, *232*, 461-465.
- [413] W. B. Jensen, *J. Chem. Educ.* **2007**, *84*, 1913--1914.

- [414] J. van Gerpen, *Fuel Process. Technol.* **2005**, *86*, 1097-1107.
- [415] J. Pritchard, G. A. Filonenko, R. van Putten, E. J. M. Hensen, E. A. Pidko, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3808-3833.
- [416] G. Z. Raskildina, V. F. Valiev, R. M. Sultanova, S. S. Zlotsky, *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* **2015**, *64*, 2095-2099.
- [417] T. L. Smithson, N. Ibrahim, H. Wieser, *Can. J. Chem.* **1983**, *61*, 1924-1932.
- [418] A. Tanaka, S. Otsuka, K. Yamashita, *Agric. Biol. Chem.* **1984**, *48*, 2135-2136.
- [419] B. Häfele, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 85-87.
- [420] C. R. Schmid, J. D. Bryant, M. Dowlatzedah, J. L. Phillips, D. E. Prather, R. D. Schantz, N. L. Sear, C. S. Vianco, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4056-4058.
- [421] F. Animati, M. Berettoni, M. Bigioni, M. Binaschi, A. Cipollone, C. Irrissuto, F. Nardelli, L. Olivieri, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 5013-5017.
- [422] A. Baeyer, V. Villiger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32*, 3625-3633.
- [423] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, 737-750.
- [424] G.-J. ten Brink, I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4105-4124.
- [425] B. Morandi, Z. K. Wickens, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3016-3020.
- [426] H. B. Knight, R. E. Koos, D. Swern, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1954**, *1*, 1-5.
- [427] Bianca Kaiser, *Masterarbeit* **2020**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [428] P. Kraft, J. A. Bajgrowicz, C. Denis, G. Fráter, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3106-3138.
- [429] W. L. F. Armarego, C. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Auflage, Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [430] R. Tang, Q. Zhao, Z. Yan, Y. Luo, *Synthetic Communications* **2006**, *33*, 2027-2034.

7 Anhang

Zusätzliche Daten zur Charakterisierung (ESI-, IR-, NMR-Spektren; Koordinaten, Bindungslängen und Bindungswinkel der Röntgenstrukturanalysen) der einzelnen Verbindungen und zu den katalytischen Experimenten befinden sich im elektronischen Anhang dieser Arbeit.

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

7.1.1 Kristallstrukturdaten von Verbindung 7b

Identification code	18238o
Empirical formula	C ₄₅ H ₅₄ Cl ₂ N ₅ OPRu
Formula weight	883.87
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 10.9925(3) Å α = 94.850(3)°. b = 11.1669(4) Å β = 100.734(3)°. c = 17.7754(6) Å γ = 90.024(2)°.
Volume	2135.82(12) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.374 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.786 mm ⁻¹
F(000)	920
Crystal colour and habit	Orange block
Crystal size	0.377 x 0.263 x 0.146 mm ³
Theta range for data collection	4.094 to 62.691°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -12 ≤ k ≤ 12, -20 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	14590
Independent reflections	6774 [R(int) = 0.0224]
Completeness to theta = 62.691°	99.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.564 and 0.272
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6774 / 2 / 506
Goodness-of-fit on F ²	1.045
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0299, wR2 = 0.0732
R indices (all data)	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0745
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.176 and -0.920 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 18238o.

The hydrogen atoms H1O and H2O, 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 1.5 times the *U*(*eq*) value of O1. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.2 Kristallstrukturdaten von Verbindung 7c

Identification code	18103o	
Empirical formula	C ₄₃ H ₄₆ Br ₂ Cl ₂ N ₅ PRu	
Formula weight	995.61	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 10.9760(2) Å	α = 90°.
	b = 13.5546(3) Å	β = 97.215(2)°.
	c = 27.8731(6) Å	γ = 90°.
Volume	4113.99(15) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.607 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.216 mm ⁻¹	
F(000)	2008	
Crystal colour and habit	Brown plate	
Crystal size	0.369 x 0.138 x 0.041 mm ³	
Theta range for data collection	3.196 to 62.718°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 8, -15 ≤ k ≤ 15, -29 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	16285	
Independent reflections	6566 [R(int) = 0.0349]	
Completeness to theta = 62.718°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.776 and 0.285	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6566 / 79 / 520	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0948	
R indices (all data)	R1 = 0.0422, wR2 = 0.0998	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.527 and -0.675 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18103o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.3 Kristallstrukturdaten von Verbindung 9

Identification code	1947o	
Empirical formula	C ₄₃ H ₄₈ Br ₂ N ₅ PRu	
Formula weight	926.72	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I2/a	
Unit cell dimensions	a = 22.9055(2) Å	α = 90°.
	b = 12.7184(1) Å	β = 100.754(1)°.
	c = 27.6764(3) Å	γ = 90°.
Volume	7921.12(13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.554 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.236 mm ⁻¹	
F(000)	3760	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.405 x 0.237 x 0.098 mm ³	
Theta range for data collection	3.251 to 62.747°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 26, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	29969	
Independent reflections	6325 [R(int) = 0.0242]	
Completeness to theta = 62.747°	99.4 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.608 and 0.229	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6325 / 518 / 610	
Goodness-of-fit on F ²	1.050	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0634, wR2 = 0.1959	
R indices (all data)	R1 = 0.0679, wR2 = 0.2015	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.483 and -2.943 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1947o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.4 Kristallstrukturdaten von Verbindung 10

Identification code	1909o	
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₉ Cl ₃ I ₂ N ₅ PRu	
Formula weight	1140.07	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 13.1167(1) Å	α = 90°.
	b = 20.9911(2) Å	β = 99.227(1)°.
	c = 16.5948(1) Å	γ = 90°.
Volume	4509.99(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.679 Mg/m ³	
Absorption coefficient	15.818 mm ⁻¹	
F(000)	2256	
Crystal colour and habit	Orange block	
Crystal size	0.334 x 0.261 x 0.138 mm ³	
Theta range for data collection	3.414 to 62.764°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -24 ≤ k ≤ 24, -19 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	34846	
Independent reflections	7203 [R(int) = 0.0287]	
Completeness to theta = 62.764°	99.5 %	
Absorption correction	Gaussian	
Max. and min. transmission	0.262 and 0.042	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7203 / 0 / 507	
Goodness-of-fit on F ²	1.070	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0564	
R indices (all data)	R1 = 0.0234, wR2 = 0.0568	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.687 and -0.894 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1909o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.5 Kristallstrukturdaten von Verbindung 13

Identification code	19131o
Empirical formula	C ₄₅ H ₅₁ F ₆ N ₅ O ₂ P ₂ Ru
Formula weight	970.91
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 14.5412(2) Å α = 90°. b = 18.6102(2) Å β = 109.543(1)°. c = 17.0926(2) Å γ = 90°.
Volume	4359.04(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.479 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.203 mm ⁻¹
F(000)	2000
Crystal colour and habit	Orange block
Crystal size	0.309 x 0.214 x 0.127 mm ³
Theta range for data collection	3.466 to 62.775°.
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -21 ≤ k ≤ 20, -19 ≤ l ≤ 18
Reflections collected	32880
Independent reflections	6975 [R(int) = 0.0287]
Completeness to theta = 62.775°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.456 and 0.154
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6975 / 369 / 548
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0321, wR2 = 0.0837
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0849
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.681 and -0.741 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 19131o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.6 Kristallstrukturdaten von Verbindung 14

Identification code	1946o	
Empirical formula	C ₂₅ H ₃₃ Cl ₂ N ₅ Ru	
Formula weight	575.53	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 10.7394(2) Å	α = 90°.
	b = 15.5866(3) Å	β = 105.361(2)°.
	c = 15.7650(3) Å	γ = 90°.
Volume	2544.64(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³	
Absorption coefficient	7.092 mm ⁻¹	
F(000)	1184	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	0.156 x 0.060 x 0.039 mm ³	
Theta range for data collection	4.062 to 62.722°.	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 17, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	9552	
Independent reflections	4060 [R(int) = 0.0339]	
Completeness to theta = 62.722°	99.5 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.770 and 0.423	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4060 / 114 / 329	
Goodness-of-fit on F ²	0.961	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0713	
R indices (all data)	R1 = 0.0403, wR2 = 0.0747	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.776 and -0.591 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1946o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.7 Kristallstrukturdaten von Verbindung 15

Identification code	18239o
Empirical formula	C ₂₈ H ₄₂ Cl ₂ N ₅ PRu
Formula weight	651.60
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.4958(2) Å α = 90°. b = 22.8361(3) Å β = 112.769(2)°. c = 12.6425(2) Å γ = 90°.
Volume	3060.27(9) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.440 mm ⁻¹
F(000)	1352
Crystal colour and habit	Orange block
Crystal size	0.376 x 0.284 x 0.231 mm ³
Theta range for data collection	3.871 to 62.777°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -22 ≤ k ≤ 26, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	21649
Independent reflections	4903 [R(int) = 0.0429]
Completeness to theta = 62.777°	99.5 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.350 and 0.160
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4903 / 0 / 339
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0913
R indices (all data)	R1 = 0.0375, wR2 = 0.0927
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.435 and -0.708 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 18239o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.8 Kristallstrukturdaten von Verbindung 18

Identification code	18261o	
Empirical formula	C ₃₂ H ₅₀ Cl ₄ N ₅ O ₃ PRu	
Formula weight	826.61	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 11.3224(3) Å	α = 71.575(4)°.
	b = 12.5164(6) Å	β = 82.982(3)°.
	c = 14.9634(7) Å	γ = 69.869(3)°.
Volume	1888.72(15) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.453 Mg/m ³	
Absorption coefficient	6.674 mm ⁻¹	
F(000)	856	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	0.336 x 0.166 x 0.124 mm ³	
Theta range for data collection	3.113 to 62.712°.	
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	12534	
Independent reflections	6018 [R(int) = 0.0190]	
Completeness to theta = 62.712°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.596 and 0.344	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6018 / 0 / 420	
Goodness-of-fit on F ²	1.045	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0999	
R indices (all data)	R1 = 0.0380, wR2 = 0.1008	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.038 and -1.564 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 18261o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.9 Kristallstrukturdaten von Verbindung 20

Identification code	1922o
Empirical formula	C ₃₀ H ₃₈ Cl ₂ N ₆ Ru
Formula weight	654.63
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 13.0022(3) Å α = 90°. b = 14.5473(2) Å β = 109.867(2)°. c = 17.2869(3) Å γ = 90°.
Volume	3075.16(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.414 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.950 mm ⁻¹
F(000)	1352
Crystal colour and habit	Green plate
Crystal size	0.342 x 0.176 x 0.043 mm ³
Theta range for data collection	3.712 to 62.684°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 16, -19 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	21126
Independent reflections	4913 [R(int) = 0.0230]
Completeness to theta = 62.684°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.800 and 0.345
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4913 / 26 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0593
R indices (all data)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0607
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.368 and -0.359 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1922o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

7.1.10 Kristallstrukturdaten von Verbindung 25

Identification code	D19206_a	
Empirical formula	C ₄₈ H ₅₆ Cl ₈ N ₅ P Ru	
Formula weight	1118.61	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 12.1270(6) Å	α = 118.6550(10)°.
	b = 15.7217(7) Å	β = 99.785(2)°.
	c = 15.8006(7) Å	γ = 93.316(2)°.
Volume	2571.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.790 mm ⁻¹	
F(000)	1148	
Crystal size	0.758 x 0.103 x 0.099 mm ³	
Theta range for data collection	2.365 to 27.877°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -20 ≤ k ≤ 20, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	78900	
Independent reflections	12238 [R(int) = 0.0644]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	None	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12238 / 247 / 687	
Goodness-of-fit on F ²	1.043	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0410, wR2 = 0.0938	
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1015	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.230 and -0.940 e.Å ⁻³	

7.1.11 Kristallstrukturdaten von Verbindung 25b

Identification code	D19204_a
Empirical formula	C73.50 H85 Cl14 N5 P2 Ru
Formula weight	1697.78
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.8140(3) Å α = 90°. b = 22.3510(6) Å β = 95.4810(10)°. c = 31.1855(9) Å γ = 90°.
Volume	8197.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.376 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.729 mm ⁻¹
F(000)	3492
Crystal size	0.490 x 0.262 x 0.149 mm ³
Theta range for data collection	2.169 to 26.372°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -27 ≤ k ≤ 27, -38 ≤ l ≤ 38
Reflections collected	125859
Independent reflections	16747 [R(int) = 0.1170]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16747 / 3569 / 1358
Goodness-of-fit on F ²	1.020
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0558, wR2 = 0.1260
R indices (all data)	R1 = 0.1066, wR2 = 0.1494
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.898 and -0.586 e.Å ⁻³

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Pascal Weingart

Nationalität: deutsch



Universitäts- und Schulausbildung

03/2017 – 02/2020

Technische Universität Kaiserslautern

Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel, „*Bispyrazolyipyridinhaltige Rutheniumkomplexe und deren Anwendung in Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen*“

Abschluss: Doktor der Naturwissenschaften

10/2011 – 01/2017

Technische Universität Kaiserslautern

Diplomstudiengang Chemie, Vertiefungsrichtung Katalyse

Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel, „*Synthese und Komplexierung ortho-sulfonierter Ar-BIAN-Liganden*“

Abschluss: Diplom-Chemiker

08/2002 – 06/2010

Saarpfalz-Gymnasium, Homburg/Saar

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Zivildienst

08/2010 – 02/2011

Zivildienst an der Grundschule Schönenberg-Kübelberg

