

**Neuartige chirale
Bispyrazolylpyridinliganden zur
rutheniumkatalysierten
enantioselektiven Transferhydrierung**

R

TU

Rheinland-Pfälzische
Technische Universität
Kaiserslautern
Landau

P

Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität
Kaiserslautern-Landau zur Erlangung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)“

genehmigte Dissertation

DE-386

vorgelegt von

M. Sc. Samuel Brandstetter

geboren in Germersheim

angefertigt im Arbeitskreis von

Prof. Dr. Werner R. Thiel

Kaiserslautern, 14.09.2023

für Hannah und Benjamin

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Februar 2020 bis Juni 2023 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel am Fachbereich Chemie der RPTU Kaiserslautern-Landau – Standort Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzende: Jun.-Prof. Dr. Jennifer Meyer

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

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

Dritter Prüfer: Prof. Dr. Wolfgang Kleist

Dekan: Prof. Dr. Antonio J. Pierik

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 14.09.2023

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Samuel Brandstetter, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

*„Neuartige chirale Bispyrazolylpyridinliganden
zur rutheniumkatalysierten enantioselektiven Transferhydrierung“*

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

Kaiserslautern, den 21.08.2023

Samuel Brandstetter

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen, um meinen Dank jenen zu überbringen, die mich die vielen Jahre in Kaiserslautern während dieser lehrreichen Zeit und darüber hinaus begleitet haben.

Ein ganz herzliches Dankeschön gilt Prof. Dr. Werner R. Thiel, der mich im Rahmen meiner Bachelor- und Masterarbeit in den Arbeitskreis aufgenommen hat. Vielen Dank für seine hervorragende Betreuung, die immer gewährte außerordentliche fachliche Unterstützung und großzügige Hilfsbereitschaft während dieser Jahre!

Herrn apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich vielmals für die Anfertigung des Zweitgutachtens zu dieser Arbeit. Mein weiterer Dank gilt Frau Jun.-Prof. Dr. Jennifer Meyer für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes sowie Herrn Prof. Dr. Wolfgang Kleist für die Bereitschaft zur Übernahme der Position des Drittprüfers.

Zudem danke ich den aktuellen und ehemaligen Mitarbeitenden des Arbeitskreises Thiel für die gute Ausbildung, die stets sehr gute Kooperation und nicht zuletzt für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre. Insbesondere gilt hierbei mein Dank den Laborkollegen Dr. Moritz Knöringer, Dr. Christian Malchau, Pascal Pape und Jens Duppe. Des Weiteren gilt mein großer Dank den Menschen, die mich durch tatkräftige Mitarbeit während ihrer Forschungspraktika betreut haben: Marcel Keller, Nesrin Dilmen, Tobias Illi, Janek Jost und Marco Wagen. Den Arbeitskreisen Sitzmann, Becker und Krüger danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Für die Unterstützung durch die Messung und Verfeinerung von Kristallstrukturen bedanke ich mich vielmals bei Herrn Dr. Harald Kelm und Herrn Dr. Yu Sun. Zudem möchte ich Birgit Dusch, Jana Ellmer, Katharina Rediger, Maximilian Luczak, Christopher Wiehn und Maximilian Huber sowie Jéssica Soares für die stete und umfangreiche analytische Unterstützung danken! Weiterhin bedanke ich mich bei dem Team der Chemikalienausgabe. Frau Ina Berwanger und Frau Caro Hofmann gilt mein Dank ob ihrer umfangreichen Unterstützung bei administrativen Angelegenheiten.

Meiner Familie danke ich für die Unterstützung in den Belangen abseits der Chemie. Insbesondere gilt mein großer Dank meinen Geschwistern für euren Rückhalt!

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission.....	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis.....	VIII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis	XXI
Verbindungsverzeichnis.....	XXIII
Abstract	XXVI
Kurzzusammenfassung	XXVII
1. Einleitung.....	1
1.1. Enantioselektive Synthese	2
1.2. Historischer Kontext	3
1.3. Notwendigkeit der enantioselektiven Synthese	4
1.4. Asymmetrische Induktion	6
1.5. Enantioselektive Katalyse	11
1.6. Bispyrazolylpyridinliganden.....	20
2. Motivation und Zielsetzung	22
3. Ergebnisse und Diskussion.....	23
3.1. Vorüberlegungen.....	23
3.2. Synthese der Liganden	23
3.3. Direktsynthese chiraler Rutheniumkomplexe	60
3.4. Synthese chiraler Rutheniumkomplexe durch Reduktion.....	81
3.5. Katalyseexperimente.....	105
3.6. Nickel- und Palladiumkomplexe	136
3.7. Dikationische Rutheniumkomplexe	151

4. Zusammenfassung und Ausblick	179
5. Experimenteller Teil	184
5.1. Allgemeines.....	184
5.2. Synthese der chiralen Liganden.....	185
5.3. Synthese der Ruthenium(III)komplexe	206
5.4. Synthese der Ruthenium(II)komplexe	210
5.5. Synthese weiterer Verbindungen	218
5.6. Synthese dikationischer Ruthenium(II)komplexe	224
5.7. Analytische Methoden.....	232
5.8. Katalyseexperimente.....	235
6. Literaturverzeichnis.....	240
7. Anhang	249
7.1. Kristallographischer Anhang	249
7.2. Lebenslauf	258

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Abb.	Abbildung
al	allyl
aliph.	aliphatisch
arom.	aromatisch
aq.	wässrig
Äq	Äquivalente
BARF	Tetrakis[3,5-(bis-(trifluormethyl)phenyl)]borat
Bpp	2,6-Bispyrazolylpyridin
bu	butyl
cam	(1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl
car	(<i>S</i>)-1-Methyl-4-isopropenyl-6-cyclohexenyl
cym	Cymen
<i>d.e.</i>	Diastereomerenüberschuss (<i>engl.</i> diastereomeric excess)
DCM	Dichlormethan
DMA	Dimethylacetamid
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
<i>e.e.</i>	Enantiomerenüberschuss (<i>engl.</i> enantiomeric excess)
<i>en</i>	Ethylendiamin
<i>engl.</i>	<i>englisch</i>
eq	Äquivalente (<i>engl.</i> equivalents)
<i>et al.</i>	und andere
VIII	

EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
ESI	<i>engl.</i> electrospray ionization
FT-IR	Fourier Transformation Infrarot
ATR	Abgeschwächte Total Reflexion
m	mittel
s	stark
w	schwach
GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie
ges.	gesamt
h	Stunden
ⁱ Pr	Prop-2-yl
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
<i>M</i>	molar
men	(1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-4-Isopropyl-1-methylcyclohexanyl
min	Minuten
MPLC	Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (<i>engl.</i> medium pressure liquid chromatography)
MeOH	Methanol
m/z	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
NMR	kernmagnetische Resonanz (<i>engl.</i> nuclear magnetic resonance)

d	Dublett
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dublett von Dubletts
dq	Dublett von Quartetts
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Multiplett
o	Oktett
ppm	parts per million
q	Quartett
sp	Septett
sx	Sextett
t	Triplett
td	Triplett von Dubletts
R	organischer Rest
r.t.	Raumtemperatur (<i>engl.</i> room temperature)
s.	siehe
t	Zeit (<i>engl.</i> time)
Tab.	Tabelle
Terpy	2,2':6',2"-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
verm.	vermindert
Y	Ausbeute (<i>engl.</i> yield)
X	

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Möglichkeiten der Isomerie.	1
Abb. 2: Ausschnitt der historischen Entwicklung der enantioselektiven Synthese.	3
Abb. 3: Schematische Darstellung der Interaktion zweier Enantiomere mit asymmetrischem Rezeptor.	4
Abb. 4: Strukturformeln der Eutomere einiger Pharmazeutika.	5
Abb. 5: Schema zur dynamischen kinetischen Racematspaltung.	5
Abb. 6: Reaktionsschema zur symmetrischen Hydrierung von Acetophenon unter Bildung eines Racemats.	6
Abb. 7: Schematischer Vergleich der Energien der Übergangszustände der symmetrischen Synthese.	7
Abb. 8: Schematischer Vergleich der Energien der Übergangszustände der asymmetrischen Synthese.	7
Abb. 9: Reaktionsschema zur asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon nach asymmetrischer Induktion unter bevorzugter Bildung des (S)-Produktes.	8
Abb. 10: Reaktionsschema einer asymmetrischen Aldolreaktion mittels chiraler Base.	8
Abb. 11: Reaktionsschema zur stöchiometrischen asymmetrischen Hydrierung mit BINAL-H.	9
Abb. 12: <i>RAMP</i> und <i>SAMP</i> als Beispiel für chirale Auxiliare zur enantioselektiven α -Alkylierung.	9
Abb. 13: Chirale Naturstoffe als Ausgangsverbindungen zur Synthese der asymmetrischen Liganden.	10
Abb. 14: Schematischer Retrosyntheseweg eines chiral funktionalisierten Pyrazolderivates.	10
Abb. 15: Reaktionsschema zur Sharpless-Epoxidierung.	11
Abb. 16: Enantiomere des chiralen BINAP-Liganden.	11
Abb. 17: Schema zur katalytischen Hydrierung eines Substrates mit molekularem Wasserstoff.	12
Abb. 18: Chirale Rutheniumkatalysatoren zur Hydrierung und Transferhydrierung nach R. Noyori.	13
Abb. 19: Reaktionsschema zur enantioselektiven Hydrierung am Beispiel von 1-Hydroxy-2-propanon.	13

Abb. 20: Postulierter Katalysezyklus für die enantioselektive Hydrierung von 1-Hydroxy-2-propanon.....	14
Abb. 21: Reaktionsschema zur enantioselektiven Hydrierung nach W. Knowles zur Darstellung von <i>L</i> -Dopa.....	15
Abb. 22: (<i>R,R</i>)-DIPAMP-Ligand zur asymmetrischen Hydrierung nach W. Knowles.....	15
Abb. 23: Schema zur katalytischen Transferhydrierung, allgemein (oben) / am Beispiel eines Ketons mit Propan-2-ol (unten).....	16
Abb. 24: Reaktionsschema zur direkten Hydridübertragung nach Meerwein-Ponndorf-Verley.....	16
Abb. 25: Reaktionsschemen zur monohydridischen Route (links) und dihydridischen Route (rechts).....	16
Abb. 26: Reaktionsschemen zum inner sphere Mechanismus (links) und outer sphere Mechanismus (rechts).....	17
Abb. 27: Inner sphere Katalysezyklus der Transferhydrierung eines Ketons mit Propan-2-ol nach Noyori.....	18
Abb. 28: Dihydridischer Reaktionsmechanismus und Katalysezyklus für die Transferhydrierung eines Ketons durch Propan-2-ol.....	19
Abb. 29: Molekülstrukturen verschiedener tridentater Pyridin- und Pyrazol-basierter Chelatliganden.....	20
Abb. 30: Syntheschema zur Darstellung von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin.....	20
Abb. 31: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin.....	21
Abb. 32: Campherylfunktionalisierter Ligand auf Basis 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin von C. Groß.....	21
Abb. 33: Ausgangsverbindungen zur Synthese der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden.....	23
Abb. 34: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden.....	24
Abb. 35: Reaktionsschema zur Synthese von 3-(Hydroxymethylen)campher 1	25
Abb. 36: ¹ H-NMR-Spektrum von 3-(Hydroxymethylen)campher 1	26
Abb. 37: Reaktionsschema zur Cyclisierung von 3-(Hydroxymethylen)camphers mit Hydrazinhydrat.....	27
Abb. 38: ¹ H-NMR-Spektrum von (<i>4S</i> , <i>7R</i>)-4,5,6,7-Tetrahydro-7,8,8-trimehyl-4,7-menthano-2 <i>H</i> -indazol 2	28

Abb. 39: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-cam 3	28
Abb. 40: Molekülstruktur des einseitig substituierten Nebenproduktes bei der Synthese von 3	30
Abb. 41: Syntheseroute A unter Verwendung von Kupferbromid als Hilfsreagenz. ...	30
Abb. 42: Reaktionsschema nach Syntheseroute B unter Einsatz von Cäsiumfluorid und 2,6-Difluorpyridin.....	31
Abb. 43: ¹ H-NMR-Spektrum des Liganden Bpp-cam 3	32
Abb. 44: ¹⁵ N-NMR-Spektrum des Liganden Bpp-cam 3	33
Abb. 45: Reaktionsschema zur Formylierung von <i>L</i> -Menthon.	34
Abb. 46: Epimerisierung des eingesetzten Menthons unter Bildung von <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Produkt 4	35
Abb. 47: Alkylketoneffekt bei Isomenthon π -Wechselwirkung (O=C)-HC.	36
Abb. 48: ¹ H-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7- trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on 4	37
Abb. 49: ¹³ C-NMR-Spektrum von (1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7- trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on 4	38
Abb. 50: Reaktionsschema zur Cyclisierung von 2-(Hydroxymethylen)menthon zu (7 <i>R</i> / <i>S</i>)-Isopropyl-(4 <i>R</i>)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> -indazol 5	39
Abb. 51: ¹ H-NMR-Spektrum von (7 <i>R</i> / <i>S</i>)-Isopropyl-(4 <i>R</i>)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> - indazol 5	40
Abb. 52: Reaktionsschema zur Darstellung und Trennung von <i>cis</i> -Menthopyrazol Hydrochlorid 6	41
Abb. 53: Reaktionsschema zur Substitution am Pyrazolstickstoffatom zur Diastereomerentrennung unter Verwendung verschiedener Schutzgruppen.	42
Abb. 54: Reaktionsschema zur <i>N</i> -Tosylierung von Menthopyrazol zur Diastereomerentrennung.....	42
Abb. 55: Reaktionsmechanismus zur Tosylierung von Menthylpyrazol.	43
Abb. 56: ¹ H-NMR-Spektrum von Synthese von (7 <i>R</i>)-Isopropyl-(4 <i>R</i>)-methyl-2-tosyl- 4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> -indazol 7	44
Abb. 57: Reaktionsschema zur Entschützung und Erhalt von <i>cis</i> -Menthopyrazol 8	45
Abb. 58: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-men 9	46
Abb. 59: Reaktionsübersicht zur Darstellung des Liganden Bpp-men 9 aus <i>L</i> -Menthon.	46
Abb. 60: ¹ H-NMR-Spektrum des Liganden Bpp-men 9	47

Abb. 61: ^{15}N -NMR-Spektrum des Liganden Bpp-men 9 .	48
Abb. 62: Struktur von Bpp-men 9 im Festkörper und <i>N-H</i> -Wechselwirkung.	49
Abb. 63: Reaktionsschema zur Darstellung von (<i>S</i>)-2-(Hydroxymethylen)carvon 10 .	50
Abb. 64: Reaktionsschema zur Darstellung von (<i>S</i>)-7-Methyl-4-(propen-2-yl)-2 <i>H</i> -pyrazol 11 .	51
Abb. 65: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-car 12 .	51
Abb. 66: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden Bpp-car 12 .	52
Abb. 67: Reaktionsschema zur Darstellung von 3-Allylpentan-2,4-dion 13 .	53
Abb. 68: Keto-Enol-Tautomerie von 3-Allyl-pentan-2,4-dion 13 .	53
Abb. 69: ^1H -NMR-Spektrum von 13 .	54
Abb. 70: Reaktionsschema zur Darstellung von 4-Allyl-3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol 14 .	54
Abb. 71: Reaktionsschema zur Darstellung von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin 15 .	55
Abb. 72: ^1H -NMR-Spektrum von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1 <i>H</i> -pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin 15 .	56
Abb. 73: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-cam-al 16 .	57
Abb. 74: ^1H -NMR-Spektrum des Liganden Bpp-cam-al 16 .	57
Abb. 75: ^{15}N -NMR-Spektren des Liganden Bpp-cam-al 16 .	58
Abb. 76: Chirale Naturstoffe als Ausgangsverbindungen für die dargestellten Bpp-Liganden.	59
Abb. 77: Aus Campher, Menthon und Carvon synthetisierte chirale Bispyrazolylpyridinliganden.	59
Abb. 78: $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 33 als Vorlage für die Synthese chiraler Ruthenium(II)komplexe.	60
Abb. 79: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese chiraler Rutheniumkomplexe aus Bpp* und $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.	61
Abb. 80: Reaktionsschema zur Umsetzung von Bpp-cam mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ 21 .	61
Abb. 81: Komplexierung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ an Bpp-cam durch Rotation der Pyrazolylsubstituenten.	62
Abb. 82: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 21 .	64
Abb. 83: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 21 .	65
Abb. 84: ^1H -NMR-Spektren des freien Liganden Bpp-cam 3 und Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 21 .	66

Abb. 85: Reaktionsschema zur erfolglosen Umsetzung der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden mit Dichloro(<i>p</i> -cymol)ruthenium(II)dimer.	67
Abb. 86: Strukturformel des einseitig durch Campheryl-, bzw. Allylsubstituenten funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden.....	68
Abb. 87: Reaktionsschema zur Synthese von $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ 29 durch Reduktion. ...	69
Abb. 88: Ruthenium(II)komplexvorstufen zur Synthese chiraler Bpp koordinierter Komplexe.....	70
Abb. 89: Allgemeines Reaktionsschema zur gescheiterten Synthese eines Ruthenium(II)komplexes aus Ruthenium(II)vorstufen.....	70
Abb. 90: Reaktionsschema zur Darstellung von Ruthenium(II)komplexen durch Reduktion und Substitution.....	71
Abb. 91: Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) des Liganden Bpp-cam 3 (links) mit Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ 17 (rechts).....	72
Abb. 92: Orientierungen des magnetischen Moments bei äußerem Magnetfeld B_0 ..	73
Abb. 93: Aufspaltung der Energieniveaus ohne Magnetfeld ($B = 0$) und mit Magnetfeld ($B = B_0$) in Einelektronensystemen.	74
Abb. 94: ESR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ 17	75
Abb. 95: ESR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ 18	76
Abb. 96: ESR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ 19	76
Abb. 97: ESR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ 20	77
Abb. 98: Vergleich der Isotopenmuster des Fragmentes von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.	78
Abb. 99: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.	78
Abb. 100: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]^+$; Experiment links / Simulation rechts.	79
Abb. 101: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.	79
Abb. 102: Syntheserouten zur Darstellung chiraler Ruthenium(II)komplexe via Direktsynthese (oben) und Ligandenaustausch nach Reduktion (unten).....	80
Abb. 103: Allgemeines Reaktionsschema zur Reduktion und Substitution chiraler Ruthenium(III)komplexe.....	81
Abb. 104: Reaktionsschema zur Reduktion mit Zink unter Bildung eines monokationischen Rutheniumkomplexes am Beispiel von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ 17	82

Abb. 105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum des durch Reduktion mit Calcium und Substitution durch PPh_3 erhaltenen Feststoffs.	84
Abb. 106: Postuliertes Reaktionsschema zur Reduktion der Rutheniumkomplexe ..	86
Abb. 107: Postulierter Mechanismus zur Weiterreaktion des Triethylammoniumradikals	87
Abb. 108: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 23	88
Abb. 109: Struktur von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 23 im Festkörper.	89
Abb. 110: Molekülstruktur von Tetrahydrothiophen.	92
Abb. 111: Allgemeines Reaktionsschema zur Substitution der Rutheniumkomplexe mit THT	92
Abb. 112: Reaktionsschema zur Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ und Substitution durch THT zu 22	93
Abb. 113: ^1H -NMR-Spektrum des kationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 22	94
Abb. 114: Vergleich der ^{15}N -NMR-Spektren des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 22 (unten) und des freien Liganden Bpp-cam 3 (oben)...	95
Abb. 115: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]^+$, Experiment links / Simulation rechts.	96
Abb. 116: Reaktionsschema zur Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ und Substitution durch THT	97
Abb. 117: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24	98
Abb. 118: Struktur von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24 im Festkörper.	99
Abb. 119: Reaktionsschema zum Ligandenaustausch unter Reduktion an $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ 25	100
Abb. 120: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_2\text{THT}]$ 25	101
Abb. 121: Vergleich der Isotopenmuster $m/z = 612$ von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}(\text{THT})]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts).	102
Abb. 122: Vergleich der Isotopenmuster $m/z = 524$ von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts).	102
Abb. 123: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments $m/z = 700$ von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts)	103
Abb. 124: Übersicht der durch Reduktion und Substitution erhaltenen Komplexe..	104
Abb. 125: Allgemeines Reaktionsschema zur enantioselektiven Transferhydrierung.	105

Abb. 126: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-cam)Cl ₃] 17	106
Abb. 127: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-cam)Cl ₃] 17	107
Abb. 128: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf die Reaktion mit [Ru(Bpp-cam)Cl ₃] bei T = 40°C.....	109
Abb. 129: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf die Reaktion mit [Ru(Bpp-cam)Cl ₃] bei T = 50°C.....	110
Abb. 130: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-men)Cl ₃] 18	111
Abb. 131: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-men)Cl ₃].	112
Abb. 132: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf Reaktion mit dem Katalysator [Ru(Bpp-men)Cl ₃] 18 bei T = 50°C.....	115
Abb. 133: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-car)Cl ₃] 19	116
Abb. 134: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-car)Cl ₃] 19	117
Abb. 135: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-cam-al)Cl ₃] 20	117
Abb. 136: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-cam-al)Cl ₃] 20	119
Abb. 137: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-cam)Cl ₂ PPh ₃] 21	120
Abb. 138: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-cam)Cl ₂ PPh ₃] 21	121
Abb. 139: Enantiomerenüberschüsse im zeitlichen Verlauf bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Verwendung von [Ru(Bpp-cam)Cl ₂ PPh ₃] 21	123
Abb. 140: Strukturformeln unterschiedlicher Derivate von Acetophenon.....	123
Abb. 141: Ausbeuten verschiedener 1-Phenylethanol-derivate im zeitlichen Verlauf nach Katalyse an [Ru(Bpp-cam)Cl ₂ PPh ₃] 21 bei T = 40 °C.	125
Abb. 142: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-cam)Cl(THT) ₂]Cl 22	127

Abb. 143: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 22	128
Abb. 144: Postulierter monohydridischer <i>inner-sphere</i> Reaktionsmechanismus für die Aktivierung und Transferhydrierung an $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 22	130
Abb. 145: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24	132
Abb. 146: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24	133
Abb. 147: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung der chiralen Bpp-Liganden mit $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	137
Abb. 148: Reaktionsschema zur Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)$ 26	139
Abb. 149: Struktur von $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ 26 im Festkörper.....	140
Abb. 150: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.....	141
Abb. 151: Reaktionsschema zur Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ 27	142
Abb. 152: Struktur von $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ 27 im Festkörper.....	142
Abb. 153: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.....	144
Abb. 154: Reaktionsschema zur Synthese von $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$	145
Abb. 155: ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ 28	146
Abb. 156: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren des freien Liganden Bpp-cam (oben) und des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ 28 (unten).	147
Abb. 157: ^{15}N -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ 28	148
Abb. 158: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]^+$ Experiment links / Simulation rechts.....	148
Abb. 159: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ 28 im Festkörper.	149
Abb. 160: Reaktionsschema zur Komplexbildung und Synthese des dikationischen Rutheniumkomplexes.	151
Abb. 161: Vergleich der Strukturformeln verschiedener Isomere von Bispyrazolylpyridin.....	152
Abb. 162: Reaktionsschema zur Fischer-Veresterung von 2,6-Pyridindicarbonsäure 30	152

Abb. 163: Reaktionsschema zur Darstellung des Tetraketons mittels Claisen-Schmidt-Kondensation.....	152
Abb. 164: Syntheschema von 2,6-Bis(5-butyl-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin 31 durch Cyclisierung.	153
Abb. 165: Reaktionsschema der <i>N</i> -Allylierung zur Darstellung von 2,6-Bis(<i>N</i> -allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin 32	153
Abb. 166: Struktur von 2,6-Bis(1-((1 <i>S</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i>)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin.	154
Abb. 167: ¹ H-NMR-Spektrum von 2,6-Bis-(<i>N</i> -allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin 32 . .	155
Abb. 168: Reaktionsschema zur Synthese des Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-bu-al)Cl ₂ PPh ₃] 33	155
Abb. 169: ¹ H-NMR-Spektrum des Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-bu-al)Cl ₂ PPh ₃] 32	156
Abb. 170: Reaktionsschema zur Darstellung des dikationischen Komplexes [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃](PF ₆) ₂ 34	157
Abb. 171: ¹ H-NMR-Spektrum des Komplexes [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃](PF ₆) ₂ 34	159
Abb. 172: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃] ²⁺ , Experiment links / Simulation rechts.	160
Abb. 173: Struktur des dikationischen Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃](PF ₆) ₂ 34 mit freien Koordinationsstellen.	160
Abb. 174: Reaktionsschema zur Synthese von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 - <i>en</i>)PPh ₃](PF ₆) 35	161
Abb. 175: ¹ H-NMR-Spektrum von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 - <i>en</i>)PPh ₃](PF ₆) ₂ 35	162
Abb. 176: Struktur des anteilig enthaltenen dimeren Nebenproduktes [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 - μ - <i>en</i>)PPh ₃] ₂ (PF ₆) ₄	162
Abb. 177: ¹⁵ N-NMR-Spektrum von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 - <i>en</i>)PPh ₃](PF ₆) ₂ 35	163
Abb. 178: Struktur von [(Bpp-bu-al)Ru(η^2 - <i>en</i>)PPh ₃](PF ₆) ₂ 35 im Festkörper.	164
Abb. 179: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 - <i>en</i>)PPh ₃] ²⁺ , Experiment links / Simulation rechts.	166
Abb. 180: Schema für die erfolglose Umsetzung von [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃](PF ₆) ₂ mit Cyclooctadien.	167
Abb. 181: Reaktionsschema zum Haber-Bosch-Verfahren.	168
Abb. 182: Reaktionsschema zur Umsetzung von [Ru(Bpp-bu-al)PPh ₃](BARF) ₂ mit Ammoniak.....	169

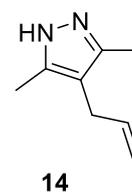
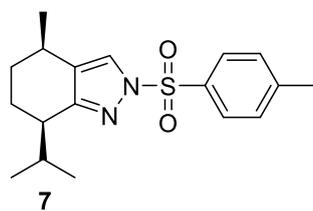
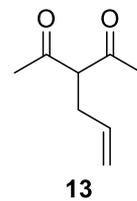
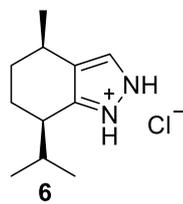
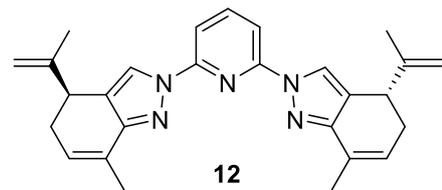
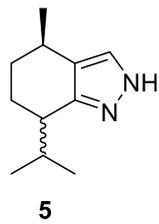
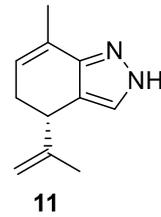
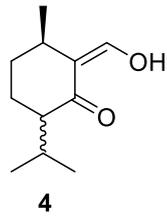
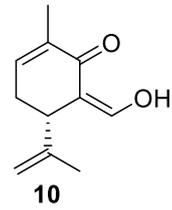
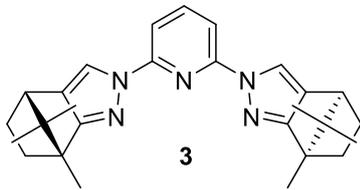
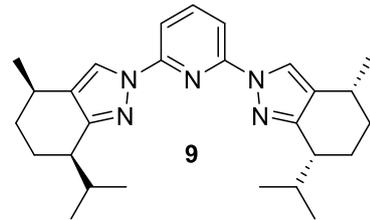
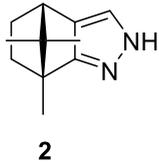
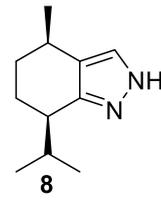
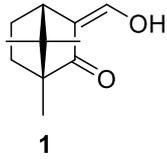
Abb. 183: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{BARF})_2$ nach Umsetzung mit NH_3 .	170
Abb. 184: ^{15}N -NMR-Spektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{BARF})_2$ nach Umsetzung mit Ammoniak, ^{15}N -Kanal.	171
Abb. 185: Postulierter Katalysezyklus für die Darstellung von Ammoniak an einem Molybdänkomplex.	173
Abb. 186: Reaktionsschema zur Darstellung eines Rutheniumkomplexes mit molekularen Stickstoffliganden.	174
Abb. 187: ICR-Massenspektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$ nach Einleitung von N_2 .	174
Abb. 188: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.	175
Abb. 189: Mögliche Koordinationsgeometrie des Fragments $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$.	175
Abb. 190: Reaktionsschema zur Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$.	176
Abb. 191: ICR-Massenspektrum von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$.	176
Abb. 192: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{MeCN})]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.	177
Abb. 193: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{MeCN})_2]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.	177
Abb. 194: Übersicht der Experimente zur Besetzung freier Koordinationsstellen mit Donorliganden.	178
Abb. 195: Verwendete Naturstoffe und daraus resultierende chirale Bispyrazolylpyridinliganden.	179
Abb. 196: Als Katalysatoren zur enantioselektiven Transferhydrierung eingesetzte Ruthenium(III)komplexe.	180
Abb. 197: Reaktionsschema zur Umsetzung chiraler Bispyrazolylpyridinliganden mit Ruthenium(II)- und Ruthenium(III)vorstufen und anschließender Reduktion.	181
Abb. 198: Als Katalysatoren zur enantioselektiven Transferhydrierung eingesetzte Ruthenium(II)komplexe.	182
Abb. 199: Übersicht der chiralen Nickel(II)- und Palladium(II)komplexe.	183
Abb. 200: Übersicht zur Koordination stickstoffhaltiger Liganden am dikationischen Ruthenium(II)komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]$.	183

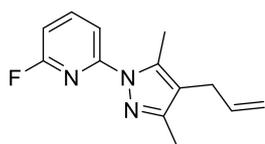
Tabellenverzeichnis

Tab. 1.: Syntheserouten unter Variation der Reaktionsparameter und Hilfsreagenzien.....	29
Tab. 2: Vergleich erzielter Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse unter Verwendung verschiedener Reagenzien / Substituenten.	43
Tab. 3: Erzielte Ausbeuten der chiralen Ruthenium(III)komplexe.....	72
Tab. 4: Landé-Faktoren der Ruthenium(III)komplexe im Vergleich.	77
Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 23 im Einkristall. 89	
Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ 23 im Einkristall. 90	
Tab. 7: Überblick der verwendeten Reduktionsmittel und deren Nachteile.	91
Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24 im Festkörper.....	100
Tab. 9: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24 im Festkörper.....	100
Tab. 10: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	107
Tab. 11: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 40 °C.....	109
Tab. 12: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 50 °C.....	110
Tab. 13: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	111
Tab. 14: Ausbeuten und Enantiomerenüberschuss im zeitlichen Verlauf bei T = 80 °C, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$	113
Tab. 15: Ausbeuten und Enantiomerenüberschuss im zeitlichen Verlauf bei T = 60 °C, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$	113
Tab. 16: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 50 °C.....	115
Tab. 17: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	116
Tab. 18: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	118
Tab. 19: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	120

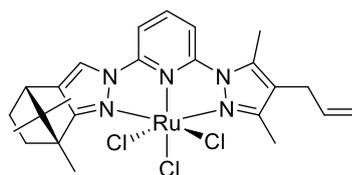
Tab. 20: Enantioselektivität von [Ru(Bpp-cam)Cl ₂ PPh ₃] bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	122
Tab. 21: Ausbeuten verschiedener Phenylethanol-derivate bei T = 40 °C im zeitlichen Verlauf.	124
Tab. 22: Vergleich der elektronischen Eigenschaften unterschiedlicher Substituenten.	126
Tab. 23: Katalytische Aktivität von [Ru(Bpp-cam)Cl(THT) ₂]Cl bei unterschiedlichen Reaktions-temperaturen.	127
Tab. 24: Katalytische Aktivität von [Ru(Bpp-men)Cl(THT) ₂]Cl bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.	133
Tab. 25: Ausgewählte Bindungsparameter von [Ni(Bpp-cam) ₂](BPh ₄) ₂ 26 im Einkristall.	140
Tab. 26: Ausgewählte Bindungsparameter von [Ni(Bpp-men) ₂](BPh ₄) ₂ 27 im Einkristall.	143
Tab. 27: Ausgewählte Bindungsparameter von [Pd(Bpp-cam)Cl]PF ₆ 28 im Einkristall.	150
Tab. 28: Ausgewählte Bindungsparameter von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 -en)PPh ₃](PF ₆) ₂ 35 im Einkristall.	165

Verbindungsverzeichnis

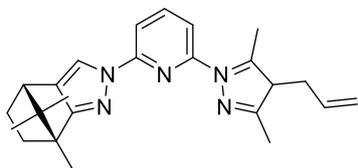




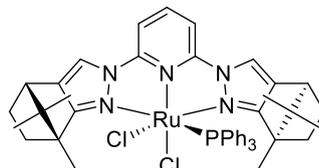
15



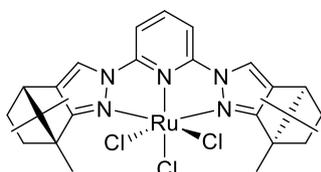
20



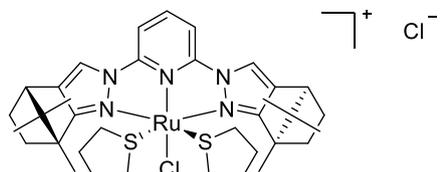
16



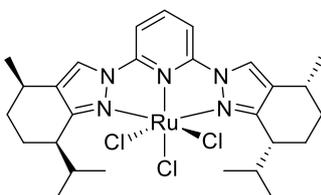
21



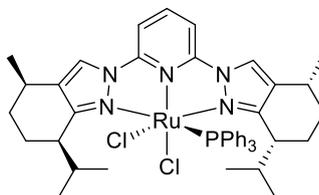
17



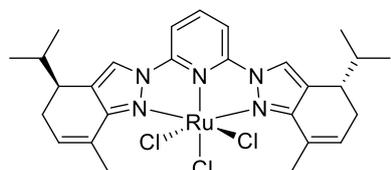
22



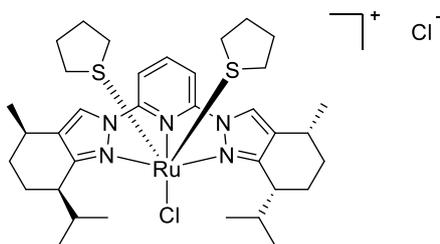
18



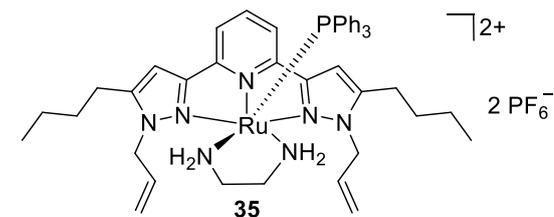
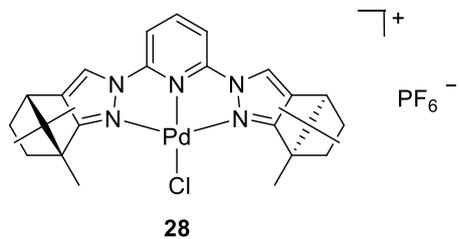
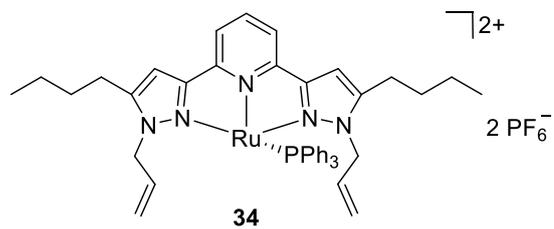
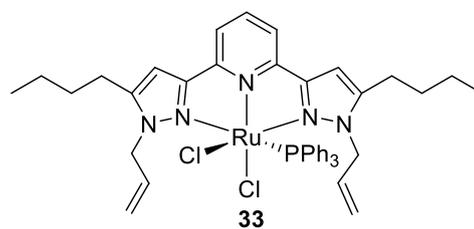
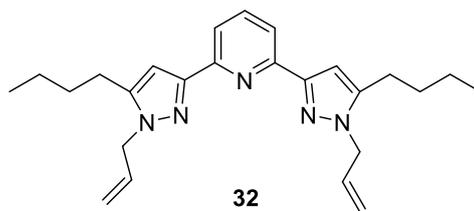
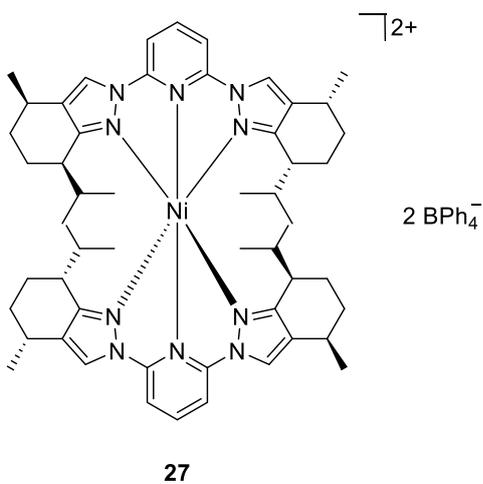
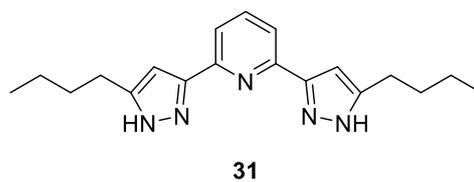
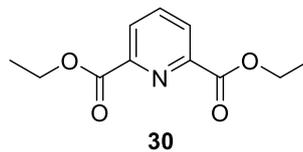
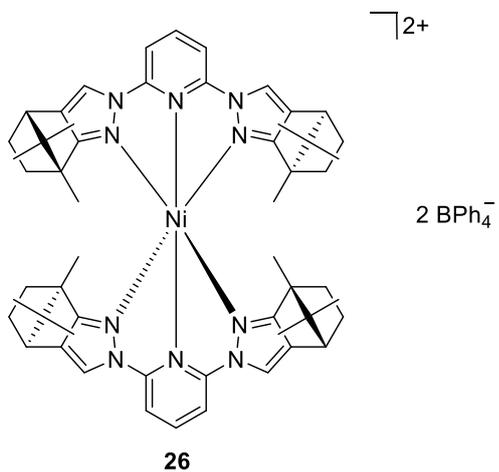
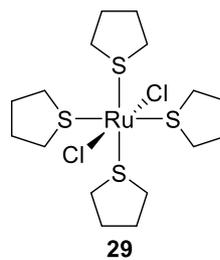
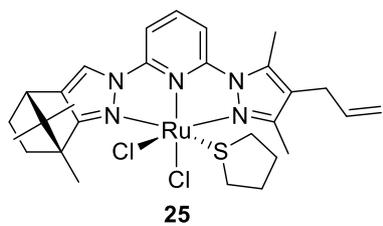
23



19



24



Abstract

This thesis deals with the synthesis of chiral ligands with 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridine backbones, containing camphor, menthone and carvone. The use of these ligands for ruthenium(II)-complexes outlined the key-role of pre-coordination by π -donating groups. Thus, chiral ruthenium(III)-complexes were prepared as a convenient solution. Reduction of these complexes lead to catalytically active compounds, which were obtained as monocationic species and verified by X-ray crystallography. The use of these complexes for asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone resulted in moderately high enantiomeric excess of (1*S*)-phenylethanol. Furthermore, chiral complexes of other 3d and 4d metals were obtained. In addition, dicationic ruthenium complexes were investigated for the coordination of smaller donating molecules, which might lead to the application for catalytic ammonia synthesis. Furthermore, the significant properties of intramolecular coordinating allyl functions were outlined.

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden chirale Liganden mit einem Rückgrat aus 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin aus den Naturstoffen Campher, Menthon und Carvon dargestellt. Diese wurden mit Ruthenium(II)komplexvorstufen umgesetzt. Hierbei zeigte sich die Notwendigkeit einer dazu erforderlichen Vorkoordination durch räumliche Nähe eines π -Systems. Deshalb wurden durch Reduktion chiraler Ruthenium(III)vorläuferverbindungen weitere asymmetrische Rutheniumkomplexe dargestellt. Diese erwiesen sich als monokationische Verbindungen und wurden mittels Kristallstrukturanalyse verifiziert. Durch Einsatz der katalytisch aktiven Komplexe in der homogen katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon wurden Enantiomerenüberschüsse des (S)-konfigurierten Alkohols festgestellt. Zusätzlich gelang die Darstellung weiterer chiraler 3d- und 4d-Übergangsmetallkomplexe. Weiterhin wurden dikationische Rutheniumkomplexe dargestellt, an welchen die Koordination kleiner Donormoleküle vorgenommen wurde, wodurch diese für die katalytische Ammoniaksynthese verwendet werden könnten. Außerdem wurden die signifikanten Eigenschaften intramolekular koordinierender Allylfunktionen des Liganden deutlich.

1. Einleitung

Moleküle gleicher Summenformel, aber unterschiedlicher Struktur, lassen sich nach Art der Isomerie differenzieren. Variiert die Abfolge einzelner Atome oder Atomgruppen, wie z.B. bei Ethanol (H_3C-CH_2-OH) und Dimethylether ($H_3C-O-CH_3$), spricht man von Konstitutionsisomeren. Diese besitzen gänzlich unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften. Liegen hingegen Moleküle gleicher Struktur (Konstitution), aber unterschiedlicher räumlicher Anordnung vor, so handelt es sich um Stereoisomere. Diese lassen sich wiederum in Konfigurationsisomere und Konformationsisomere unterscheiden. Unterscheiden sich diese Moleküle in ihrer Konfiguration, ist es nicht möglich sie durch Rotation um Bindungen in das jeweils andere Isomer zu überführen. Dafür wäre der Bruch dieser Bindungen notwendig. Stereoisomere weisen häufig ähnliche physikalische Eigenschaften auf. Verhalten sich die Molekülstrukturen wie Objekt und Spiegelbild zueinander, so handelt es sich bei den Konfigurationsisomeren um Enantiomere. Entsprechend gibt es nur zwei mögliche Enantiomere einer Verbindung. Diese sind optisch aktiv und drehen die Polarisationssebene polarisierten Lichts entweder im Uhrzeigersinn (+) oder gegen den Uhrzeigersinn (-), haben aber sonst identische physikalische Eigenschaften. Enantiomere werden deshalb häufig als chirale Verbindungen bezeichnet.

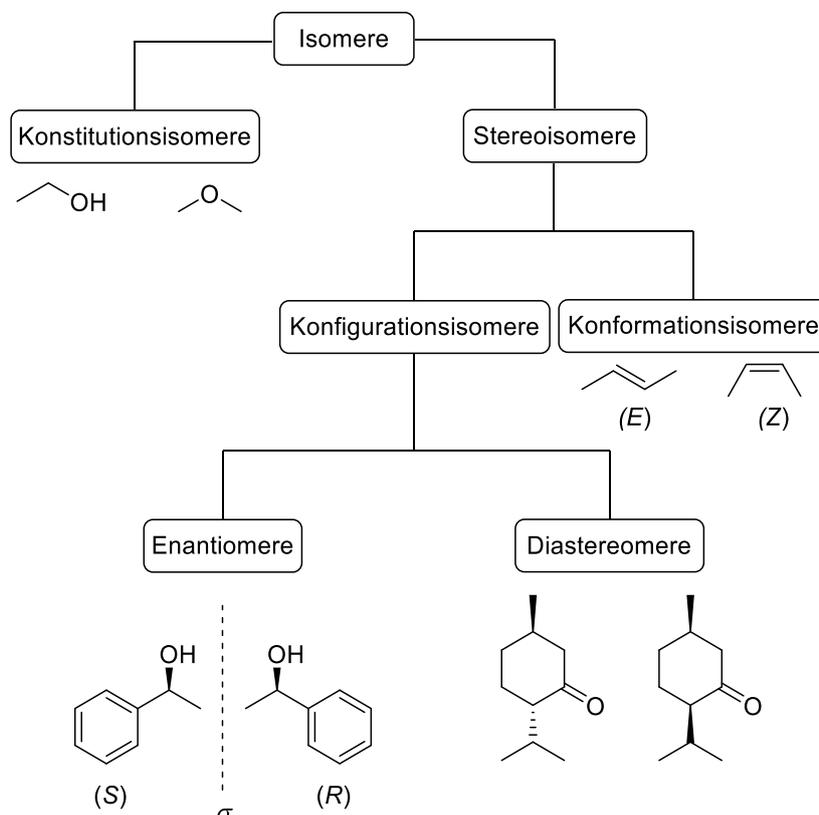


Abb. 1: Möglichkeiten der Isomerie.

Enantiomere besitzen in einer achiralen Umgebung, also ohne das Vorhandensein weiterer Enantiomere, identische chemische Eigenschaften und gehen undifferenziert dieselben chemischen Reaktionen ein. Sie sind auch deshalb ohne chirale Hilfsreagenzien in NMR-Spektren nicht unterscheidbar. Diastereomere sind hingegen nicht durch eine Spiegelung ineinander überführbar; sie besitzen mindestens zwei Stereozentren und weisen unterschiedliche chemische und physikalische Eigenschaften auf. Diastereomere lassen sich NMR-spektroskopisch unterscheiden. Liegt keine enantiomerenreine Verbindung, sondern ein Gemisch mit einem Verhältnis beider Enantiomere von 1 : 1 vor, so spricht man von einem Racemat. ^[1,2]

In dieser Arbeit geht es um die Betrachtung von Konfigurationsisomeren. Insbesondere sollen enantiomerenreine Verbindungen dargestellt und charakterisiert werden. Hauptsächlich sollen dabei chirale Ausgangsverbindungen so modifiziert werden, dass diese als chirale Liganden in Übergangsmetallkomplexen für asymmetrische Katalyseexperimente zur Verfügung stehen. Darüber hinaus wird die Thematik der Diastereomere bei der Ligandensynthese einen besonderen Stellenwert einnehmen.

1.1. Enantioselektive Synthese

Enantioselektive Synthese meint die Darstellung chiraler Verbindungen unter Entstehung von Stereoinformation in eingesetzten Substraten oder gebildeten Produkten, wobei das Verhältnis der chiralen Reaktionsprodukte dieser Substrate ungleich dem eines Racemats ist. Daher wird die Bildung eines spezifischen Enantiomers im Überschuss angestrebt.^[3] Aus prochiralen Ausgangsverbindungen werden also chirale Produkte, bestenfalls nur eines von zwei möglichen Enantiomeren. Dieser Überschuss wird als *Enantiomerenüberschuss* (*e.e.*) bezeichnet und berechnet sich wie folgt:

$$e.e. = \frac{|m_{E1} - m_{E2}|}{m_{E1} + m_{E2}} \cdot 100 \% \quad (01)$$

e.e.: Enantiomerenüberschuss, m_{E1} : Masse Enantiomer 1 in Mischung, m_{E2} : Masse Enantiomer 2

Bei einem Enantiomerenüberschuss von 0 % liegt ein Racemat vor. Bei einem Überschuss von 100 % entsprechend eine enantiomerenreine Verbindung. Enantioselektive Synthese ermöglicht die Darstellung zahlreicher Naturstoffe, wie Aminosäuren oder Terpene und ist in der Wirkstoffsynthese unverzichtbar.^[2,4-8]

1.2. Historischer Kontext

Die Eigenschaft der optischen Aktivität organischer Verbindungen wurde Anfang des 19. Jahrhunderts durch J.-B. Biot beschrieben.^[9] Auf dieses Konzept konnte L. Pasteur später zurückgreifen, als er Kristallstrukturen von Tartraten mit deren optischen Eigenschaften verglich und erfolgreich eine händische Trennung beider Enantiomere durchführte. Ferner gelangen ihm wenig später weitere erfolgreiche Methoden mit der Racematspaltung unter Bildung diastereomerer Salzpaare und der enzymatischen Racematspaltung.^[9,10] Das Konzept der asymmetrischen Induktion (s. Kapitel 1.4) wurde bereits 1894 von E. Fischer eingeführt, welchem bei der Darstellung von Kohlenhydraten eine der ersten enantioselektiven Synthesen gelang.^[11,12] Hierauf aufbauend nutzte W. Marckwald den Naturstoff Brucin zur katalytischen Decarboxylierung der chiralen 2-Methylbuttersäure und zeigte damit die Abhängigkeit der Stereochemie von der Chiralität eines Hilfsstoffes.^[13] Die Unabdingbarkeit der enantioselektiven Synthese im Bereich der Darstellung pharmazeutischer Wirkstoffe wurde mit dem als Racemat verkauften Wirkstoff *Thalidomid* in den 1950er und Anfang der 1960er Jahre deutlich. Das enthaltene (S)-Enantiomer besitzt eine fatale teratogene Wirkung.^[14]

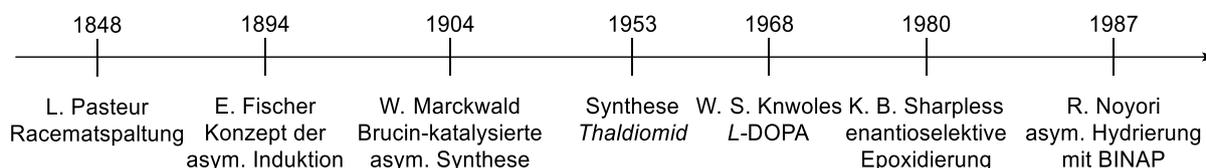


Abb. 2: Ausschnitt der historischen Entwicklung der enantioselektiven Synthese.^[9–19]

Die von W. S. Knowles entwickelte Synthese des als Parkinsonmedikament eingesetzten *L*-Dopas stellte die erste Übergangsmetall-katalysierte enantioselektive Synthese im industriellen Maßstab dar.^[15] Wenig später gelang K. B. Sharpless die enantioselektive Epoxidierung an einem Titankatalysator durch Zusatz von Tartraten.^[16,17] Asymmetrische Hydrier- und Transferhydrierreaktionen an Rutheniumkomplexen mit chiralen BINAP-Liganden wurden 1987 von R. Noyori durchgeführt.^[18–20] Der Stellenwert dieser Entwicklungen auf dem Gebiet der asymmetrischen Synthese durch W. S. Knowles, K. B. Sharpless und R. Noyori wurde mit der Würdigung des Nobelpreises im Jahre 2001 für ihre Arbeiten deutlich.^[21]

1.3. Notwendigkeit der enantioselektiven Synthese

Während die physikalischen Eigenschaften – mit Ausnahme des Drehwertes – zweier Enantiomere und auch die chemischen Eigenschaften in achiraler Umgebung identisch sind, werden die Unterschiede in einer chiralen Umgebung umso deutlicher. Ein derart asymmetrisches Umfeld existiert insbesondere in biologischen Systemen. Die aktiven Zentren von Enzymen oder Rezeptoren (s. Abb. 3) differenzieren zwischen (*S*)- und (*R*)-Konfiguration. Während das in Abb. 3 links gezeigte Enantiomer vergleichbar dem „Schlüssel-Schloss-Prinzip“ am Rezeptor binden kann, ist das rechts gezeigte Enantiomer nicht in der Lage, am gleichen Rezeptor zu binden. Entsprechend resultieren hieraus unterschiedliche biophysiological Reaktionen.^[2]

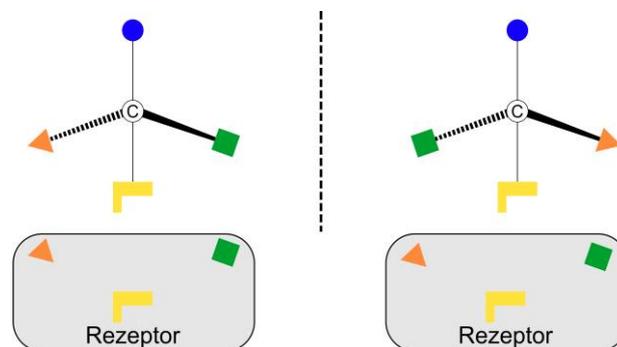


Abb. 3: Schematische Darstellung der Interaktion zweier Enantiomere mit asymmetrischem Rezeptor.

So lassen sich beispielsweise die Enantiomere des Carvons olfaktorisch unterscheiden: (*R*)-Carvon weist einen charakteristisch minzartigen Geruch auf, während (*S*)-Carvon einen Kümmelgeruch besitzt.^[22] Diese unterschiedlichen Eigenschaften sind also insbesondere für die Kosmetik oder Lebensmittelindustrie interessant.^[23] Während *L*-Aspartam als Süßstoff Verwendung findet, ist das Enantiomer *D*-Aspartam geschmacklos.^[24] Noch deutlicher wird der Stellenwert enantioselektiver Synthesen im Bereich der Darstellung und Verwendung von Pharmazeutika. Das pharmakologisch aktive Enantiomer (Eutomer) des Ibuprofens besitzt (*S*)-Konfiguration und besitzt die gewünschte analgetische Wirkung.^[25] (*R*)-Ibuprofen hingegen ist nicht toxisch, aber pharmakologisch unwirksam. Auf Grund der aufwändigen Separation dieses Racemates und der Unbedenklichkeit des (*R*)-Enantiomers sowie des Racemats, wird das Analgetikum als Enantiomergemisch vertrieben.^[25] Wesentlich fataler war hingegen der Gebrauch des Wirkstoffs *Thalidomid*, dessen (*R*)-konfiguriertes Enantiomer als sedierendes Medikament verwendet wurde.^[26] Das (*S*)-Enantiomer hingegen ist teratogen und verursachte fatale physiologische Schäden.^[26] Die Abtrennung desselben, bzw. die von Beginn an stereoselektive Synthese des (*R*)-Thalidomids wäre demnach

notwendig. Ähnlich verhält es sich bei der Penicillinvorstufe Penicillamin. (S)-(+)-Penicillamin wird als Medikament in der Chelattherapie und der Therapie rheumatischer Arthritis eingesetzt. Das (R)-Enantiomer ist hingegen hoch toxisch, da es Vitamin B₆ inhibiert.^[26,27] In Abb. 4 sind die Strukturformeln der pharmakologisch aktiven Enantiomere (Eutomere) einiger Pharmazeutika gezeigt.

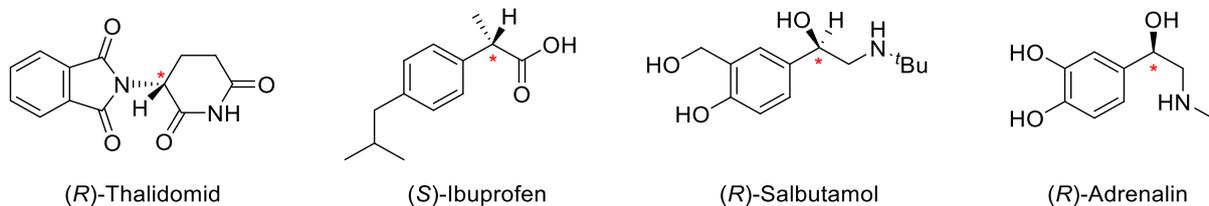


Abb. 4: Strukturformeln der Eutomere einiger Pharmazeutika.^[25,26,28]

Die Enantiomerenreinheit eines pharmazeutischen Wirkstoffs ist daher häufig unabdingbar. Dafür existieren unterschiedliche Methoden. Ähnlich dem von L. Pasteur angewandten mechanischen Verfahren zur Diastereomerentrennung von Tartraten, lassen sich Racemate durch aufwändige fraktionierte Kristallisation trennen. Hierdurch wird ein Stereoisomer angereichert.^[9,10] Dieses Verfahren kann durch den Einsatz einer weiteren Stereoinformation deutlich vereinfacht werden, was zur Ausbildung von Diastereomerenpaaren führt. Häufig wird hierfür auf Weinsäure als chirales Reagenz zurückgegriffen.^[2,29] Daneben ist eine chromatographische Separation mittels chiraler stationärer Phase möglich.^[30] Ebenso lassen sich kinetische Racematspaltungen verwenden, bei denen die Bildung des Produkts aus einem Enantiomer des Substrates kinetisch begünstigt wird.^[31,32] Diese vorgenannten Verfahren sind allerdings häufig kosten- und zeitintensiv. Fällt bei einer nicht-stereoselektiven Synthese ein Racemat an, muss der Anteil des unerwünschten Enantiomers im Zweifelsfall entsorgt werden. Dynamische kinetische Racematspaltungen (s. Abb. 5) durch eine intermediäre Umwandlung des langsamer reagierenden Enantiomers des Substrates (S_R) in das kinetisch begünstigte Produkt des Enantiomers (P_S), werden heute überwiegend enzymatisch durchgeführt.^[32]

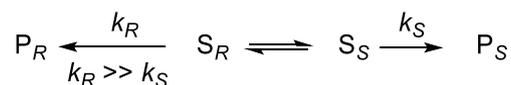


Abb. 5: Schema zur dynamischen kinetischen Racematspaltung.

Die nachträgliche Separation einer Enantiomerenmischung wird durch vorausgegangene gezielte asymmetrische Synthese des gewünschten Enantiomers obsolet und die Ausbeute ist nicht mehr auf maximal 50 % limitiert. Enantioselektive Synthesen lassen sich stöchiometrisch, katalytisch oder enzymatisch realisieren und tragen damit dem Prinzip der *Grünen Chemie* Rechnung.

1.4. Asymmetrische Induktion

Bei klassischen symmetrischen chemischen Synthesen mit prochiralen Ausgangsverbindungen, unter Abwesenheit jeglicher weiterer Stereoinformation, resultieren die beiden möglichen Enantiomere im Verhältnis 50:50. Sämtliche Moleküle mit einer einzigen Symmetrieebene (Spiegelebene σ) sind prochiral. Oftmals sorgen funktionelle Gruppen wie C=O, C=N und C=C-Doppelbindungen in den entsprechenden Verbindungen für die Prochiralität. Die Spiegelebene teilt das Molekül und den umgebenden Raum in zwei Hälften, die sogenannten Halbräume, welche enantiotop zueinander sind. Die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion ist in einer nichtchiralen Umgebung für beide enantiotope Halbräume gleich wahrscheinlich, da sie in diesem Fall energetisch äquivalent sind.^[10]

Betrachtet man beispielsweise die Reaktion von Acetophenon mit Lithiumaluminiumhydrid (Abb. 6), so wären zwar als chirale Reaktionsprodukte (1*R*)-Phenylethanol und (1*S*)-Phenylethanol zu erwarten, allerdings in gleichem Verhältnis zueinander. Der Angriff über den *re*-Halbraum und den *si*-Halbraum ist gleichermaßen uneingeschränkt möglich.

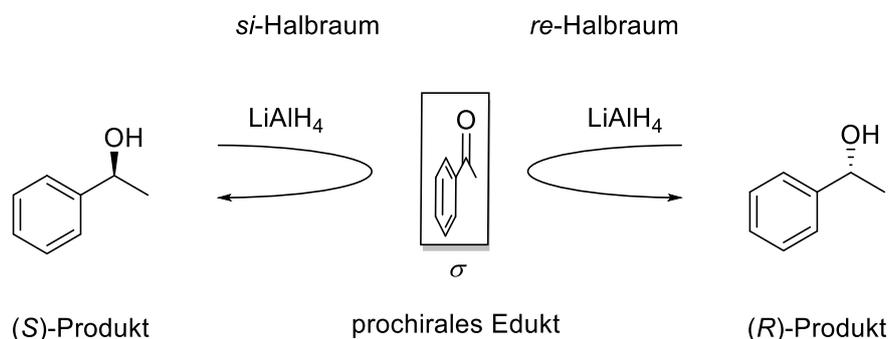


Abb. 6: Reaktionsschema zur symmetrischen Hydrierung von Acetophenon unter Bildung eines Racemats.^[10]

Die enantiomorphen Übergangszustände dieser beiden Enantiomere (Abb. 7) sind energetisch äquivalent. Sie besitzen die gleichen Bindungslängen und Atomabstände, woraus die gleichen Energieinhalte resultieren, weshalb letztlich ein Racemat entsteht.

Die Differenz der freien Gibbs-Energie der beiden Übergangszustände ist somit gleich null.^[10]

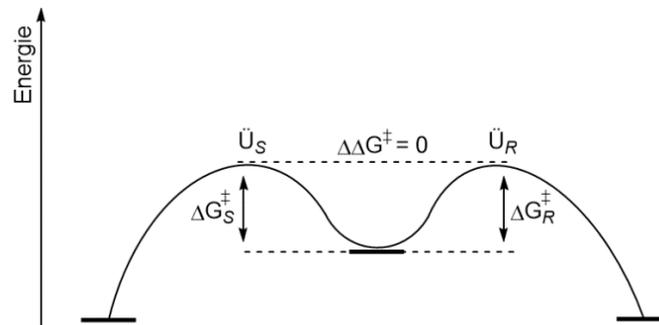


Abb. 7: Schematischer Vergleich der Energien der Übergangszustände der symmetrischen Synthese.^[10]

Dem gegenüber steht die asymmetrische Synthese. Bei dieser überwiegt die Bildung eines der beiden Enantiomere durch die gezielte Einflussnahme auf den Energieinhalt der jeweiligen Übergangszustände. Somit wird die Reaktion im Optimalfall nur in einen der beiden Halbräume dirigiert. Hierfür besteht die Notwendigkeit der Abschirmung des anderen Halbraumes. Dazu ist es erforderlich, Bindungslängen und Atomabstände so zu beeinflussen, dass die Energieniveaus der beiden Übergangszustände nicht mehr äquivalent sind. Dies gelingt durch Aufhebung der Symmetrie durch eine entsprechende Stereoinformation. Diese Stereoinformation (*) muss zwingend vorhanden sein. Sie induziert die Bildung dieses einen Enantiomers und begünstigt damit den Erhalt eines gewünschten Enantiomers.^[10] Auf dem Prinzip dieser asymmetrischen Induktion basiert das Grundkonzept enantioselektiver Synthesen.^[11,33] Der Übergangszustand des (S)-Enantiomers des Produktes ist in diesem Beispiel in Abb. 8 energetisch begünstigt. Die Energiedifferenz der freien Gibbs Energien der beiden Übergangszustände ist ungleich null.

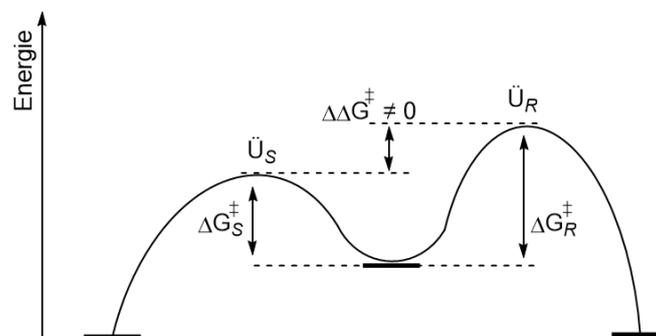


Abb. 8: Schematischer Vergleich der Energien der Übergangszustände der asymmetrischen Synthese.^[10]

Damit lässt sich für die Beispielreaktion der Hydrierung von Acetophenon durch Lithiumaluminiumhydrid nach erfolgter asymmetrischer Induktion das in Abb. 9 dargestellte Reaktionsschema aufzeigen:

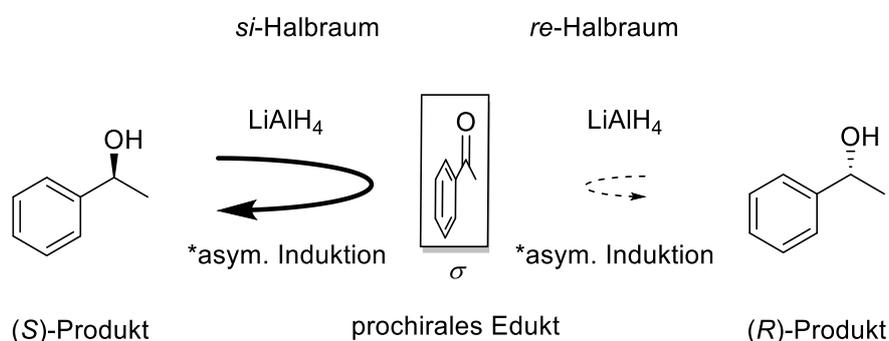


Abb. 9: Reaktionsschema zur asymmetrischen Hydrierung von Acetophenon nach asymmetrischer Induktion unter bevorzugter Bildung des (S)-Produktes.^[10]

Die asymmetrische Induktion kann hierbei unterschiedliche Ursachen haben. Allen gemein ist allerdings das Vorhandensein eines an der Reaktion mittelbar oder unmittelbar beteiligten Chiralitätszentrums. Die Stereoinformation kann entweder bereits selbst im Substrat vorhanden sein, zum Beispiel in Nähe der funktionellen Gruppe, bzw. des unmittelbar an der Reaktion beteiligten α -Kohlenstoffatoms. Die Modifikation eines bereits bestehenden Chiralitätszentrums unter gänzlichem Erhalt der Konfiguration oder gänzlicher Retention ist ebenso möglich.^[34] Dabei handelt es sich dann um eine substratkontrollierte asymmetrische Induktion.^[35] Im Folgenden sollen allerdings prochirale Ausgangsverbindungen im Fokus stehen. Hierzu lassen sich chirale Reagenzien in stöchiometrischen Mengen einsetzen, wobei es sich dann um eine reagenzkontrollierte asymmetrische Induktion handelt. Beispielsweise lassen sich, wie in Abb. 10 gezeigt, chirale Lithium- oder Magnesiumamide als Basen zur asymmetrischen Deprotonierung einsetzen.^[36,37]

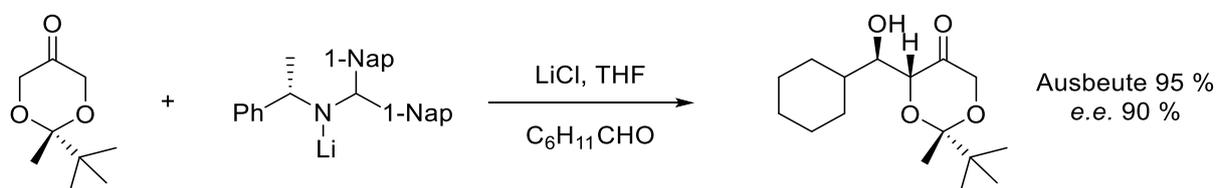


Abb. 10: Reaktionsschema einer asymmetrischen Aldolreaktion mittels chiraler Base.^[37,38]

In Anlehnung an die später im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Transferhydrierreaktionen wird an dieser Stelle auf das stöchiometrische Hydrierreagenz BINAL-H von R. Noyori verwiesen.^[39–41] Wie in Abb. 11 zu erkennen, führen die von Noyori entwickelten Hydrierreagenzien (*R*)-BINAL-H und (*S*)-BINAL-H über die jeweils energetisch begünstigte Zwischenstufe ohne *n*- π -Abstoßung zum entsprechend *R*- oder *S*-konfigurierten Alkohol. Das entstandene BINOL kann regeneriert und wiederverwendet werden.^[39–41]

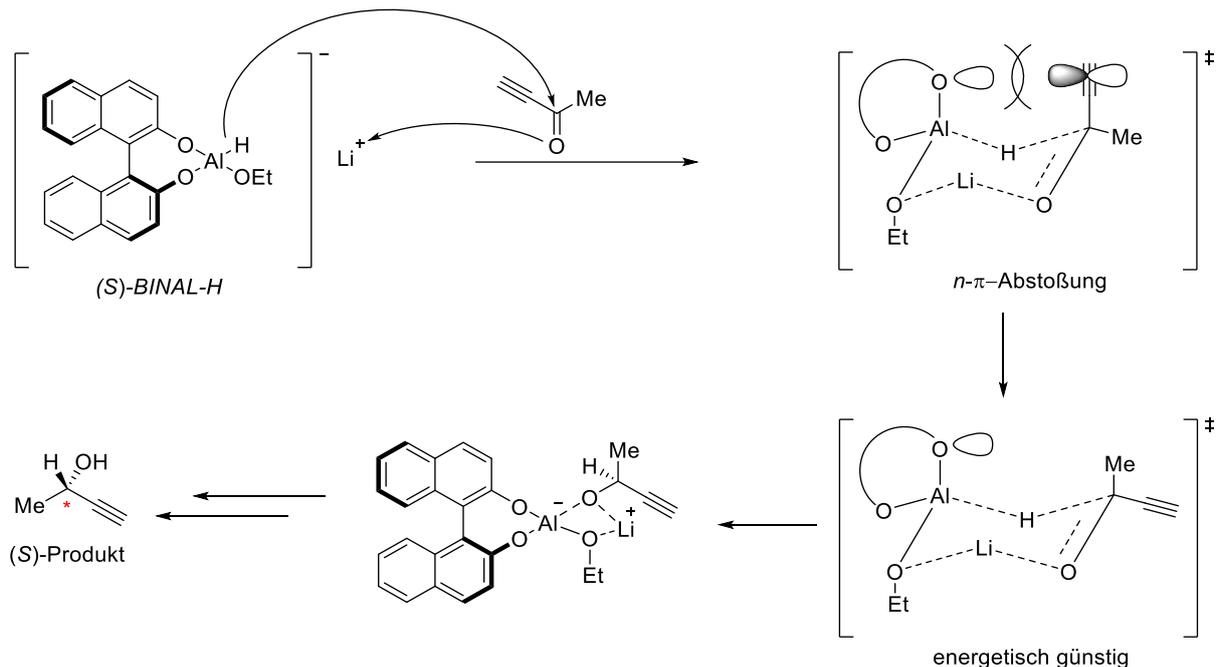


Abb. 11: Reaktionsschema zur stöchiometrischen asymmetrischen Hydrierung mit BINAL-H.^[39–41]

Eine chirale Umgebung ist ebenso durch chirale Lösungsmittel und insbesondere chirale Auxiliare realisierbar.^[10,34] Die in Abb. 12 gezeigten von D. Enders entwickelten chiralen Auxiliare *RAMP* und *SAMP* werden zur stöchiometrischen enantioselektiven α -Alkylierung eingesetzt.^[42] Aber auch durch chirale Katalysatoren ist die Bildung eines gewünschten Enantiomers erreichbar. Diese Thematik wird eingehend in Kapitel 1.5 Enantioselektive Katalyse erläutert.

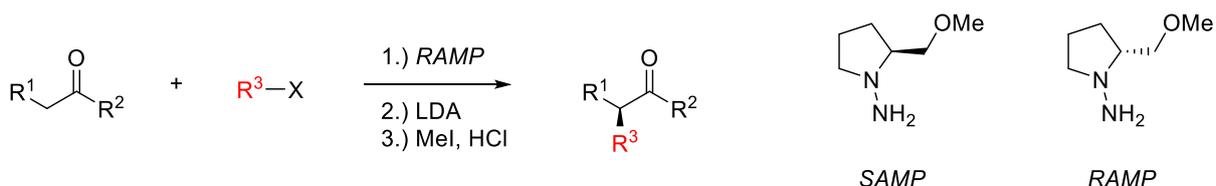


Abb. 12: *RAMP* und *SAMP* als Beispiel für chirale Auxiliare zur enantioselektiven α -Alkylierung.^[42]

Bei all diesen Möglichkeiten der asymmetrischen Induktion ist die Chiralitätsinformation des induzierenden Moleküls maßgeblich für den weiteren Ablauf der Reaktion und den dabei erzielten Enantiomerenüberschuss. Hierbei bedingt die absolute Konfiguration des induzierenden Moleküls letztlich die Konformation desselben.^[10] Dadurch sind die enantiotopen Halbräume (vgl. Abb. 9) im Idealfall derart „abgeschirmt“, dass eine Reaktion ähnlich des „Schlüssel-Schloss-Prinzips“ nur zu einem Enantiomer als Produkt führt.

Zahlreiche chirale Verbindungen basieren auf der Verwendung von Naturstoffen. Diese lassen sich als Substrate, Ausgangsverbindungen für chirale Auxiliare oder aber der Darstellung chiraler Liganden nutzen.^[4–6] Der *chiral pool* beinhaltet Naturstoffe, die mit hoher Enantiomerenreinheit kostengünstig und teilweise nachhaltig bezogen oder dargestellt werden können.^[7] Insbesondere Alkaloide, *L*-Aminosäuren, *D*-Kohlenhydrate und Terpene oder Derivate dieser Verbindungen werden wegen der zuvor genannten Vorteile verwendet.^[7,8] Die in dieser Arbeit verwendeten chiralen Ausgangsverbindungen basieren auf den in Abb. 13 gezeigten monocyclischen Terpenen (*R*)-(+)-Campher, *L*-Menthon und (*R*)-(-)-Carvon.

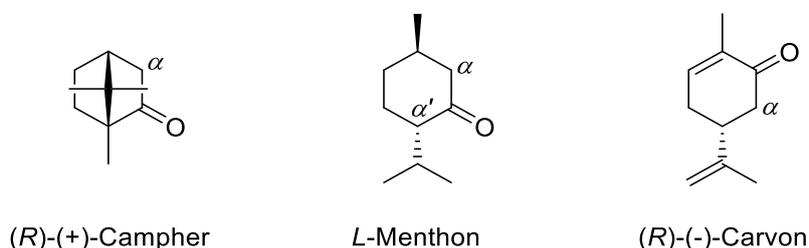


Abb. 13: Chirale Naturstoffe als Ausgangsverbindungen zur Synthese der asymmetrischen Liganden.

Diese cyclischen Verbindungen lassen sich in α -Position zum Carbonylkohlenstoffatom leicht derivatisieren. Sie weisen dann folglich eine Stereoinformation in Nähe möglicher späterer Koordinationsstellen (rot) auf. Der Retrosyntheseweg zum Erhalt chiral funktionalisierter Pyrazolderivate ist in Abb. 14 dargestellt.

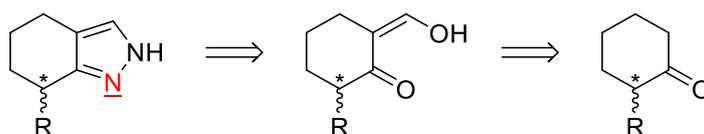


Abb. 14: Schematischer Retrosyntheseweg eines chiral funktionalisierten Pyrazolderivates.

1.5. Enantioselektive Katalyse

Neben dem stöchiometrischen Einsatz chiraler Reagenzien, welche teilweise wie in den Fällen chiraler Auxiliare der Enders-Reagenzien oder aber *BINAL-H* regenerierbar sind, stellt die Verwendung von Katalysatoren zur Realisierung asymmetrischer Synthesen, auch in Betrachtung der Aspekte der *Grünen Chemie*, den Optimalfall dar. Der zentrale Bestandteil der asymmetrischen Synthese ist das Design und die Darstellung chiraler Liganden.^[43] Die zur Komplexierung von Übergangsmetallen eingesetzten Liganden basieren meist auf Verbindungen aus dem *chiral pool*, die unter Beibehaltung der Enantiomerenreinheit modifiziert werden. So wird beispielsweise für die Sharplessepoxidierung (*R,R*)-Diethyltartrat zusammen mit katalytischen Mengen Tetraisopropylorthotitanat eingesetzt, was nach einem *Re*-seitig erfolgten Angriff zum entsprechend konfigurierten Epoxyalkohol führt (s. Abb. 15).^[16,17]

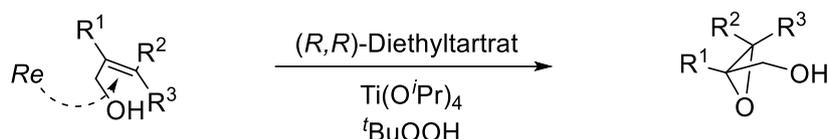


Abb. 15: Reaktionsschema zur Sharpless-Epoxidierung.^[16]

Hierdurch lassen sich unter anderem zahlreiche Antibiotika, Pheromone und Terpene enantioselektiv darstellen.^[44] Zu den industriell mitunter im Kilotonnenmaßstab durchgeführten katalytischen enantioselektiven Synthesen zählen die Darstellung von *L*-Menthol, *D*- und *L*-Citronellol durch einen Rhodiumkomplex mit BINAP-Liganden (s. Abb. 16).^[45,46] Diese Klasse von Liganden bietet eine breite Nutzbarkeit für zahlreiche enantioselektive Reaktionen mit diversen Übergangsmetallen, insbesondere aber für enantioselektive Hydrierungen.^[41,47]

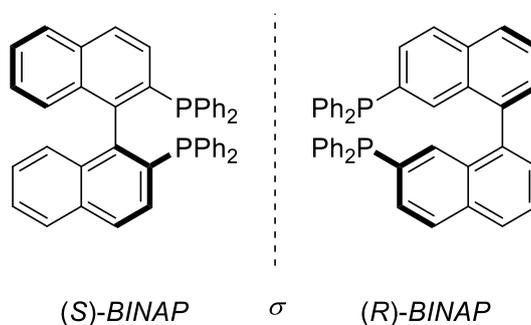


Abb. 16: Enantiomere des chiralen BINAP-Liganden.^[41,47]

Bei BINAP-Liganden fehlt das asymmetrisch tetraedrisch substituierte Kohlenstoffatom. Stattdessen besitzen diese C_2 -symmetrischen Moleküle eine axiale Chiralität, was auf die sterisch gehinderte Rotation zurückzuführen ist.^[47] Für enantioselektive Synthesen genutzte Liganden weisen allgemein überwiegend C_2 - bzw. teils auch C_3 -Symmetrie auf.^[43,48,49] Dagegen sind Liganden mit noch höherer Rotationssymmetrie oder D_n -Symmetrien weniger weit verbreitet.^[43] Die vorhandene Rotationssymmetrie könnte hierbei zu einer Verringerung der Anzahl an möglichen Reaktionspfaden führen. Dies wäre wiederum bedingt durch die Beschränkung von Wechselwirkungen zwischen Katalysator und Substrat sowie der Anzahl katalytisch aktiver Spezies.^[43] Im Folgenden soll näher auf enantioselektive katalytische Hydrier- und Transferhydrierreaktionen eingegangen werden, da diese in direktem Zusammenhang mit den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten stehen.

1.5.1. Enantioselektive Hydrierung und Transferhydrierung

Neben Olefinen und Alkinen werden als Substrate im industriellen Maßstab vor allem Ketone und Imine hydriert.^[46] Die Addition gasförmig eingesetzten Wasserstoffs an den Akzeptor (A) wird dabei mit Übergangsmetallverbindungen unter hohen Temperaturen und Drücken durchgeführt, was das Gleichgewicht der Reaktion auf die Seite der Produkte verschiebt.^[46]

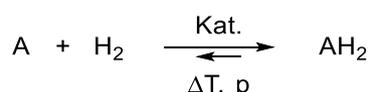


Abb. 17: Schema zur katalytischen Hydrierung eines Substrates mit molekularem Wasserstoff.

Eine Vielzahl chiraler Hydrierkatalysatoren basiert auf der Verwendung von Übergangsmetallen wie Cobalt, Eisen, Iridium, Nickel, Palladium, Rhodium oder Ruthenium.^[50] Zu den wohl bekanntesten Vertretern enantioselektiver homogener Hydrierkatalysatoren zählen die von R. Noyori entwickelten Verbindungen (s. Abb. 18).^[18,19,39–41,47] An BINAP-kordinierten Rutheniumkomplexen wurden asymmetrische Hydrierungen prochiraler Ketone unter milden Bedingungen unter Erzielung hoher Enantiomerenüberschüsse und Ausbeuten durchgeführt.^[41] Ferner sind auch rhodiumkatalysierte Reaktionen mit diesem Ligandenrückgrat bekannt.^[51]

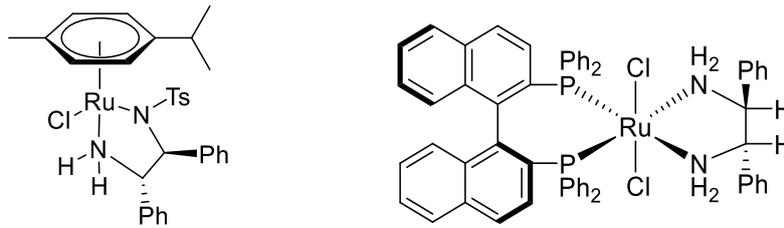


Abb. 18: Chirale Rutheniumkatalysatoren zur Hydrierung und Transferhydrierung nach R. Noyori.^[41]

Die chiralen Diaminliganden ermöglichen hierbei einen *outer sphere* Mechanismus (vgl. Abb. 26), also eine Reaktion unter Beteiligung dieser Liganden als Wasserstoffüberträger, etwa bei der enantioselektiven Hydrierung von 1-Hydroxy-2-Propanon.^[41,52,53]

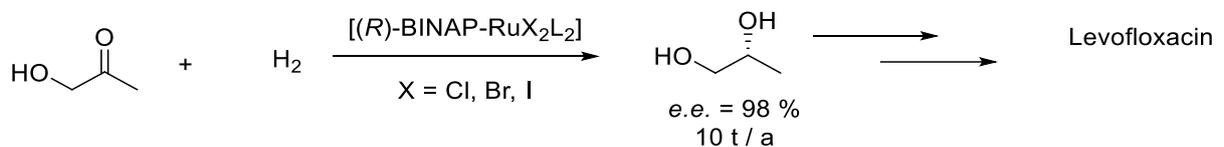


Abb. 19: Reaktionsschema zur enantioselektiven Hydrierung am Beispiel von 1-Hydroxy-2-propanon.^[41]

Für das in Abb. 19 gezeigte Reaktionsschema der enantioselektiven Synthese von (*R*)-Propan-1,2-diol durch Hydrierung mit molekularem Wasserstoff wurde von Noyori *et al.* der in Abb. 20 gezeigte monohydridische Mechanismus postuliert. Der Rutheniumkatalysator weist eine hohe Enantioselektivität bei der Hydrierung auf. Die Jahresproduktion des chiralen Alkohols umfasst etwa zehn Tonnen und kann zur Synthese des Antibiotikums Levofloxacin genutzt werden.^[41,54]

Im ersten Schritt des in Abb. 20 gezeigten Katalysezyklus kommt es zur Addition eines Hydrids an das Metallzentrum. Die Dissoziation zweier hemilabil am Rutheniumzentrum koordinierender Solvensmoleküle führt zur Koordination des Substrates. Dieses wird in Gegenwart protischer Solventien selektiv hydriert. Anschließend dissoziiert das Produkt. Frei gewordene Koordinationsstellen werden durch Solvensmoleküle besetzt. Die dann erfolgende Koordination eines Hydrids nach Dissoziation des protonierten Alkoholats stellt die Ausgangssituation wieder her. Die Oxidationsstufe (+II) am Metallzentrum bleibt während des gesamten Zyklus unverändert.^[54]

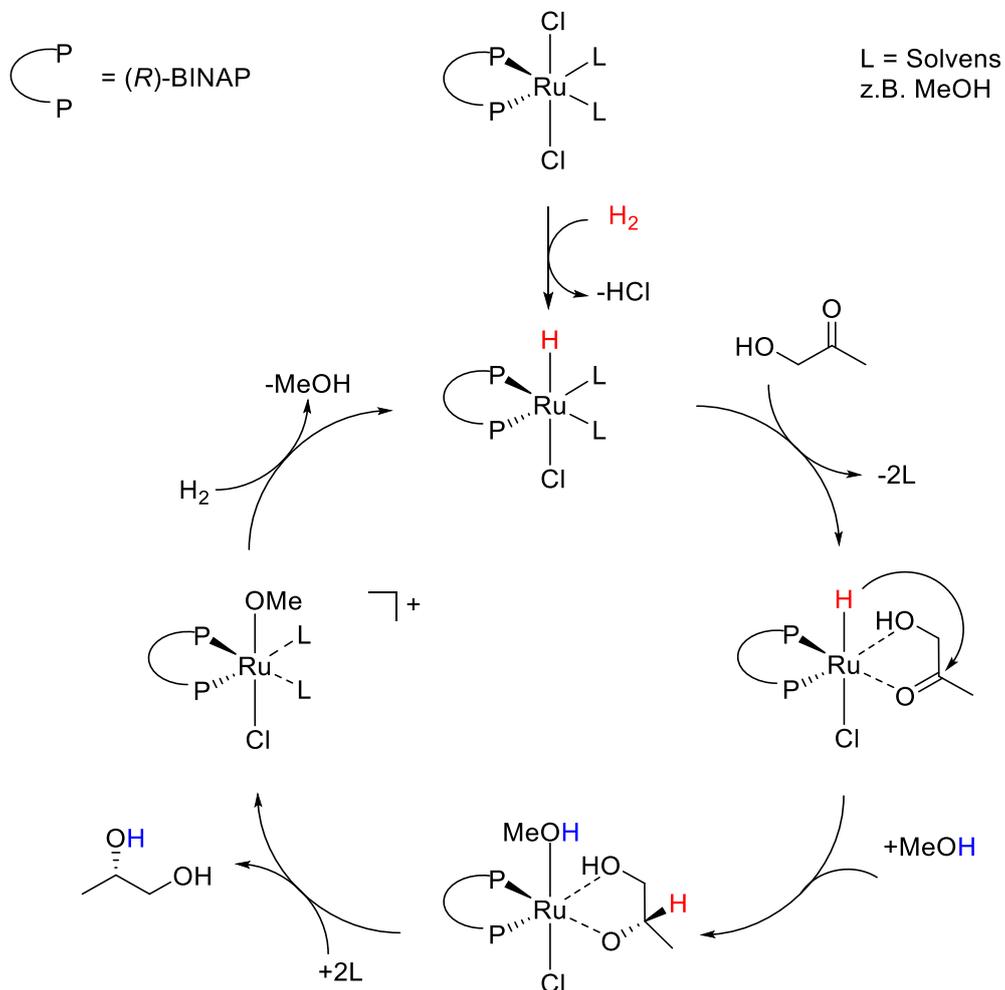


Abb. 20: Postulierter Katalysezyklus für die enantioselektive Hydrierung von 1-Hydroxy-2-propanon.^[54]

Darüber hinaus werden die von W. Knowles entwickelten chiralen Rhodiumkomplexe zur Synthese enantiomerenreiner Wirkstoffe in Form des Antiparkinsonmedikaments *L*-DOPA eingesetzt (s. Abb. 21).^[15]

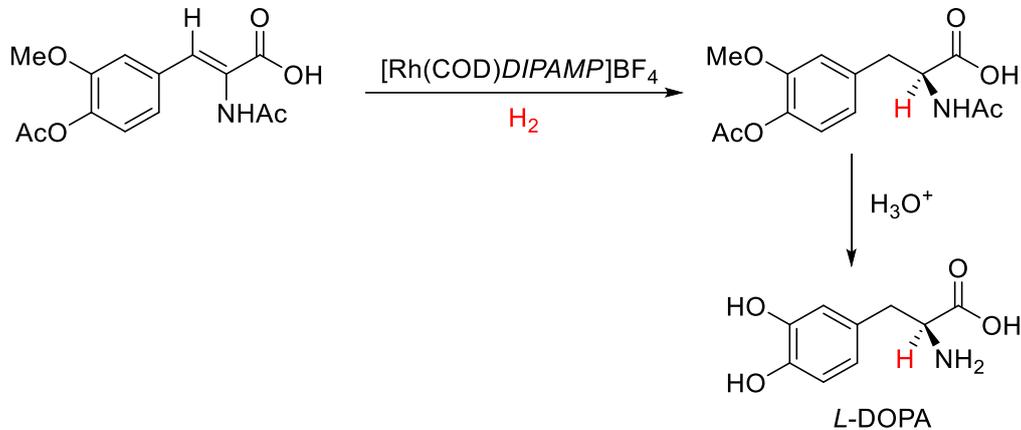


Abb. 21: Reaktionsschema zur enantioselektiven Hydrierung nach W. Knowles zur Darstellung von *L*-Dopa.^[15]

Der hierzu verwendete chirale Phosphanligand DIPAMP ist in Abb. 22 gezeigt:

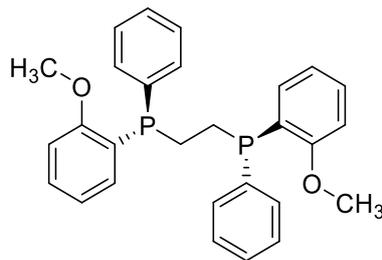


Abb. 22: (R,R) -DIPAMP-Ligand zur asymmetrischen Hydrierung nach W. Knowles.^[15]

Neben klassischen Hydrierreaktionen bieten Transferhydrierungen weitere Möglichkeiten. Als alternative Wasserstoffquelle setzt man hierfür kleine Donormoleküle, wie beispielsweise Alkohole oder Formiate, ein.^[55] Diese können sogar aus nachwachsenden Rohstoffen, wie z.B. Ethanol gewonnen werden.^[56] Außerdem bieten Transferhydrierreaktionen den Vorteil der praktikablen Verwendbarkeit im Labormaßstab.^[57] Das in Abb. 23 gezeigte Schema zeigt dabei die Transferhydrierung verallgemeinert an einem Akzeptor (A) durch ein Donormolekül (DH₂) und exemplarisch an einem Keton mittels Propan-2-ol.

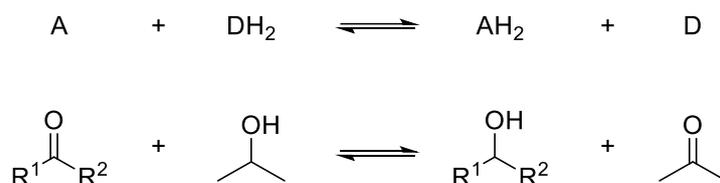


Abb. 23: Schema zur katalytischen Transferhydrierung, allgemein (oben) / am Beispiel eines Ketons mit Propan-2-ol (unten).

Mechanistisch sind diese Transferhydrierungen hierbei zu unterscheiden in eine direkte Hydridübertragung vom Donormolekül auf ein Akzeptormolekül oder aber der Ausbildung intermediärer Metallhydride mit Übergangsmetallkomplexen.^[52,58] Die direkte Hydridübertragung setzt die zeitgleiche Bindung von Donor- und Akzeptormolekül am involvierten Metallzentrum voraus, wie z.B. bei der Meerwein-Ponndorf-Verley-Reaktion (vgl. Abb. 24). Sie tritt überwiegend bei der Verwendung von Hauptgruppenmetallen als Katalysatoren auf. Der dabei gebildete sechsgliedrige Übergangszustand aus Substrat, Metallzentrum und Donormolekül ermöglicht den nukleophilen Angriff des Hydrids und die konzertierte Hydridübertragung.^[59,60]

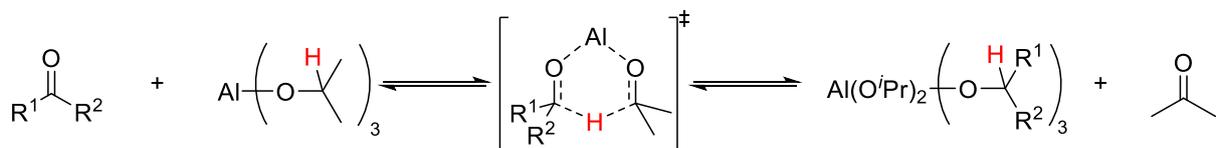


Abb. 24: Reaktionsschema zur direkten Hydridübertragung nach Meerwein-Ponndorf-Verley.^[59,60]

Die Verwendung von Übergangsmetallen in der katalytischen Transferhydrierung führt dagegen über mehrstufige Reaktionspfade zur Ausbildung eines Metallhydrids. Dabei gilt es zu unterscheiden zwischen *monohydridischen* und *dihydridischen* Reaktionspfaden (s. Abb. 25).^[61]



Abb. 25: Reaktionsschemen zur *monohydridischen* Route (links) und *dihydridischen* Route (rechts).^[61]

Der *monohydridische* Mechanismus ist wiederum in eine *inner sphere* und eine *outer sphere* Route zu unterscheiden (s. Abb. 26). Bei dem in Abb. 26 links gezeigten *inner sphere* Mechanismus kommt es zunächst zur Koordination des Alkoxids am Metallzentrum. Anschließend erfolgt eine β -Hydrideliminierung mit Koordination des Hydrids am Metallzentrum. Das entstandene Keton koordiniert ebenfalls, durch Ausbildung eines π -Komplexes.^[61] Der *outer sphere* Mechanismus (Abb. 26 rechts) setzt hingegen eine Beteiligung von Liganden bei der Wasserstoffübertragung (Hydrid und Proton) vom Donormolekül auf den Katalysator voraus. Eine direkte Koordination des Donormoleküls am Metallzentrum ist hierfür nicht notwendig. Stattdessen verläuft die Hydridbildung und Protonierung des Liganden konzertiert, sodass sich der gezeigte Übergangszustand formulieren lässt. Es resultiert ein Metallhydrid, bei gleichzeitig protoniertem Ligandenrückgrat.^[61] Zahlreiche der von Noyori entwickelten Katalysatoren folgen einem *outer sphere* Mechanismus.^[18,19,39–41,47,51,54,62,63]



Abb. 26: Reaktionsschemen zum *inner sphere* Mechanismus (links) und *outer sphere* Mechanismus (rechts).^[61]

Durch Experimente mit durch Deuterium markiertem Propan-2-ol ließ sich nachweisen, dass bei allen monohydridischen Mechanismen die Identitäten der beteiligten Wasserstoffatome stets erhalten bleiben. Das Metallhydrid entsteht ausnahmslos durch das am geminalen Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom.^[64,65] Auf Basis der Arbeiten von Noyori *et al.* wurden die monohydridischen Routen und die dabei auftretenden Übergangszustände eingehend beschrieben.^[62]

Bei der dihydridischen Route (vgl. Abb. 25 rechts) verläuft die Wasserstoffübertragung vom sekundären Kohlenstoffatom des Donormoleküls auf das Substrat dagegen nicht selektiv: Beide Hydride am Übergangsmetallzentrum sind homotop und damit äquivalent. Hierdurch kommt es zu einem Identitätsverlust.^[64,65]

Der in Abb. 27 gezeigte *monohydridische* Mechanismus des Katalysezyklus für eine *inner sphere* Variante geht im ersten Schritt von der Dissoziation eines am Metallzentrum koordinierenden Halogenids aus. Die hierdurch freie Koordinationsstelle wird von 2-Propanolat besetzt. Daraus ergibt sich ein Übergangszustand für die anschließende β -Hydrideliminierung unter Entstehung der aktiven Metallhydridspezies unter Eliminierung von Aceton. Das im Folgenden am Metallzentrum koordinierende Substrat wird vom Hydrid am sekundären Kohlenstoffatom nukleophil angegriffen. Die anschließende Protonierung des Substrates und Abspaltung desselben stellt die Ausgangssituation des am Metall koordinierenden Alkoxids wieder her.

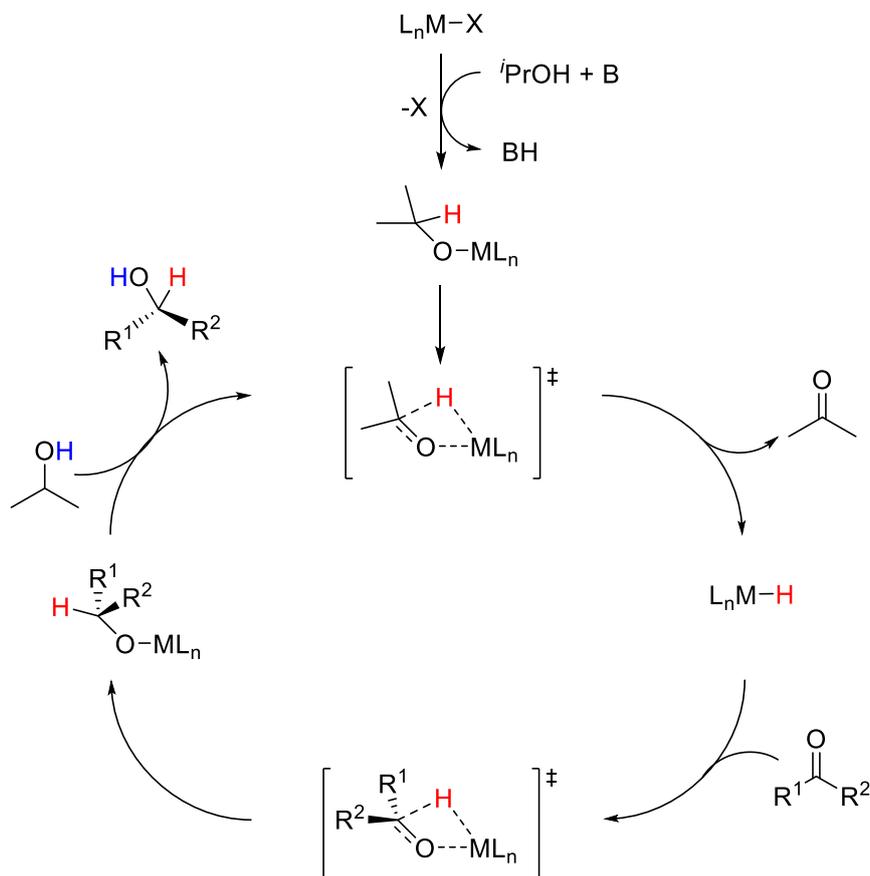


Abb. 27: Inner sphere Katalysezyklus der Transferhydrierung eines Ketons mit Propan-2-ol nach Noyori.^[62]

Dem gegenüber steht der Katalysezyklus des *dihydridischen* Mechanismus (Abb. 28): Zunächst kommt es unter Einwirkung der zugesetzten Base zur Deprotonierung des Alkohols. Der dissoziierte Halogenidoligand ermöglicht die Koordination des 2-Propanolats am Metallzentrum. Die anschließende β -Hydrideliminierung führt zur Übertragung eines Hydrids auf das Metallzentrum. Diese Schritte wiederholen sich bis zur Bildung der aktiven Dihydridspezies. Das koordinierende Substrat wird infolgedessen am Carbonylkohlenstoffatom hydriert. Die anschließende oxidative Addition eines weiteren Äquivalentes Propan-2-ol unter Protonierung des Alkoholates führt zum gewünschten Alkohol. Das wiederum am Metallmonohydrid koordinierende 2-Propanolat wird unter β -Hydrideliminierung als Acetonmolekül abgespalten und die dihydridische Ausgangsspezies ist wiederhergestellt.^[66]

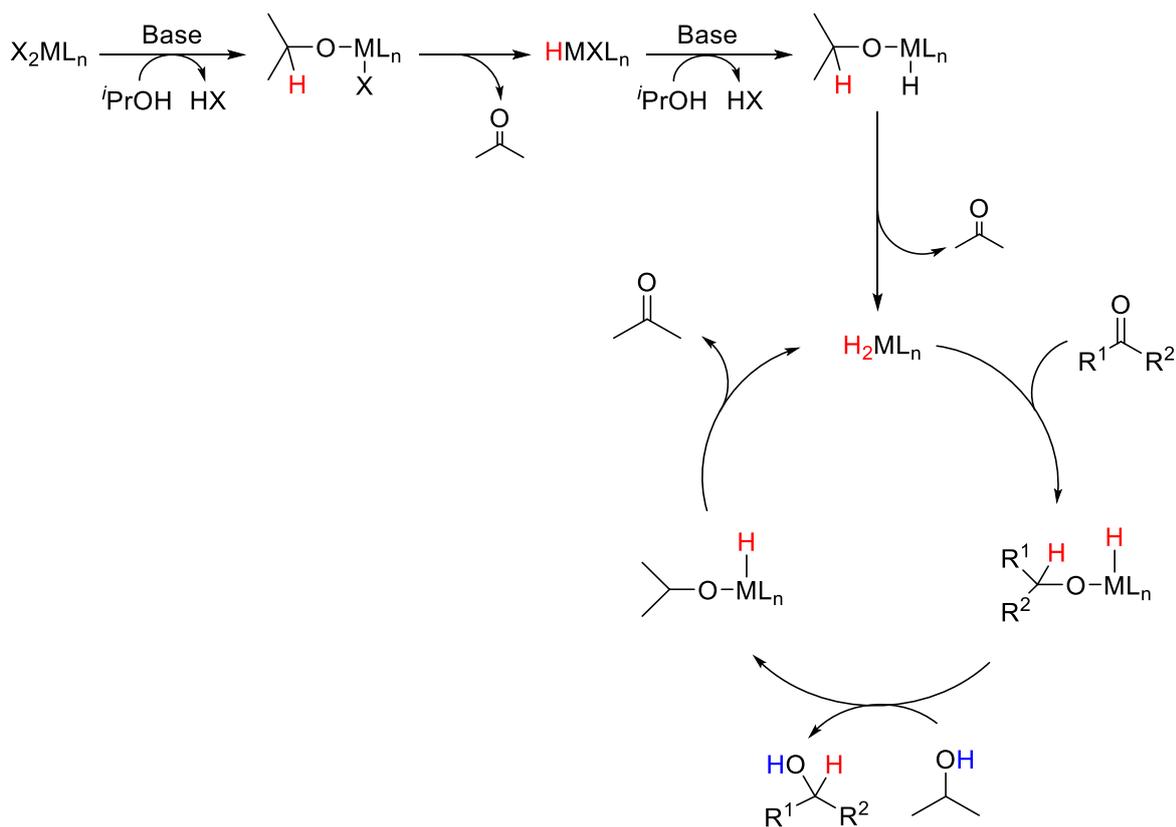


Abb. 28: Dihydridischer Reaktionsmechanismus und Katalysezyklus für die Transferhydrierung eines Ketons durch Propan-2-ol.^[66]

1.6. Bispyrazolylpyridinliganden

Tridentate *N,N,N*-Chelatliganden, wie 2,2':6,2''-Terpyridin (Terpy), werden in der Komplexchemie gerne wegen ihrer vorteilhaften Eigenschaften verwendet. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome ermöglichen eine stabile σ -Donorbindung zu Metallzentren.^[67] Die einfache synthetische Zugänglichkeit sowie die geringe Toxizität sorgen für die vielfache Verwendung dieser Liganden bei homogenkatalytischen Umsetzungen oder in der Redoxchemie.^[68] Werden die äußeren Pyridinringe formal durch Pyrazoleinheiten ersetzt, ergeben sich die Verbindungen der immer populärer werdenden 2,6-Bispyrazolylpyridinliganden.^[69–71]

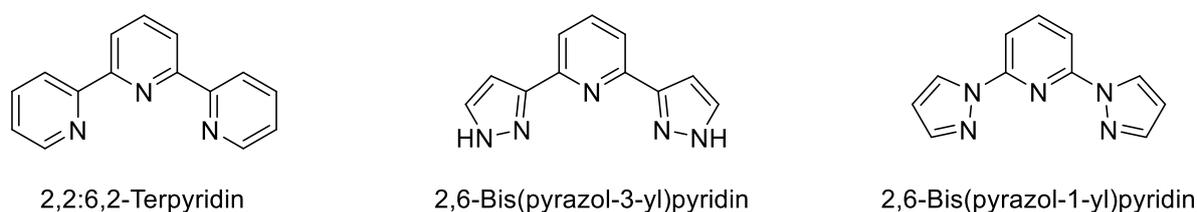


Abb. 29: Molekülstrukturen verschiedener tridentater Pyridin- und Pyrazol-basierter Chelatliganden .

Die in Abb. 29 (Mitte und rechts) gezeigten Konstitutionsisomere des Bispyrazolylpyridins erlauben vielfache Variationsmöglichkeiten zur gezielten Optimierung elektronischer und sterischer Eigenschaften sowie der Löslichkeit. Während Verbindungen mit einem Ligandenrückgrat von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin im Arbeitskreis Thiel bereits vielfach untersucht wurden, sind die über die Stickstoffatome der Pyrazolringe gebundenen Isomere weniger erforscht.^[69,70,72–75] Die Synthesen der bisher verwendeten, C,C-verknüpften Bispyrazolylpyridinliganden (s. Abb. 30) erfolgt ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäure über ein Tetraketon, aus dem durch Cyclisierung mit Hydrazinhydrat das Produkt gebildet wird.^[69,70,73–75]

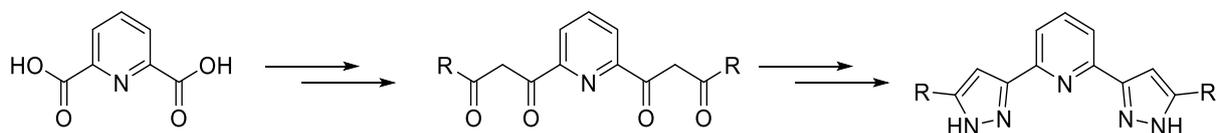


Abb. 30: Syntheschema zur Darstellung von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin.

Dagegen erfolgt die Darstellung der 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)-basierten Liganden tatsächlich auf der synthetischen Verknüpfung zweier Pyrazoleinheiten mit einer Pyridineinheit (s. Abb. 31). Hierzu erfolgt üblicherweise eine nukleophile Substitution von 2,6-Dibrompyridin mit zwei Äquivalenten des deprotonierten Pyrazols.^[76] Dieser Reaktionspfad erfordert allerdings hohe Temperaturen, da die zweite nukleophile Substitution elektronisch gehindert ist.^[76]

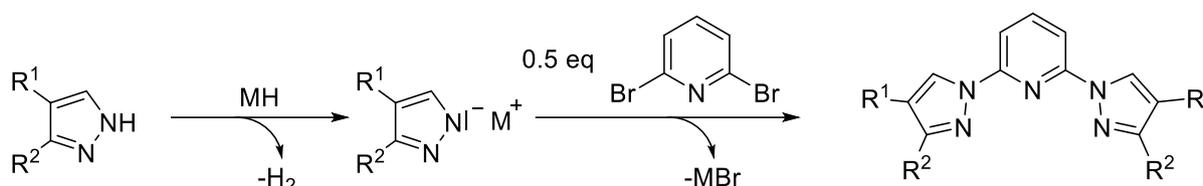


Abb. 31: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin.

Die Pyrazoleinheiten lassen sich wiederum durch vorausgegangene Funktionalisierung im Rückgrat in ihren Eigenschaften variieren. Hierdurch ist auch die Implementierung entsprechender Stereoinformationen in den späteren Liganden möglich.^[76–79] Als Ausgangsverbindungen werden hierzu vorzugsweise cyclische Ketone, insbesondere Terpene wie Campher oder Menthon verwendet. Cedric Groß stellte bereits einen asymmetrischen, campheryl-funktionalisierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden (s. Abb. 32) dar, welcher in der enantioselectiven Transferhydrierung untersucht wurde.^[80,81] Allerdings wurde mit diesem Liganden in den Katalyseexperimenten keine signifikante Enantioselectivität beobachtet.^[80,81]

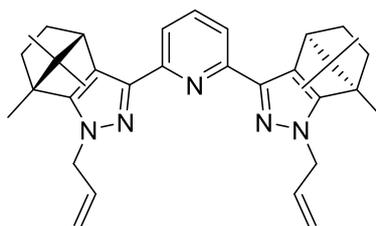


Abb. 32: Campheryl-funktionalisierter Ligand auf Basis 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin von C. Groß.^[80,81]

Ursächlich hierbei könnte die weiter vom Metallzentrum entfernte Position der Stereoinformation im Rückgrat des Liganden sein. Um eine möglichst effiziente Abschirmung des Metallzentrums und letztlich eine bevorzugte Koordinationskonfiguration des Substrates zu bewirken, sind die räumliche Nähe der Stereoinformation zu den Koordinationsstellen und die sterischen Eigenschaften entscheidend.^[67] Entsprechend soll im Rahmen dieser Arbeit die Darstellung chiraler Liganden mit einem Rückgrat von 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin erfolgen, welche zunächst komplexiert und schließlich in Transferhydrierungsexperimenten auf die erreichte Enantioselectivität hin untersucht werden.

2. Motivation und Zielsetzung

Die enantioselektive Synthese ist eine der großen Herausforderungen der organischen Chemie.^[47,82] Wegen ihrer Unabdingbarkeit bei der Darstellung pharmazeutischer Wirkstoffe sowie in der Lebensmittel- und Kosmetikindustrie ergibt sich ein breites Anwendungsgebiet.^[46,83]

Bispyrazolylpyridinbasierte Liganden und deren Übergangmetallkomplexe werden wegen ihrer in der Einleitung bereits erläuterten vorteilhaften Eigenschaften gerne im Rahmen der Grundlagenforschung für katalytischen Anwendungen synthetisiert. In der Arbeitsgruppe Thiel wurde in bisherigen Arbeiten bereits eine Vielzahl an Übergangmetallkomplexen mit bispyrazolylpyridinhaltigen Liganden untersucht und publiziert.^[69,70,73,80,84] Hierbei wurden überwiegend achirale Verbindungen erforscht, wobei C. Groß bereits eine chirale Funktionalisierung des Ligandenrückgrates vornahm, um chirale Rutheniumkomplexe zu erhalten.^[80,81] Dieses Forschungsfeld wird durch die Einführung chiraler Substituenten im Ligandenrückgrat erweitert und wird insbesondere durch Anwendungen in der enantioselektiven Katalyse interessant. Die zahlreichen Funktionalisierungsmöglichkeiten durch Implementierung verschiedener chiraler Ausgangsverbindungen bieten hierfür eine ausgezeichnete Basis. Folglich lassen sich sterische und elektronische Eigenschaften der Liganden und der später hieraus erhaltenen Komplexe variieren. Das Prinzip der *Grünen Chemie* wird durch die Verwendung nachwachsender Naturstoffe wie Campher, Menthon und Carvon und nicht zuletzt durch die angestrebte katalytische Anwendung der Verbindungen in den Fokus gerückt. Durch die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse soll eine Optimierung der bereits bekannten Verbindungen und Ergänzung um asymmetrische Anwendungen möglich werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Vorüberlegungen

Die Darstellung von Derivaten des 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridins erfordert in dieser Arbeit die Verwendung chiraler Ketone als Ausgangsverbindungen. Diese sollen kostengünstig und nachhaltig bezogen werden können. Zudem wird eine möglichst optimale Konformation gefordert, um ein später koordiniertes Metallzentrum ausreichend abschirmen zu können. Die späteren Übergangsmetallkomplexe sollen in der homogen katalytischen Transferhydrierung hohe Aktivitäten bei gleichzeitiger Erreichung hoher Enantiomerenüberschüsse erzielen. Die Arbeit knüpft damit an die Dissertationen von P. Weingart und C. Groß an.^[80,84]

3.2. Synthese der Liganden

Die „klassische“ Synthese von Bispyrazolylpyridinliganden im Arbeitskreis Thiel erfolgt ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäure, welche mittels Veresterung und anschließender Cyclisierung die gewünschten Verbindungen liefert. ^[70,73,74,80,84,85] Hierbei war es allerdings bisher nicht möglich, durch nachträgliche chirale Funktionalisierung einen ausreichend hohen Effekt in der enantioselektiven katalytischen Transferhydrierung mit daraus synthetisierten chiralen Übergangsmetallkomplexen zu beobachten.^[80,81]

Zur Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten chiralen Ligandensysteme ist es notwendig, die Stereoinformation bereits zu Beginn der Synthesen zu implementieren und die erhaltenen Verbindungen weiter zu modifizieren. Hierdurch wird sichergestellt, dass sich die Stereoinformation in direkter Nähe zu den späteren Koordinationsstellen befindet. Dementsprechend werden zunächst Synthone generiert, welche aus einem chiral funktionalisierten Pyrazolderivat bestehen. Durch spätere Umsetzung mit einem geeigneten Pyridinsynthon, das die zentrale Einheit bildet, werden die gewünschten C₂-symmetrischen Bispyrazolylpyridinliganden erhalten.

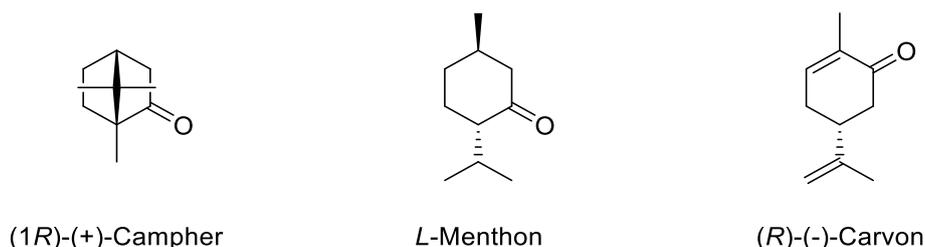


Abb. 33: Ausgangsverbindungen zur Synthese der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden.

Als Ausgangsverbindungen dienen die chiralen Naturstoffe (*R*)-(+)-Campher, *L*-Menthon und (*R*)-(-)-Carvon. Diese sind in hoher Enantiomerenreinheit und vergleichsweise kostengünstig kommerziell aus dem *chiral pool* erhältlich.^[7] Des Weiteren lassen sich diese Verbindungen nachhaltig aus nachwachsenden Rohstoffen beziehen.^[86] Die Ligandensynthese gliedert sich im Wesentlichen in drei Syntheseschritte, welche in Abb. 34 aufgezeigt werden. Bei allen Ausgangsverbindungen handelt es sich um Monoterpene mit Ketogruppe. Diese ist Voraussetzung für die spätere Umsetzung zum heterocyclischen Molekül. Hierzu werden die chiralen Ausgangsstoffe zunächst in α -Position zur Ketogruppe formyliert. Anschließend erfolgt die Cyclisierung zum Pyrazolderivat. Durch Substitution an einem geeigneten Halogenpyridinderivat werden die chiralen Bispyrazolylpyridinliganden dargestellt.

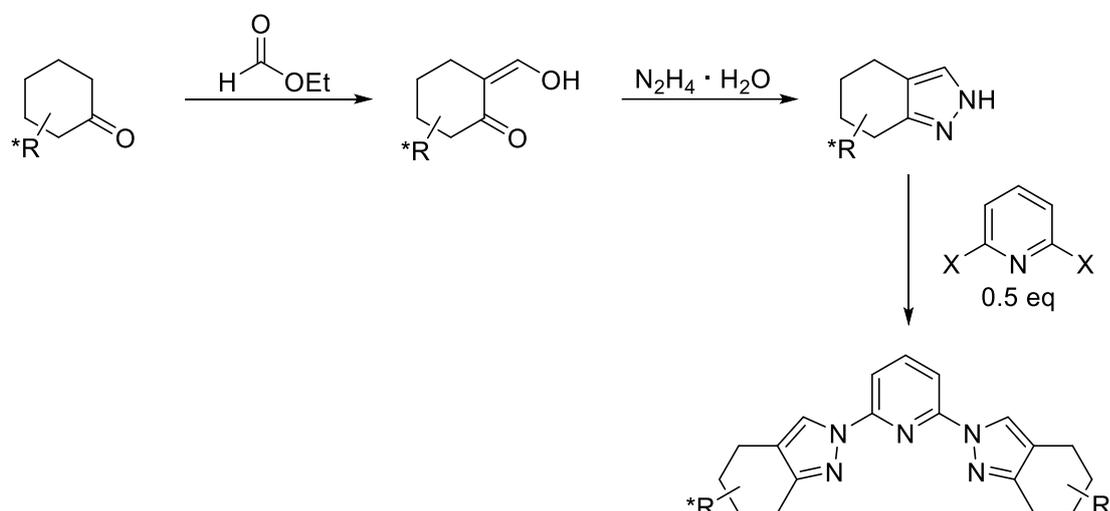


Abb. 34: Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden.

Die einzelnen Reaktionsschritte sollen nun im Folgenden näher erläutert werden. Hierzu werden die Syntheseschritte substanzspezifisch betrachtet und es wird auf Eigenheiten der Ausgangsverbindungen bei der jeweiligen Reaktion eingegangen. Auf Grund der Ähnlichkeiten dieser Moleküle sind einzelne Reaktionsschritte oft adaptierbar und gelten analog. Ausnahmen werden dann gesondert erläutert. Die daraus erhaltenen chiralen Bispyrazolylpyridinliganden mit C_2 -Symmetrie sind damit besonders geeignet für asymmetrische Katalysreaktionen.^[48,87]

3.2.1. Synthese von (1*R*,4*S*)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]-heptan-2-on **1**

Die Ausgangsverbindung (*R*)-(+)-Campher ist ein kostengünstiges und in hoher Enantiomerenreinheit verfügbares Edukt für den in diesem Unterkapitel vorgestellten Liganden. Die in Abb. 35 gezeigte Synthese folgt im Wesentlichen den Arbeiten von D. D. LeCloux *et al.* sowie R. M. Claramunt *et al.*^[78,88] Zunächst erfolgte die Deprotonierung des α -Wasserstoffatoms, gefördert durch den negativen induktiven Effekt der benachbarten Ketogruppe. Hierfür wurden die starken Basen Natriumhydrid, bzw. Natriummethanolat unter Inertbedingungen eingesetzt. Als Lösungsmittel diente Tetrahydrofuran, welches das entstehende Natriumsalz koordinierte. Das intermediär gebildete Natriumsalz ist mesomeriestabilisiert. Nach erfolgreicher Deprotonierung wurde die entstandene Suspension abgekühlt und Ethylformiat zugetropft. Infolgedessen kommt es zu einem nukleophilen Angriff des Natriumsalzes am Carbonylkohlenstoffatom des Ameisensäureethylesters und zur Abspaltung von Ethanol. Das Natriumkation kann wiederum über beide Sauerstoffatome koordiniert und die Verbindung durch Mesomerie stabilisiert werden. Nach einer Reaktionsdauer von 72 h wurde das Lösungsmittel der stark breiigen Suspension entfernt. Nach wässriger Aufarbeitung und Zugabe von Salzsäure bildete sich unter Ausfällen von NaCl ein gelbliches Öl, das Rohprodukt von 3-(Hydroxymethylen)campher. Dieses wurde extrahiert, im Vakuum destilliert und bis zur Trockene eingeeengt, wodurch die Zielverbindung als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 74 % analysenrein erhalten wurde.

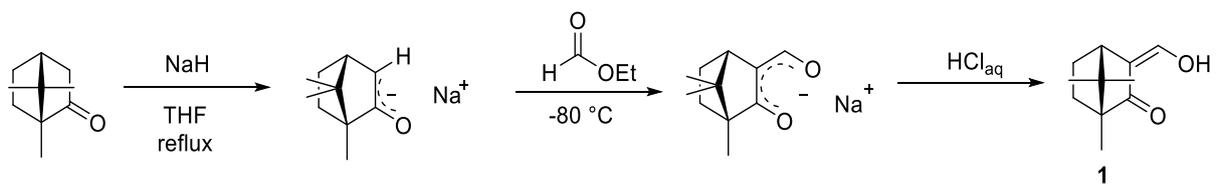


Abb. 35: Reaktionsschema zur Synthese von 3-(Hydroxymethylen)campher **1**.

Das in Abb. 36 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum zeigt die für die Methylengruppe charakteristischen Dublettsignale im Tieffeldbereich bei 10.18 ppm (H^{10}) und bei 7.19 ppm die der Hydroxylgruppe (H^{11}). Des Weiteren lässt sich erkennen, dass die am Sechsring gebundenen Protonen H^3 und H^6 , bedingt durch axiale und äquatoriale Kopplung zu geminalen axialen, bzw. äquatorialen Protonen, mit unterschiedlicher chemischer Verschiebung aufspalten. Die Singulettensignale der Protonen der Methylgruppen (H^1 , H^4 , H^5) sind erwartungsgemäß im Hochfeld vorzufinden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum sowie die 2D-NMR-Spektren hierzu bestätigen den Erhalt der Verbindung und sind im digitalen Anhang beigefügt.

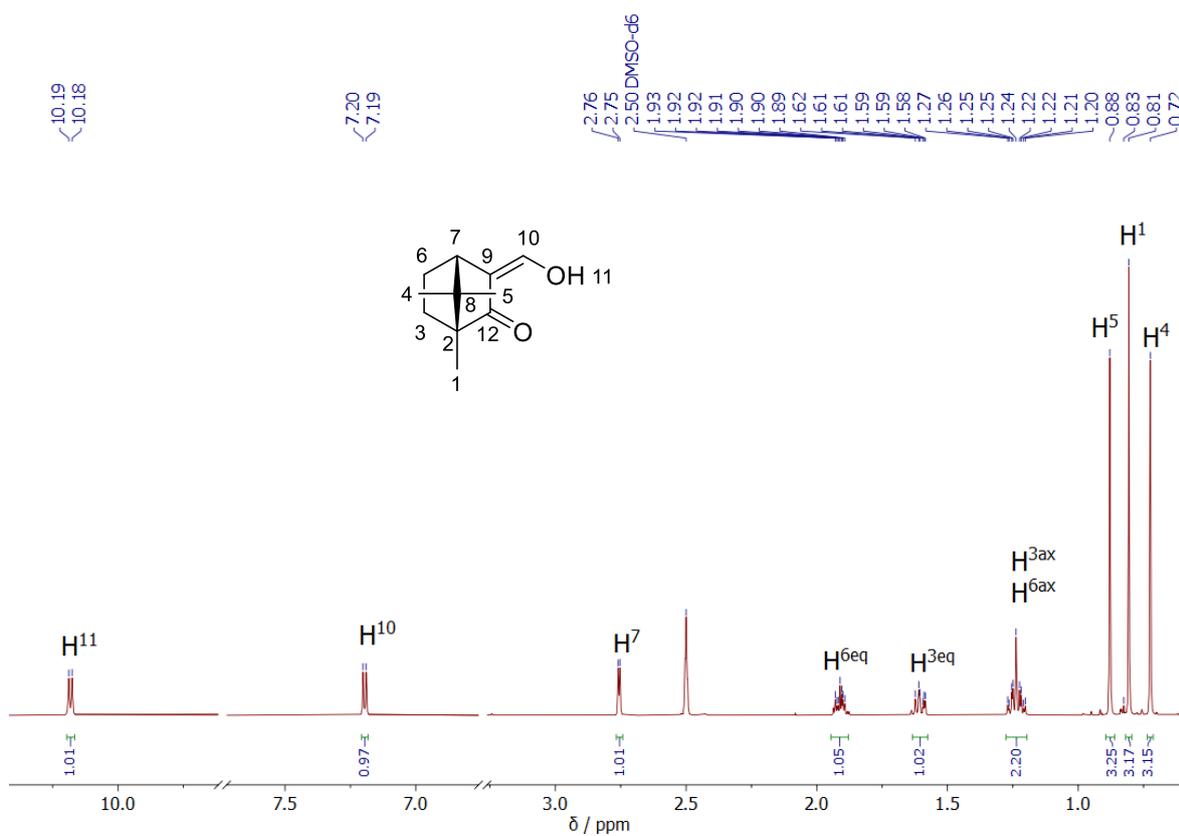


Abb. 36: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, DMSO-d_6 , 20 °C) von 3-(Hydroxymethyl)campher 1.

3.2.2. Synthese von (4*S*, 7*R*)-4,5,6,7-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-menthano-2*H*-indazol **2**

Die zuvor erhaltene Keto-Enol-Verbindung des 3-(Hydroxymethylen)camphers **1** wurde anschließend nach den literaturbekannten Vorschriften mittels Hydrazinhydrat in einer Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser cyclisiert (s. Abb. 37).^[67,78,88] Hierzu wurde 3-(Hydroxymethylen)campher **1** in Methanol gelöst und Hydrazinhydrat zugetropft. Sogleich bildete sich eine gelbe Lösung, welche zur vollständigen Umsetzung über Nacht refluxiert wurde. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum wurde der Rückstand aus Acetonitril, dann aus *n*-Pentan umkristallisiert, wodurch das Produkt mit einer Ausbeute von 98 % als beigefarbener Feststoff analysenrein erhalten wurde.

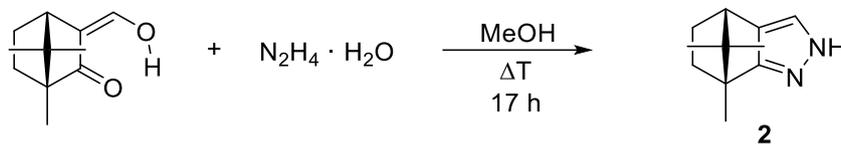


Abb. 37: Reaktionsschema zur Cyclisierung von 3-(Hydroxymethylen)camphers mit Hydrazinhydrat.

Der mittels Elementaranalyse nun ausgewiesene Stickstoffgehalt deutet bereits auf die erfolgreiche Synthese hin. Das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 38) der Verbindung zeigt die folgenden Signale: Die bei Verbindung **1** vorhandenen Dublettsignale oberhalb von 7.00 ppm sind nicht mehr zu erkennen, was auf eine erfolgreiche Synthese hinweist. Ferner sind die Signale der Protonen H^1 (1.31 ppm) und $\text{H}^{3\text{ax}}$ (1.22–1.41 ppm) nun stärker ins Tieffeld verschoben. Dies ist bedingt durch die nun benachbarten Stickstoffatome. Für H^{11} war kein Signal detektierbar. Die zur vollständigen Charakterisierung aufgenommenen ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren bestätigten den analysenreinen Erhalt der Verbindung und sind im digitalen Anhang beigefügt.

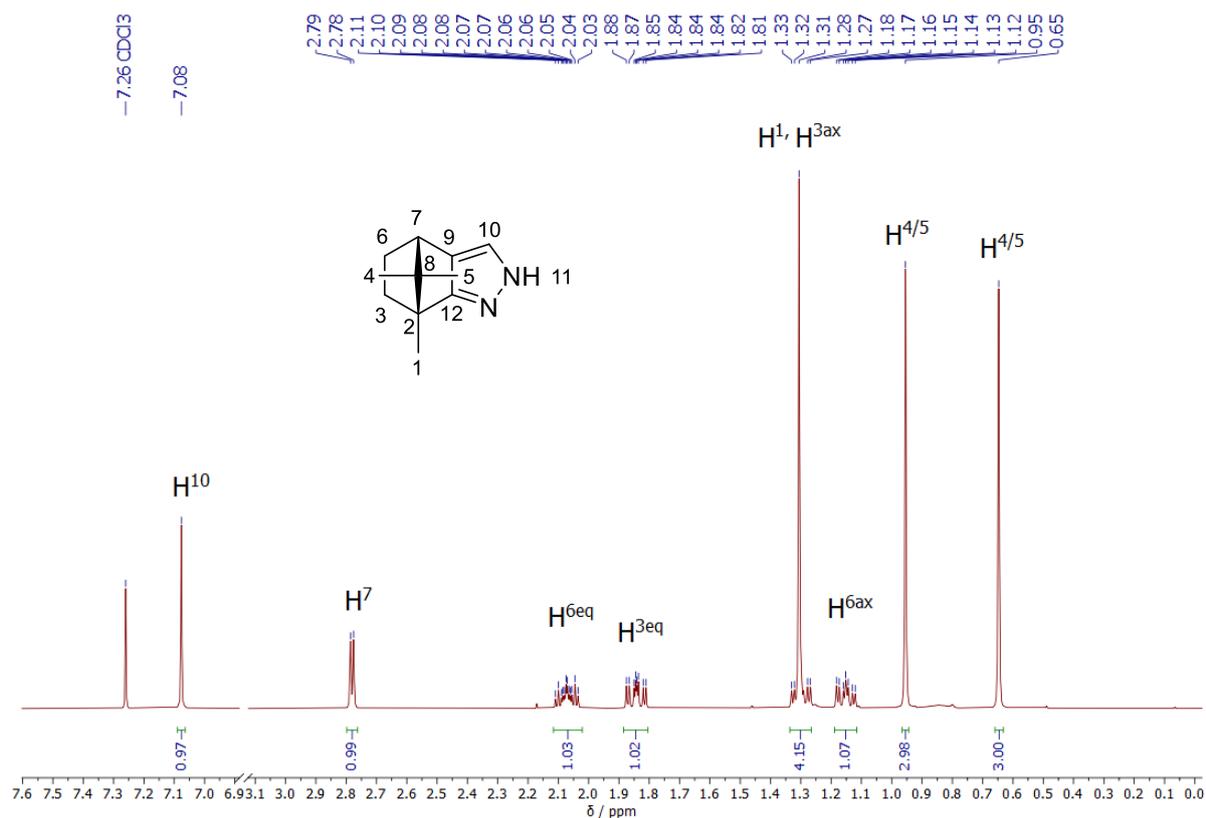


Abb. 38: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) von (4*S*, 7*R*)-4,5,6,7-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-menthano-2*H*-indazol **2**.

3.2.3. Synthese des Campher basierten Liganden Bpp-cam **3**

Die Synthesen des chiralen campherbasierten Bispyrazolopyridinliganden erfolgten in Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften.^[89–92] Hierbei wurden unterschiedliche Syntheserouten befolgt. Allen ist gemein, dass Campherylpyrazol **2** zunächst von einer Base in einem aprotischen polaren Lösungsmittel deprotoniert wird. Anschließend wird ein geeignetes 2,6-Dihalogenpyridin zur Suspension getropft. Zur vollständigen Umsetzung ist eine hohe Konzentration des gebildeten Natriumcampherylpyrazolids, bei gleichzeitig niedriger Konzentration des Pyridinderivates notwendig. Andernfalls kommt es verstärkt zur Bildung lediglich einseitig substituierter Produkte. Generell handelt es sich bei der Reaktion um eine nukleophile aromatische Substitution unter Ausbildung einer *N*-C-Bindung. Die Triebkraft der Reaktion ist die Bildung der entsprechenden Alkalihalogenidsalze.

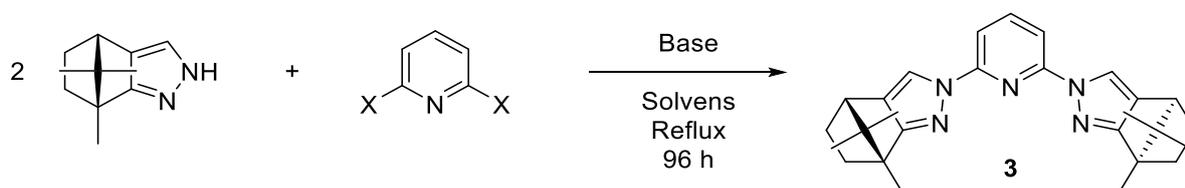


Abb. 39: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-cam **3**.

Zur Übersicht sind die durchgeführten Variationen und unterschiedlichen Syntheserouten unter Ausweisung der hierbei erzielten Ausbeuten in Tab. 1 dargestellt:

Tab. 1.: Syntheserouten unter Variation der Reaktionsparameter und Hilfsreagenzien.

Methode	X	Hilfs- reagens	Base	Solvens	T / °C	Ausbeute / %
A	Br	-	K	DME	100	40
A'	Br	CuBr	K	DME	100	35
A''	Cl	CuCl	K	Diglyme	140	8
B	F	CsF	NaH	THF	70	76

Nach *Syntheseroute A* wurde zur Deprotonierung anfangs gemäß der Literaturvorschriften^[88–92] elementares Kalium eingesetzt, welches in 1,2-Dimethoxyethan vorgelegt wurde. Nach Deprotonierung unter Rückfluss wird das weiche Kaliumkation gut von den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolates koordiniert. Zunächst wurde 2,6-Dibrompyridin nach Literaturvorgaben verwendet, welches in DME gelöst nach Abschluss der Gasbildung zugetropft wurde. Die Reaktionsmischung wurde dann bis zu 96 h unter Rückfluss gerührt. Hierbei kommt es zu einer nukleophilen aromatischen Substitution der Bromgruppen, welche an den entsprechenden Kohlenstoffatomen zuvor eine partial positive Ladung bewirken. Hieran greift das durch die Deprotonierung nun freie Elektronenpaar am Stickstoffatom N¹ des Pyrazolrings an. Die Substitution erfolgt zunächst einseitig (vgl. Abb. 40). Die Triebkraft hierbei stellt die Salzbildung von Kaliumbromid dar. Die danach erfolgende Zweitsubstitution ist allerdings elektronisch gehemmt. Beim nun gebundenen Pyrazolsubstituenten handelt es sich um einen π -Überschussaromaten, der Elektronendichte in das π -System des Pyridinrings (π -Unterschussaromat) einbringt (+M-Effekt). Hierdurch ist die Dissoziation des zweiten Bromosubstituenten elektronisch gehindert. Die so erzielte Ausbeute betrug nach Aufarbeitung durch Filtration und Umkristallisation aus Acetonitril 40 %. Als Nebenprodukt fiel hierbei die in Abb. 40 gezeigte einseitig substituierte Verbindung an.

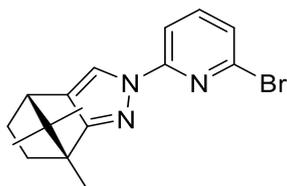


Abb. 40: Molekülstruktur des einseitig substituierten Nebenproduktes bei der Synthese von **3**.

Um dem entgegenzuwirken, wurde zunächst versucht, Kupfer(I)salze in stöchiometrischer Menge zuzusetzen, welche durch Bildung von Kupfer(II)verbindungen die Reaktion promotieren sollten.^[89,93] Hierzu diente Kupfer(I)bromid, welches nach erfolgter Deprotonierung zugegeben wurde (s. Abb. 41). Das hierbei gebildete Kupfer(II)bromid wird allerdings hervorragend von der nun vorhandenen Bindungstasche des schließlich gebildeten Chelatliganden koordiniert. Dies verringert die Ausbeute an freiem Liganden, sofern das Kupferbromid nicht bei der Aufarbeitung mittels EDTA-Lösung ausgewaschen wurde. Dies führte zu einer weiteren Verringerung der Ausbeute auf 35 %. Die zusätzlichen Verluste sind auf die weiteren notwendigen Schritte bei der Aufarbeitung zurückzuführen.

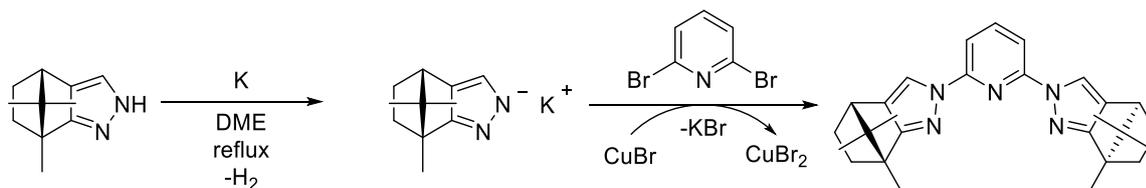


Abb. 41: Syntheseroute A unter Verwendung von Kupferbromid als Hilfsreagenz.

Auf Grund der vergleichsweise geringen Überlappung der Orbitale der Bromosubstituenten mit denen der Kohlenstoffatome am Pyridinring, sollte dieses Halogenpyridinderivat eigentlich erwartungsgemäß eine einfache Dissoziation und hohe Ausbeuten liefern. Trotz zweifachen Überschusses an Campherypyrazol war es aber nicht möglich, die Ausbeute weiter zu erhöhen. Auch ein Wechsel des Lösungsmittels zu Diglyme und damit zu einer höheren Reaktionstemperatur ermöglichte keine höheren Ausbeuten. Die Verwendung von 2,6-Dichlorpyridin und Kupfer(I)chlorid ergab eine noch geringere Ausbeute von lediglich 8 %, was auf die deutlich stärkere Chlor-Kohlenstoff-Bindung (bessere Orbitalüberlappung) zurückzuführen ist.

Die zweite Syntheseroute (s. Abb. 42) sah eine Deprotonierung mittels Natriumhydrid vor, welches leichter handhabbar war, als elementares Kalium. Nach *Syntheseroute B* wird zunächst Natriumhydrid in Tetrahydrofuran suspendiert, wozu dann Campherylpyrazol gegeben wird. Nach erfolgter Deprotonierung unter Rückfluss wird Cäsiumfluorid als Hilfsreagenz in stöchiometrischer Menge zugegeben. Bei der nun nach Methode B durchgeführten Synthese wird nach erfolgter Deprotonierung statt 2,6-Dibrompyridin das Fluorderivat zugetropft. Die Kohlenstoff-Halogenbindung ist hierbei durch das elektronegativere Fluoratom mit negativem induktivem Effekt deutlich stärker polarisiert, als beim Bromderivat.

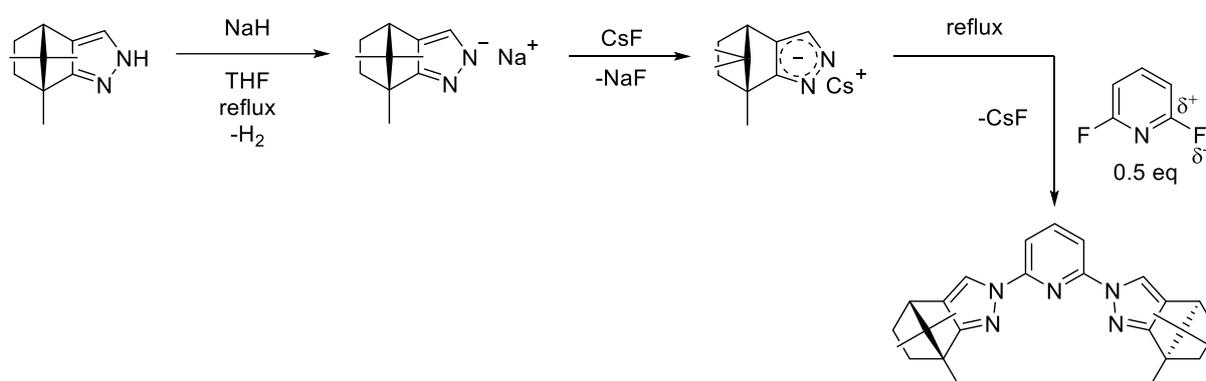


Abb. 42: Reaktionsschema nach *Syntheseroute B* unter Einsatz von Cäsiumfluorid und 2,6-Difluorpyridin.

Bei der Durchführung von *Stille*-, bzw. *Suzuki*-Kupplungen zeigten sich unter Einsatz von Cäsiumfluorid als Base, bzw. Hilfsreagenz deutliche Steigerungen der Ausbeuten im Vergleich zu Reaktionen ohne dieses. Cäsiumfluorid erleichtert die bei diesen Reaktionen erfolgende Transmetallierung.^[72,94] Die Darstellung des Liganden Bpp-cam sollte infolgedessen mit höherer Ausbeute nach *Syntheseroute B* im Vergleich zur *Syntheseroute A* erfolgen.

Nach der Deprotonierung kommt es zum Austausch des von den Stickstoffatomen des Campherylpyrazolates koordinierten kleineren Natriumkations gegen das deutlich größere, weichere Cäsiumkation. Infolgedessen kommt es während der Substitution des Halogenids am Pyridinring wiederum zur Bildung von Cäsiumfluorid durch Substitution des Fluorids am Pyridinring gegen Campherylpyrazol. Die Standardbildungsenthalpie von Cäsiumfluorid beträgt -553.5 kJ/mol, während jene von Natriumfluorid -573.6 kJ/mol beträgt.^[95] Hierdurch ist die Zweitsubstitution gefördert. Des Weiteren begünstigt der Fluorsubstituent durch die im Vergleich zum Bromderivat stärkere positive Partialladung den nukleophilen Angriff.

Die nach Methode B durchgeführte Reaktion lieferte nach Aufarbeitung mittels Filtration des entstandenen Natriumfluorids, bzw. Cäsiumfluorids und Umkristallisation des braunen Rohproduktes aus Acetonitril die Zielverbindung als farblosen Feststoff analysenrein mit einer Ausbeute von 76 %. Der Enantiomerenüberschuss wurde mittels gaschromatographischer Analyse auf über 99 % bestimmt. Im Vergleich zu den davor durchgeführten Experimenten konnte die Synthese unter milderen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden und lieferte dennoch deutlich höhere Ausbeuten.

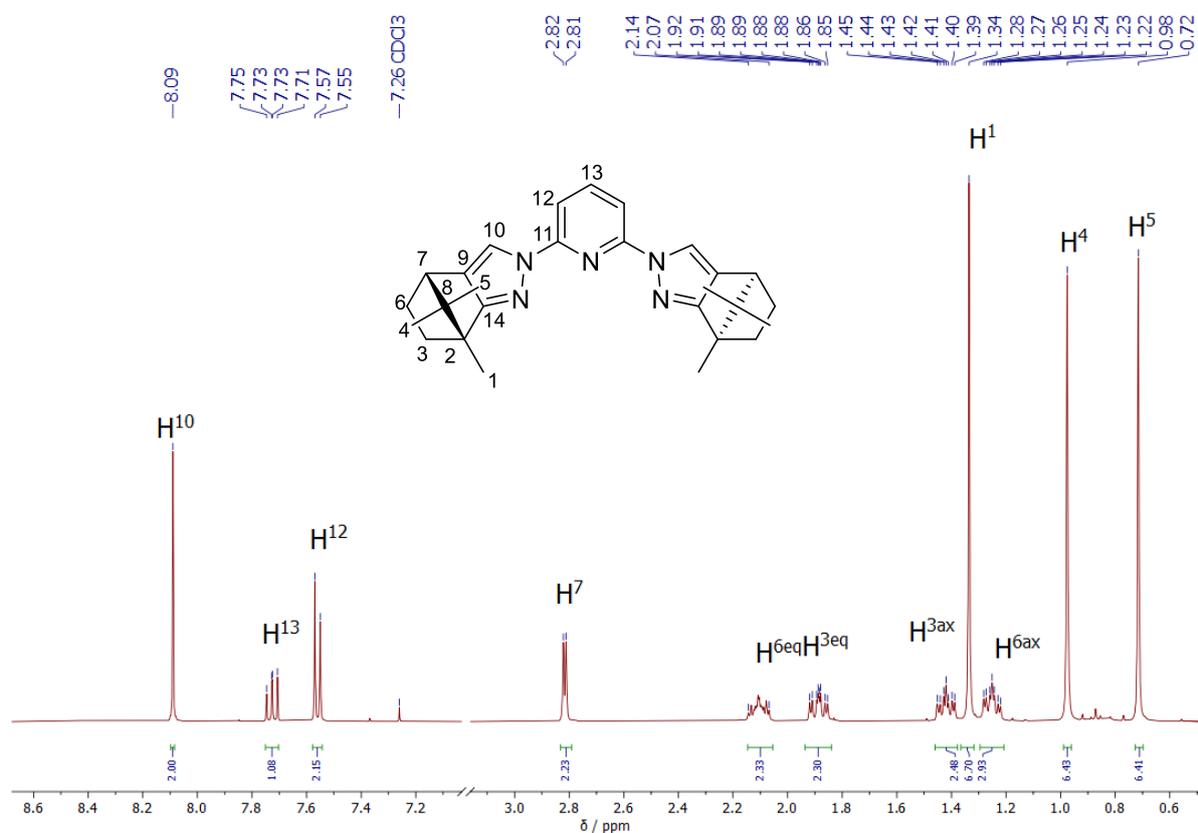


Abb. 43: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) des Liganden Bpp-cam **3**.

Das ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 43) des Liganden Bpp-cam **3** zeigt deutlich die erfolgreiche beidseitige Substitution am Pyridinring. So ist ein scharfes Triplettssignal bei einer chemischen Verschiebung von 7.73 ppm zu erkennen, welches auf das in *para*-Position gebundene Proton H¹³ zurückzuführen ist. Bei der nur einseitig substituierten Verbindung wäre hingegen ein Multiplettsignal wegen der unterschiedlichen Substituenten zu erwarten. Ebenso ist ein deutliches Dublettsignal der metaständigen Wasserstoffatome H¹² bei einer chemischen Verschiebung von 7.56 ppm zu erkennen. Das am Pyrazolring gebundene Proton H¹⁰ weist nun im Gegensatz zu Verbindung **2** ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von

8.09 ppm auf. Dies ist auf die Eigenschaft des Pyridinrings als π -Unterschussaromat zurückzuführen, was eine stärkere Entschirmung bedingt. Axiale und äquatoriale Protonen am Sechsring (H^3 , H^6) erzeugen jeweils zu benachbarten Protonen unterschiedliche Signalsätze, welche mittels Kopplungskonstanten auf die jeweiligen Winkel Rückschlüsse zulassen. Auch das ^{13}C - sowie die 2D-NMR-Spektren bestätigten den Erhalt der Verbindung. Diese sind im digitalen Anhang beigefügt.

Auf Grund der geringen relativen natürlichen Häufigkeit des ^{15}N -Isotops von lediglich 0.38 % waren für die Aufnahme eindimensionaler NMR-Spektren im Vergleich zu Protonen- oder Kohlenstoff-NMR-Messungen sehr hoch konzentrierte Proben zu verwenden und eine vielstündige Messzeit zu wählen. Die indirekte Methode der zweidimensionalen HMBC-NMR-Spektren erlaubte dagegen die Verwendung geringerer Substanzmengen und Messzeiten. Durch Extrapolation von ^{15}N -HMBC-NMR-Spektren wurde das in Abb. 44 gezeigte NMR-Spektrum erhalten.

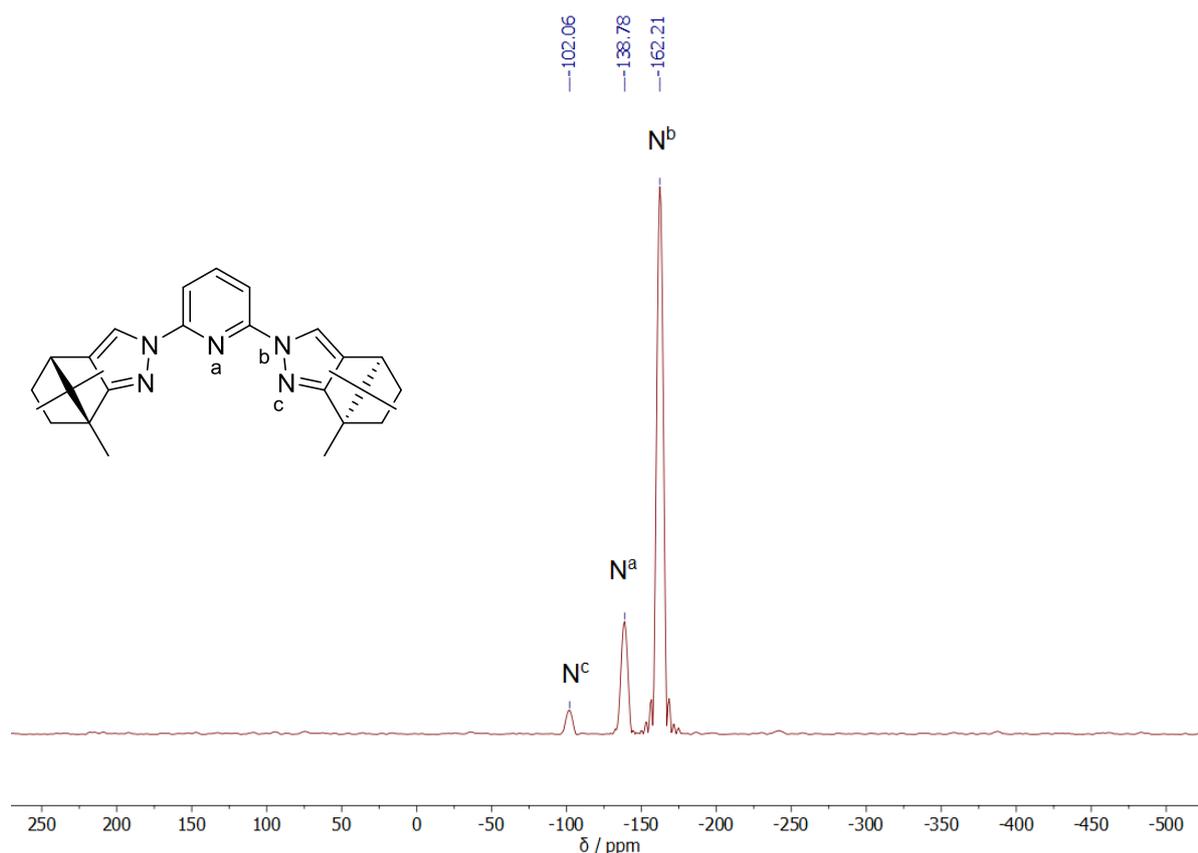


Abb. 44: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-cam 3.

Das ^{15}N -NMR-Spektrum (Abb. 44) des Liganden Bpp-cam **3** zeigt drei Signale. Das direkt an den Pyridinring gebundene Stickstoffatom N^b ist mit -162.2 ppm am stärksten abgeschirmt. Dies ist auf die durch den Pyridinring zusätzlich bedingte hohe Elektronendichte an diesem Stickstoffatom zurückzuführen. Das Pyridinstickstoffatom N^a erzeugt ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -138.8 ppm. Durch die Kopplung mit den Protonen der benachbarten Methylgruppe erzeugt N^c ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -102.1 ppm und ist somit am geringsten abgeschirmt.

3.2.4. Synthese von (3*R*,6*R/S*)-2-(Hydroxymethylen)-6-isopropyl-3-methylcyclohexanon **4**

Wie schon bei der campherbasierten Verbindung aus Kapitel 3.2.1 sollte zunächst kommerziell erhältliches *L*-Menthon nach der zuvor angewandten Methode formyliert werden.^[78] LeCloux *et al.* schlugen hierbei die Verwendung von Natriummethanolat vor, welches *insitu* generiert wird. Hierzu wurden bei -80 °C Ethylformiat und später *L*-Menthon in einer Mischung aus Tetrahydrofuran und Toluol zugetropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von drei Tagen wurde die stark breiige Suspension analog zu Verbindung **1** sauer wässrig aufgearbeitet. Nach Vakuumdestillation wurde ein gelbgrünlich fluoreszierendes Öl in einer Ausbeute von 90 % erhalten (s. Abb. 45).

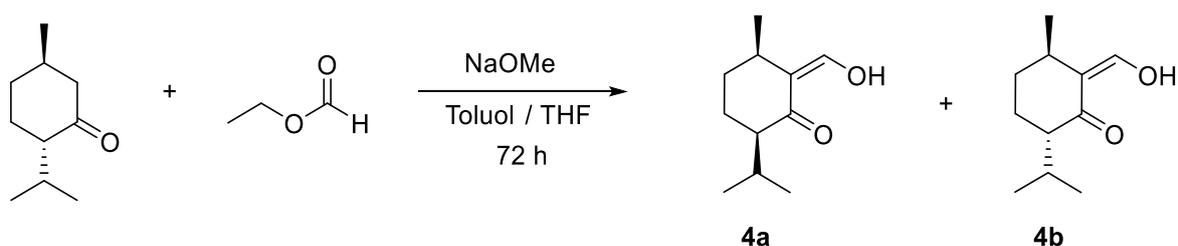


Abb. 45: Reaktionsschema zur Formylierung von *L*-Menthon.

Auch wenn die stimmige Elementaranalyse zunächst den Eindruck einer erfolgreichen Synthese der Zielverbindung erweckte, zeigte sich in den NMR-Spektren, dass es zur Bildung eines Nebenproduktes gekommen war. Hierbei handelte es sich um das entsprechende *cis*-Stereoisomer **4a**, welches im Reaktionsverlauf gebildet wurde.

Obleich die Ausgangsverbindung *trans*-konfiguriert war, wies das Produktgemisch nun einen Diastereomenüberschuss von 76 % des *cis*-Produktes auf. Nach der Deprotonierung entstand zunächst ein Alkoxid. Dann kam es zur Epimerisierung (Konfigurationsänderung) an der Isopropylgruppe, sodass Isomenthon entstand.^[96] Dies war auf ein Gleichgewicht zwischen dem ursprünglich eingesetzten Menthon und dem hieraus gebildeten Stereoisomer Isomenthon zurückzuführen. Zur Verdeutlichung lassen sich zwei Reaktionspfade (s. Abb. 46) aufzeigen, welche das Gleichgewicht und den Angriff am eingesetzten Ethylformiat abbilden.

Prinzipiell bieten sich bei Menthon zwei mögliche α -Wasserstoffatome zur Deprotonierung in Nachbarschaft der Carbonylgruppe an. Erfolgt diese zunächst an C2, kommt es zur Konfigurationsänderung. Nach erfolgter Epimerisierung und formaler Wasserstoffumlagerung kann die eigentliche Folgereaktion an C6 stattfinden.

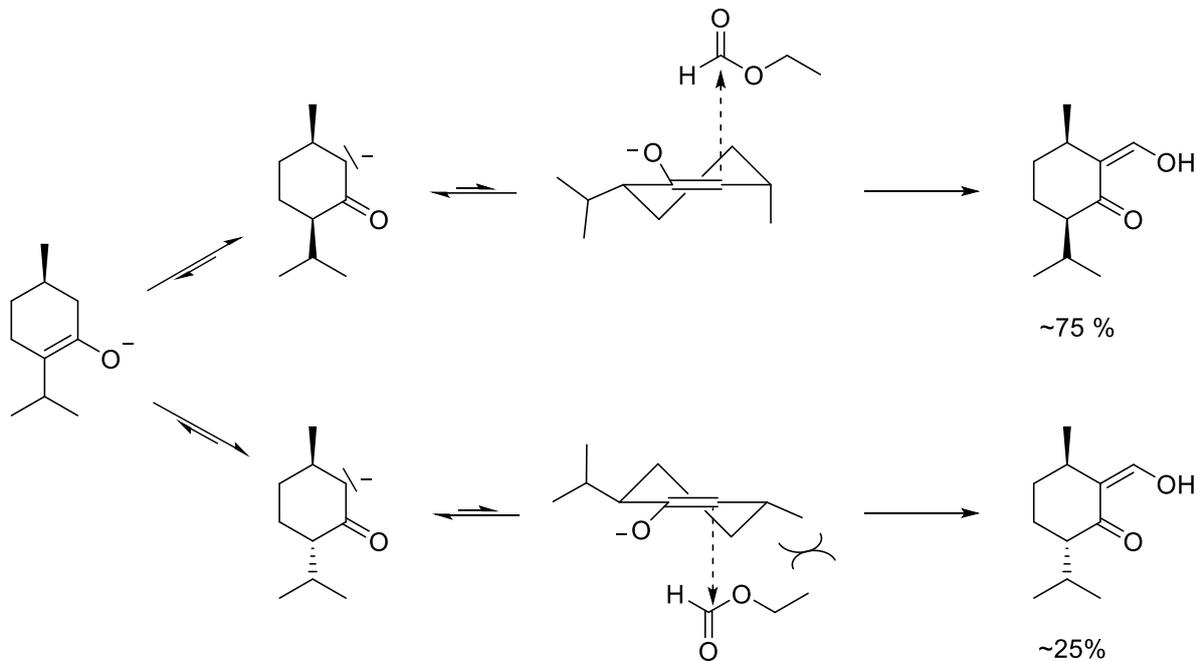


Abb. 46: Epimerisierung des eingesetzten Menthons unter Bildung von *cis*- und *trans*-Produkt 4.^[96]

In der darauffolgenden Formylierung durch axial erfolgenden nukleophilen Angriff des Enolats des *cis* Stereoisomers Isomenthon am Carbonylkohlenstoffatom des Ameisensäureethylesters, ist die Aktivierungsbarriere gegenüber der des Enolats des ursprünglich eingesetzten *trans*-Menthons niedriger.^[96] Ursache hierfür ist die durch die äquatorialständige Methylgruppe des Menthonmoleküls verursachte sterische Hinderung des nachfolgenden nukleophilen Angriffs.^[96] Wohingegen die Bildung des *trans*-Produktes sterisch durch die axial ständige Methylgruppe begünstigt ist. Beim unteren Reaktionspfad erfolgt ein *syn*-Angriff, während im oberen Reaktionspfad

dieser *anti* erfolgt.^[96] Maßgeblich ursächlich für die Epimerisierung ist der Alkylketoneffekt.^[97] Demnach wird die nun axial ständige Methylgruppe des *cis*-Isomers (Abb. 46, oben) dadurch stabilisiert, dass es zur Ausbildung einer π -Wechselwirkung des Carbonylkohlenstoffatoms mit den Wasserstoffatomen der Isopropylgruppe kommt.^[98] Takahashi *et al.* geben für diese einen $CH-CO$ -Abstand von 2.59 Å des Isomenthons an, welcher geringer ist, als die Summe der Van-der-Waals-Radien und somit für eine Anziehung spricht.^[98]

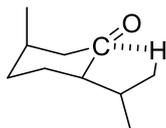


Abb. 47: Alkylketoneffekt bei Isomenthon π -Wechselwirkung ($O=C$)- HC .

Beim zuvor eingesetzten Campheremolekül war eine solche Epimerisierung nicht möglich, da nur eine α -Position der Carbonylgruppe deprotonierbar und das Molekül durch die vorhandene Brücke starr ist.

Entsprechend war die Bildung des *cis*-Produktes in Form des 2-Formylisomenthons begünstigt. Auf Grund einer möglichen Konformationsänderung der Ethoxygruppe des Esters konnte dennoch teilweise eine Addition an das ursprüngliche *trans*-Isomer erfolgen, sodass sich ein Diastereomerenmisch mit einem Anteil von etwa 75 : 25 (*cis* : *trans*) ergab, was sich mit den von W. Klyne publizierten Daten deckte.^[97] Das Diastereomerenverhältnis variierte jedoch bei den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten, was auf thermische Einflüsse zurückgeführt werden kann, die die Kinetik der Reaktionspfade, aber auch die thermodynamischen Prozesse bedingt haben.

Im in Abb. 48 dargestellten $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der formylierten Verbindung zeigen die sich durch erfolgreiche Umsetzung nun vorhandenen Dublettsignale der Hydroxylgruppe H^1 (14.81 ppm) sowie die der Methylenbrücke H^2 bei 8.70 ppm. Zusätzlich liegt allerdings der weitere Signalsatz des *cis*-Produktes vor, welcher eine geringfügig andere chemische Verschiebung für $\text{H}^{1'}$ (15.42 ppm) und $\text{H}^{2'}$ (8.54 ppm) aufweist. Im Hochfeld sind mit im Vergleich hierzu geringer chemischer Verschiebung zu den Dublettsignalen der Isopropylgruppe H^{10} (0.95 ppm) und H^{11} (0.80 ppm), bzw. dem Dublettsignal der Methylgruppe H^5 (1.07 ppm) weniger intensive Signale zu erkennen. Diese weniger intensiven Signale sind ebenfalls dem *cis*-Diastereomer zuzuordnen.

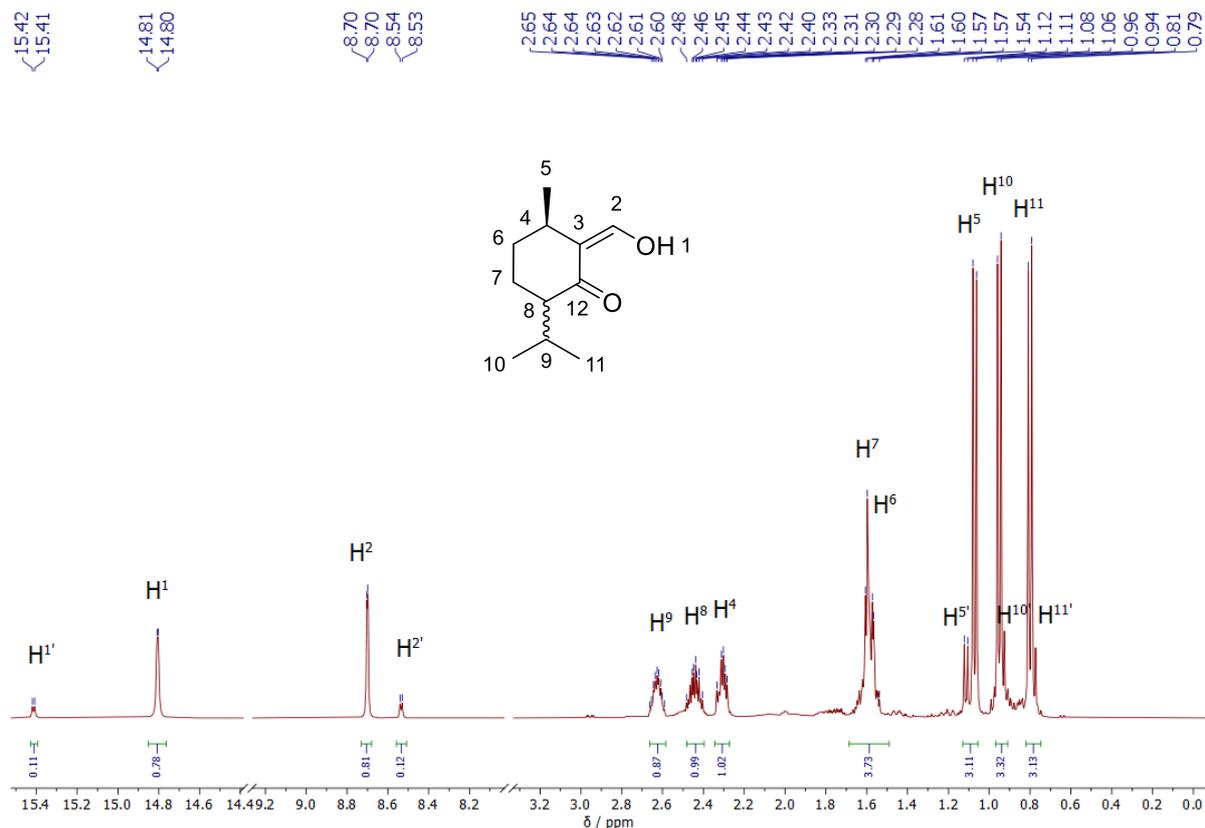


Abb. 48: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von (1*R*,4*S*)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on **4**.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 49) der Verbindung lässt sich das zusätzlich vorhandene Diastereomer durch weitere Signale erkennen. Beispielsweise existiert zum von C^{12} (189.9 ppm) erzeugten Signal ein weiteres zum *trans*-Produkt gehöriges von $\text{C}^{12'}$ (191.7 ppm). Ebenso lassen sich zusätzliche Signale für C^2 (186.8 ppm), C^8 (46.3 ppm) und im Hochfeldbereich zu diesen Signalen erkennen. Da eine Trennung des Diastereomergemisches weder mittels Destillation noch chromatographisch erfolgreich war, wurde es als solches weiter umgesetzt.

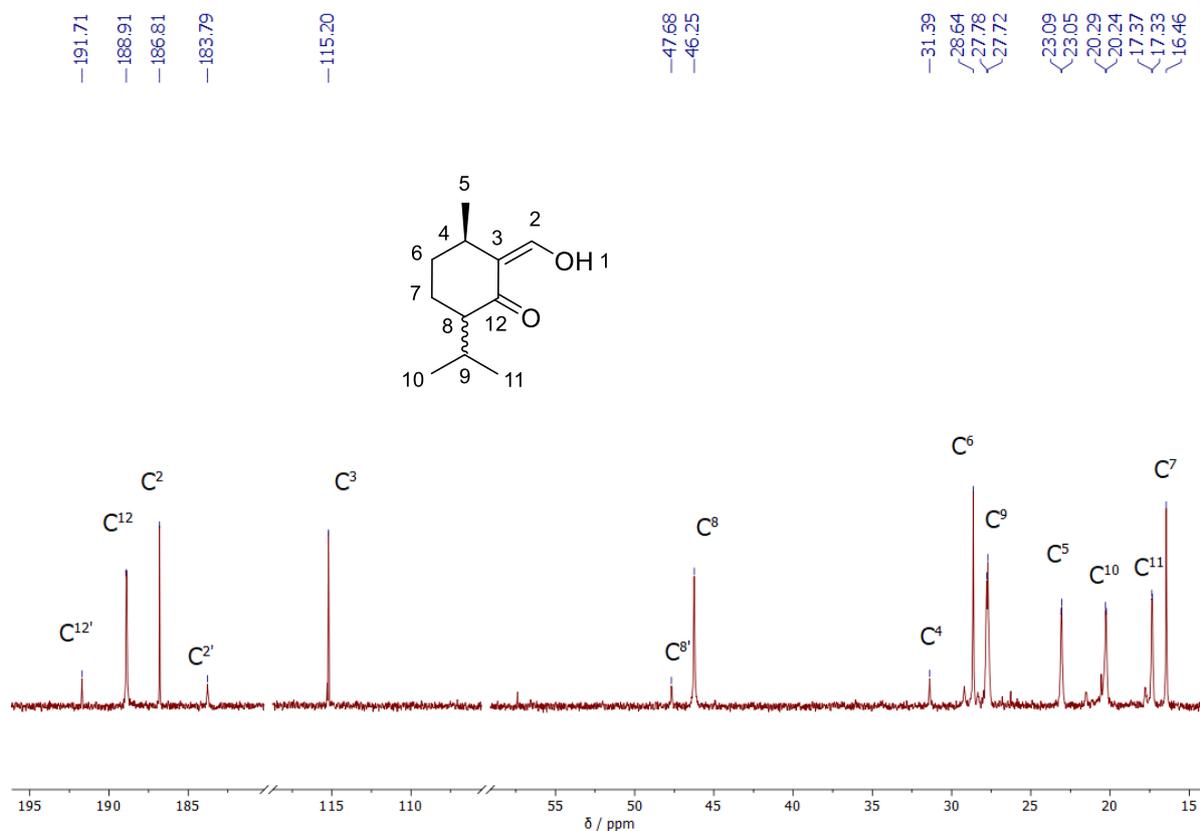


Abb. 49: ^{13}C -NMR-Spektrum (100.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von (1*R*,4*S*)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on **4**.

3.2.5. Synthese von (7*R*/*S*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **5**

Das erhaltene Diastereomerengemisch aus (*cis*- / *trans*)-2-(Hydroxymethylen)-menthon wurde analog zur zuvor beschriebenen Reaktion der campherbasierten Verbindung in Methanol gelöst und mit Hydrazinmonohydrat in einer Kondensationsreaktion nach der literaturbekannten Vorschrift zum Pyrazolderivat gemäß dem in Abb. 50 gezeigten Reaktionsschema umgesetzt.^[78] Nach wässriger Aufarbeitung wurde ein bernsteinfarbenes Öl mit einer Ausbeute von 98 % analysenrein erhalten.

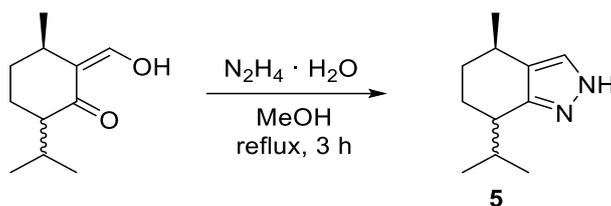


Abb. 50: Reaktionsschema zur Cyclisierung von 2-(Hydroxymethylen)menthon zu (7*R*/*S*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **5**.

Auftretende Abweichungen des Diastereomerenüberschusses in den gezeigten NMR-Spektren zu der zuvor gezeigten Hydroxymethylenverbindung (vgl. Abb. 48) sind auf unterschiedliche Chargen an Ausgangsverbindung zurückzuführen, die im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Eine erneute Epimerisierung wurde hingegen nicht beobachtet. Die so erhaltene cyclisierte Verbindung stellte lediglich ein Rohprodukt dar, dessen Diastereomere es nachfolgend zu trennen galt. Deshalb soll an dieser Stelle nur kurz auf die NMR-Spektrum eingegangen werden.

Das in Abb. 51 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum weist im Tieffeld bei einer chemischen Verschiebung von 10.39 ppm ein stark verbreitertes Singulettssignal auf, welches dem am Pyrazol-*N*-atom gebundenen Proton H¹ zuzuordnen ist. H² (7.34 ppm) ist nun im Vergleich zur Hydroxymethylenverbindung um etwa 1.20 ppm stärker abgeschirmt. Im Hochfeld bei 0.79 ppm lassen sich deutlich die durch das *trans*-Isomer (H^{10'}) erzeugten Dublettsignale von den wesentlich intensiveren Signalen des Hauptproduktes in *cis*-Konfiguration (0.85 ppm) unterscheiden. Die Einordnung in *cis*- bzw. *trans*-konfigurierte Verbindung erfolgte in Übereinstimmung mit literaturbekannten Daten.^[78,99] Auch im ¹³C-NMR-Spektrum waren die auf das *trans*-konfigurierte Diastereomer zurückzuführenden zusätzlichen Signale erkennbar, die stets weniger intensiv waren, als jene des *cis*-Produktes.

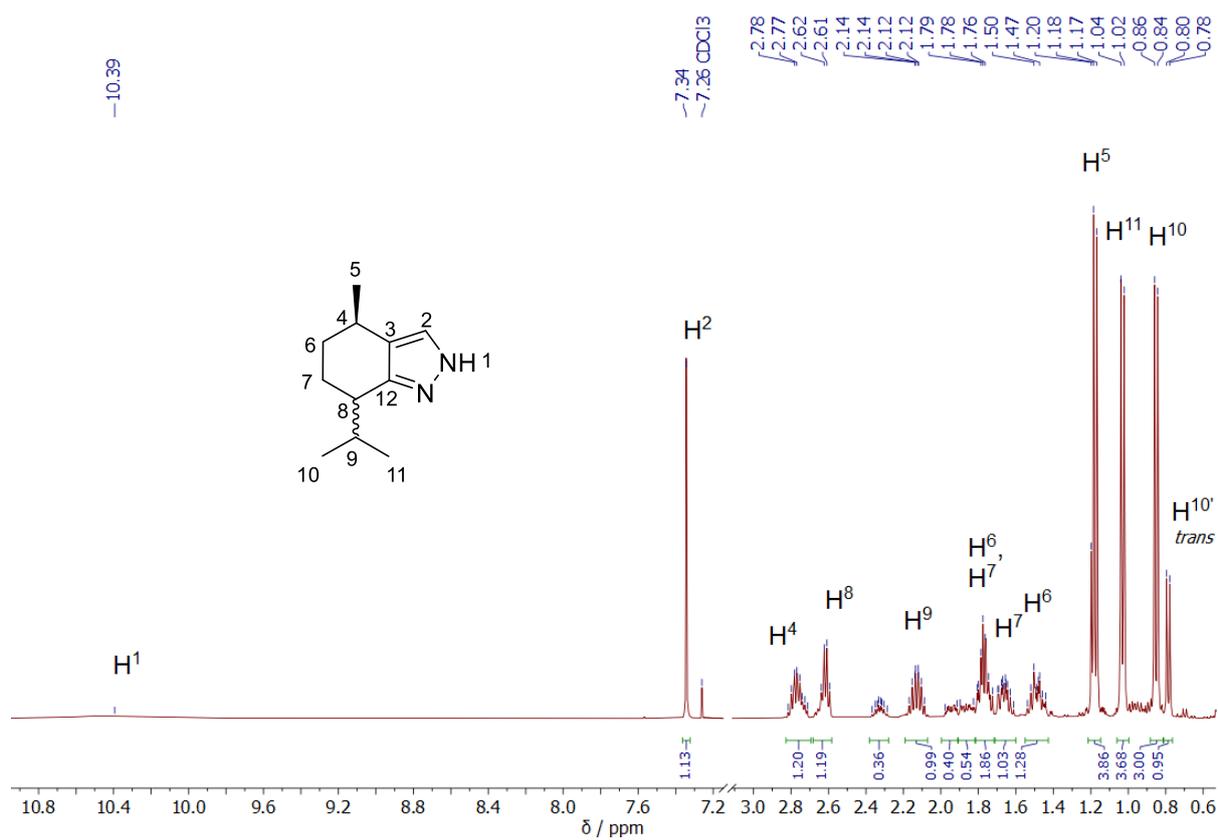


Abb. 51: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) von (7*R*/*S*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **5**.

3.2.6. Trennung der Diastereomergemische

Die aus Kapitel 3.2.5 erhaltenen Diastereomergemische aus *cis*- / *trans*-Menthopyrazol galt es vor der Umsetzung zum späteren enantiomerenreinen Liganden aufzutrennen. LeCloux *et al.* schlugen hierzu vor, das erhaltene Menthopyrazolgemisch mit konzentrierter Salz-, bzw. Schwefelsäure zu Hydrochlorid- bzw. Hydrogensulfatsalzen umzusetzen (s. Abb. 52).^[78,79] Diese sollten mittels fraktionierter Kristallisation getrennt werden, was zu einem Diastereomenüberschuss des *cis*-Isomers von 97 % bei einer Ausbeute von 32 % führen sollte.^[78] Bei der im Rahmen der vorliegenden Arbeit angestrebten Reproduktion dieser Vorschrift wurde lediglich eine Ausbeute von 13 % bei einem Diastereomenüberschuss von 94 % (*cis*) nach fünfmaliger fraktionierter Kristallisation jeweils über mehrere Wochen erzielt.

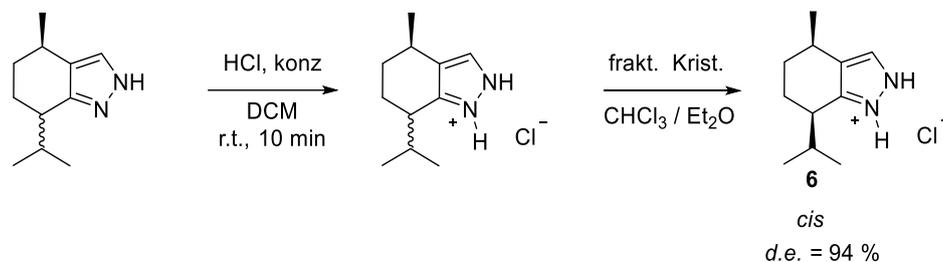


Abb. 52: Reaktionsschema zur Darstellung und Trennung von *cis*-Menthopyrazol Hydrochlorid **6**.

Auf Grund des hohen Ausbeuteverlustes sollte die Diastereomerentrennung auf andere Weise erfolgen. Anfängliche Versuche der chromatographischen oder destillativen Auftrennung waren nicht erfolgreich. Das Pyrazolstickstoffatom in 1-Position bietet die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung. Hieran lassen sich, wie im Reaktionsschema (Abb. 53) gezeigt, sterisch anspruchsvollere Substituenten einführen, welche eine Diastereomerentrennung erleichtern. Dafür wurde nach literaturbekannter Vorschrift zunächst eine Acetylierung mit Acetylchlorid durchgeführt.^[100] Hierbei wurden Triethylamin als Base und Diethylether als Lösungsmittel verwendet. Ausfallendes Triethylammoniumchlorid konnte nach Umsetzung filtriert und das Rohprodukt wässrig aufgearbeitet werden. Die vorgeschlagene chromatographische Separation verlief nicht ausreichend selektiv und erbrachte hierbei lediglich einen Diastereomenüberschuss von 82 %, bei einer Gesamtausbeute von 71 %. Eine analog durchgeführte Reaktion mit Benzoylchlorid als Reagenz war chromatographisch nicht separierbar und eine Umkristallisation auf Grund der bei Raumtemperatur flüssigen Substanz nicht erfolgreich.

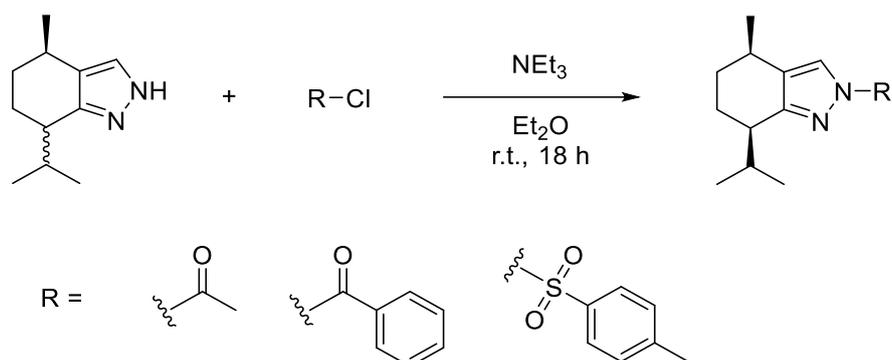


Abb. 53: Reaktionsschema zur Substitution am Pyrazolstickstoffatom zur Diastereomerentrennung unter Verwendung verschiedener Schutzgruppen.

Als weiteres Reagenz kam *para*-Toluolsulfonsäurechlorid zum Einsatz, welches sterisch noch anspruchsvoller als die vorausgegangenen ist. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von *para*-Toluolsulfonsäurechlorid war der Erhalt des Produktes in Form eines Feststoffs. Das Reaktionsschema hierzu ist in Abb. 54 gezeigt.

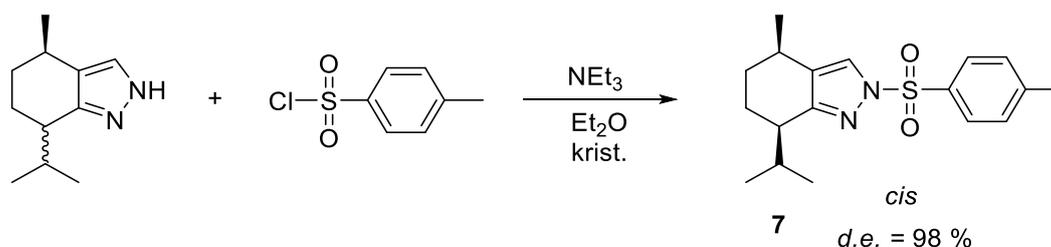


Abb. 54: Reaktionsschema zur *N*-Tosylierung von Menthylopyrazol zur Diastereomerentrennung.

Nach zu vorausgegangenen Synthesen analog erfolgter wässriger Aufarbeitung nach Filtration des ausgefallenen Triethylammoniumchlorids, wurde das gelbliche feste Rohprodukt aus einer Mischung von Diethylether und Petrolether heiß umkristallisiert. Hierdurch wurde das *cis*-konfigurierte Produkt (*7R*)-Isopropyl-(*4R*)-methyl-2-tosyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol mit einem Diastereomerenüberschuss von 98 % bei einer Ausbeute von 66 % als farbloser Feststoff analysenrein erhalten. Dem Prinzip der *Grünen Chemie* konnte hierbei nur bedingt Sorge getragen werden, da das *trans*-Diastereomer wegen seiner besseren Löslichkeit nicht analysenrein isolierbar war und verworfen werden musste. Die erneute Umkristallisation der Mutterlauge zur Erhöhung der Ausbeute des *cis*-Produktes führte stets zu deutlich geringeren Diastereomerenüberschüssen des *cis*-Produktes, aber keinem ausreichend hohen *d.e.* des *trans*-Isomers. Insofern wäre diesbezüglich die gezielte Isolierung des *trans*-Produktes interessant, um die Eigenschaften der damit zukünftig dargestellten Übergangsmetallkomplexe zu untersuchen. Jedoch wurde in der Literatur stets nur das *cis*-Isomer verwendet und wurde näher beschrieben.^[77,78]

Mechanistisch verläuft die Reaktion als nukleophile Substitution (s. Abb. 55). Hierbei erfolgt der nukleophile Angriff durch das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms in 1-Position am Schwefelatom. Letzteres ist durch die zwei gebundenen Sauerstoffatome stark partial positiv polarisiert. Durch Eliminierung von HCl, was durch die zugegebene Base Triethylamin abgefangen wird, entsteht schließlich das Tosylat.

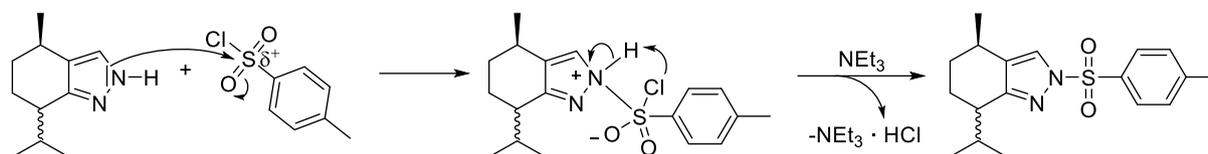


Abb. 55: Reaktionsmechanismus zur Tosylierung von Menthylpyrazol.

Gegenüber der eingangs durchgeführten Reaktionen durch Umsetzung zu Hydrochlorid, bzw. Hydrogensulfat-Salzen, respektive der späteren Substitutionen mit Acetyl- bzw. Benzylchlorid stellt die Tosylierung eine deutliche Verbesserung hinsichtlich der erzielten Ausbeute und dem letztlich erreichten Diastereomerenüberschuss dar. Obgleich die Atomökonomie nach Entfernung der Schutzgruppe im nächsten Schritt bei Verwendung des Tosylates im Vergleich zu den übrigen Substituenten am geringsten sein wird, erzielte diese Reaktion pragmatisch durch einmalige Umkristallisation die höchsten Ausbeuten und die erfolgreichste Diastereomerenentrennung. Tabelle 2 stellt die erzielten Ausbeuten des *cis*-Produktes und Diastereomerenüberschüsse unter Verwendung der jeweiligen Reagenzien gegenüber.

Tab. 2: Vergleich erzielter Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse unter Verwendung verschiedener Reagenzien / Substituenten.

Reagenz	Ausbeute / %	d.e. / %
HCl	13	97
H ₂ SO ₄	14	94
Acetylchlorid	71*	82
Benzylchlorid	77*	0
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	66	98

* Gesamtausbeute *cis*- & *trans*-Produkt mangels ausreichender Separierbarkeit.

Das nachfolgende $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 56) zeigt hierbei deutlich die erfolgreiche Tosylierung durch das charakteristische Singulettsignal der Methylgruppe H^1 (2.39 ppm) sowie der Dublettsignale des aromatischen Sechsrings H^3 (7.27 ppm) und H^4 (7.83 ppm). Ferner lässt sich im Hochfeld deutlich erkennen, dass die Intensität der vorher durch das *trans*-Epimer erzeugten zusätzlichen Dublettsignale signifikant geringer ist, als bei der Diastereomerenmischung des eingesetzten Eduktes. Dies zeigte sich auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum, welches zusammen mit den 2D-NMR-Spektren der Verbindung im digitalen Anhang zu dieser Arbeit zu finden ist.

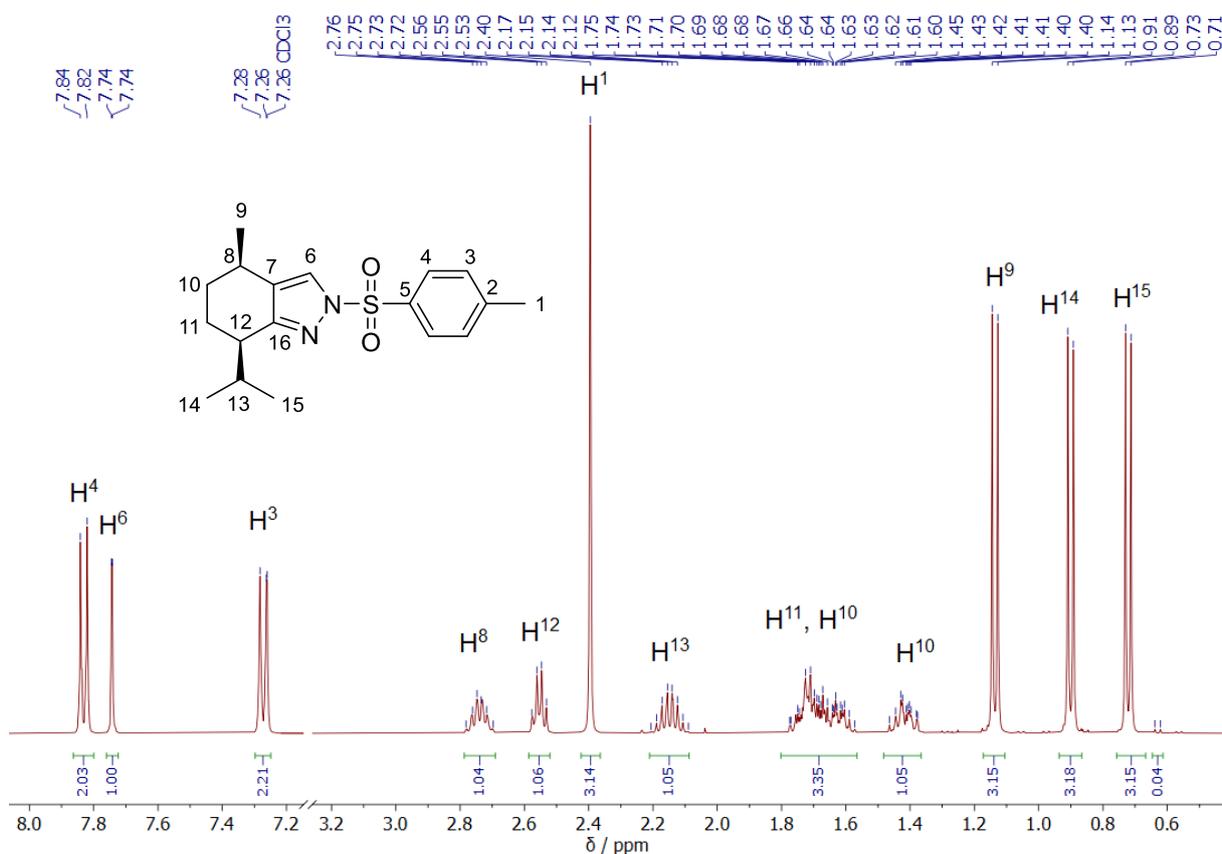


Abb. 56: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von Synthese von (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-2-tosyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **7**.

3.2.7. Synthese von (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **8**

Die zuvor mittels Substitution eingeführte Tosylgruppe wurde zur späteren Umsetzung zum finalen Liganden wieder entfernt. Hierzu wurde der Feststoff in einer Mischung aus Methanol / Wasser aufgenommen und Natriumhydroxid zugegeben. Nach Refluxieren der Reaktionsmischung für drei Stunden und anschließender wässriger Aufarbeitung wird das Produkt als klares farbloses Öl in einer Ausbeute von 94 % analysenrein erhalten. Das Reaktionsschema zu dieser Umsetzung ist in Abb. 57 gezeigt. Die spektroskopischen Daten von Verbindung **8** sind im digitalen Anhang zu finden. Sie deckten sich im Wesentlichen mit den in Kapitel 3.2.5 aufgeführten NMR-Spektren, jedoch mit einem signifikant höheren Diastereomerenüberschuss in Höhe von 98 %.

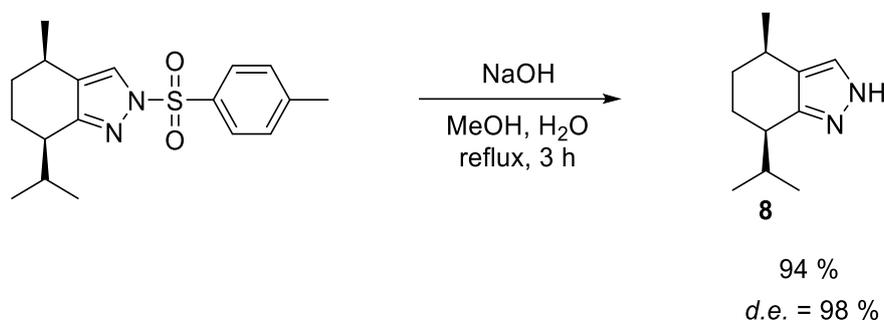


Abb. 57: Reaktionsschema zur Entschützung und Erhalt von *cis*-Menthopyrazol **8**.

3.2.8. Synthese des Menthon basierten Liganden Bpp-men **9**

Durch die vorausgegangene Trennung der beiden Epimere wurde (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol mit einem Diastereomerenüberschuss von 98 % erhalten. Für die Synthese des hieraus abgeleiteten Bispyrazolylpyridinliganden und der Verbindung selbst existiert bisher nur eine literaturbekannte Vorschrift.^[77] Christenson *et al.* erzielten unter Verwendung von 2,6-Dibrompyridin und Kalium in Diglyme lediglich eine Ausbeute von 30 %.^[77] Aus den Erfahrungen der in Kapitel 3.2.3 erläuterten Synthese des campherbasierten Liganden sollte die Darstellung des Menthon basierten Liganden nun wieder mit Natriumhydrid als Base und Cäsiumfluorid als Hilfsreagenz in Tetrahydrofuran erfolgen (s. Abb. 58). Nach analog durchgeführter Aufarbeitung durch Filtration und Umkristallisation aus Ethylacetat wurde die Zielverbindung als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 62 % analysenrein erhalten.

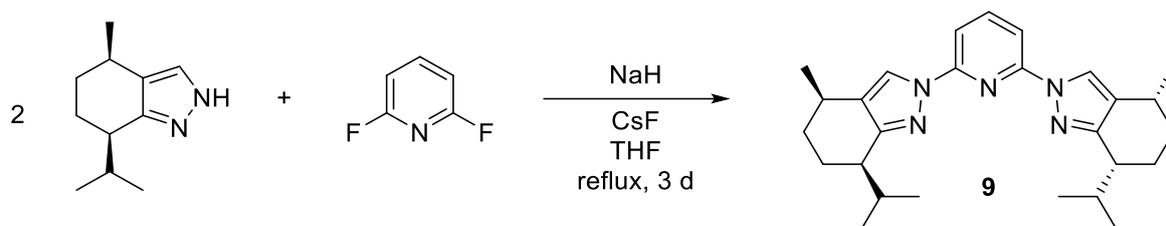


Abb. 58: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-men **9**.

Gegenüber der literaturbekannten Synthesemethode konnte somit eine Verdoppelung der Ausbeute unter deutlich milderen Reaktionsbedingungen erreicht werden. Das vollständige Reaktionsschema (Abb. 59) zur Synthese des Liganden Bpp-men aus *L*-Menthon lässt sich schließlich wie folgt darstellen:

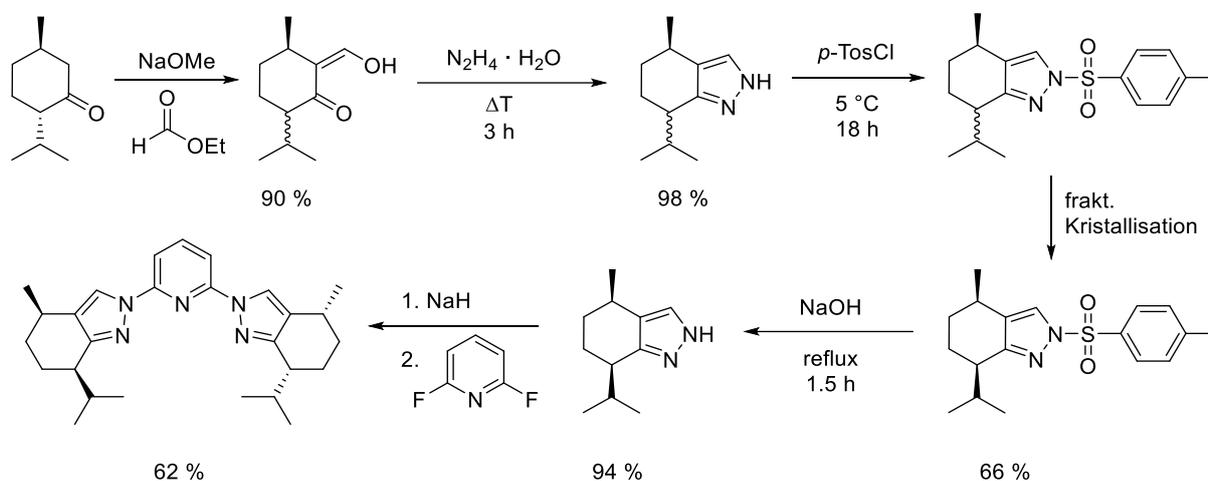


Abb. 59: Reaktionsübersicht zur Darstellung des Liganden Bpp-men **9** aus *L*-Menthon.

Die Gesamtausbeute betrug demnach für den kompletten Syntheseweg lediglich 34 %, wobei die wesentlichen Ausbeuteverluste auf die durch die Epimerisierung notwendige Abtrennung des *trans*-Diastereomers mit einem Anteil von etwa 25 % zurückzuführen waren. Ferner entstand im letzten Schritt anteilig auch die nur einseitig durch Menthylopyrazol substituierte Verbindung, welche jedoch nicht zielgerichtet isoliert wurde.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ist in Abb. 60 dargestellt. Demnach war die Synthese erfolgreich. Im Tieffeld lassen sich die Signale der aromatisch gebundenen Protonen des Pyridinrings erkennen. Jene in 4-Position (H^{14}) erzeugen ein Dublett-von-Dublett-Signal (7.80 ppm), während H^{13} (7.70 ppm) ein Dublettsignal generiert. Das am Pyrazolring gebundene Proton H^{11} (8.27 ppm) weist nun eine um 0.92 ppm höhere chemische Verschiebung auf. Im Hochfeldbereich (0.85 ppm–1.19 ppm) sind die Dublettsignale der Methyl- bzw. Isopropylgruppen erkennbar. Auch ist zu erkennen, dass durch die vorangegangene Diastereomerentrennung keine weiteren Stereoisomere des Liganden vorhanden sind.

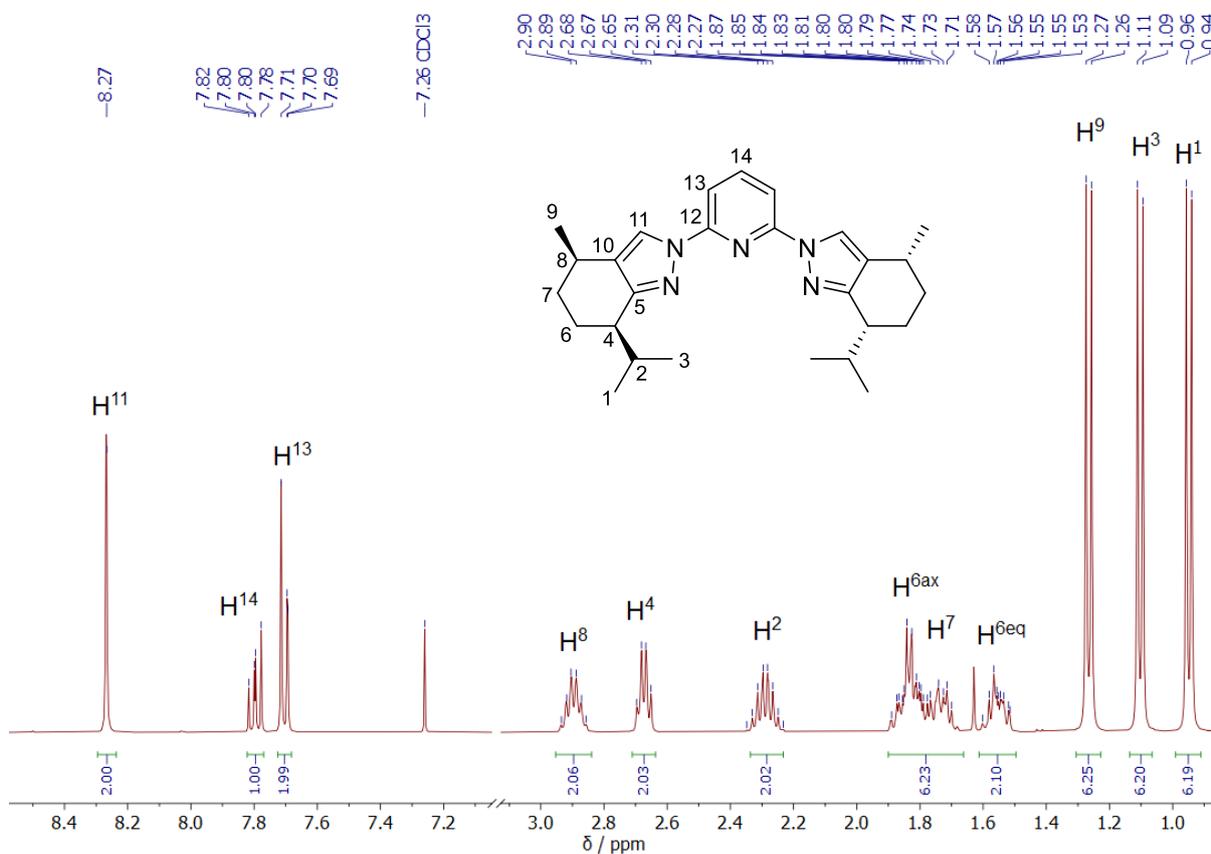


Abb. 60: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-men **9**.

Durch Extrapolation des ^{15}N -Kanals aus ^{15}N -HMBC-NMR-Spektren wurde das nachfolgende Spektrum (Abb. 61) erhalten, welches zwei Signale zeigt. Diese sind den am Pyridinring (-137.0 ppm , N^{a}) bzw. am Pyrazolring (-162.8 ppm , N^{b}) gebundenen Heteroatomen zuzuordnen. Hierbei liegt die höchste Elektronendichte am Pyrazolstickstoffatom N^{b} vor, welches das am weitesten ins Tieffeld verschobene Signal erzeugt. Ein von N^{c} erzeugtes Signal ist im ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum nicht feststellbar.

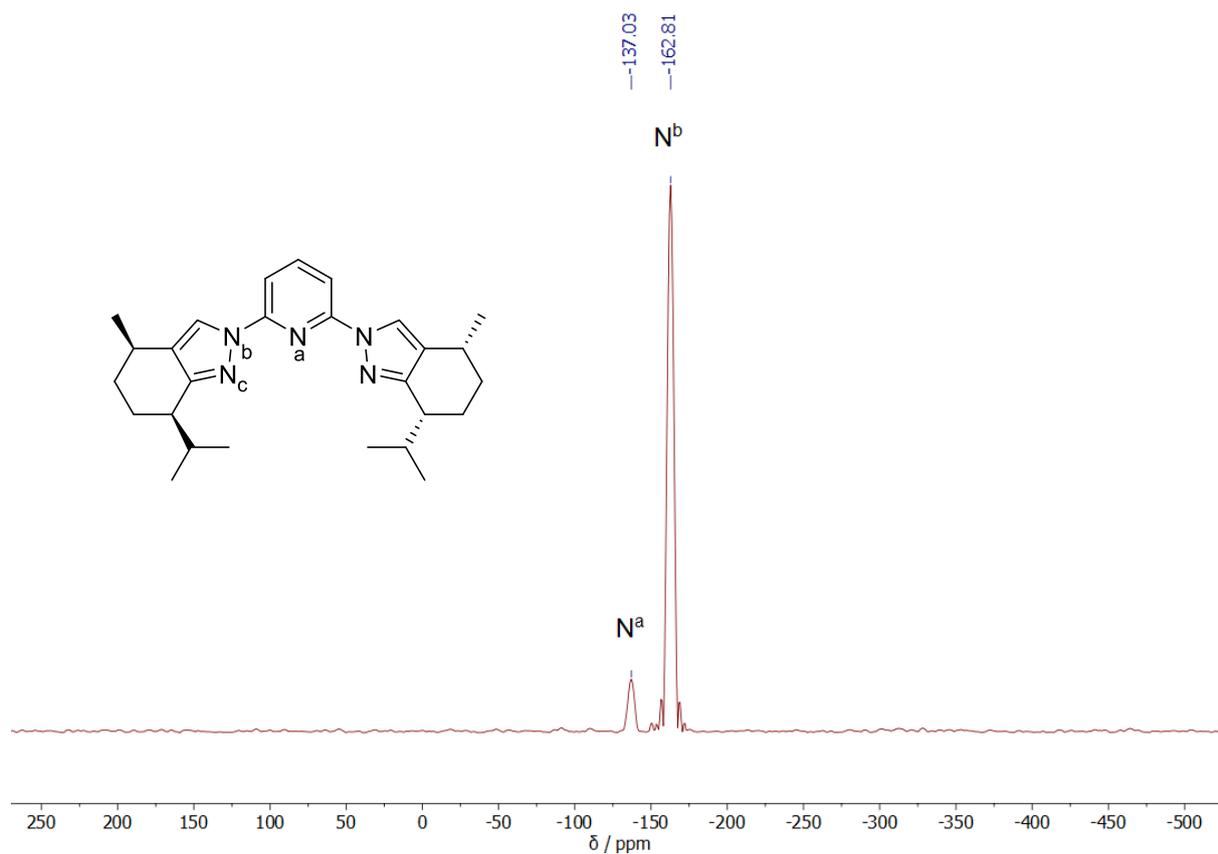


Abb. 61: ^{15}N -NMR-Spektrum (376.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-men 9.

Weiterhin konnte der Ligand mittels Kristallstrukturanalyse untersucht werden. Hierzu wurde die Verbindung in Aceton aufgenommen und durch langsames Eindiffundieren von Diethylether bei 4 °C wurden röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten. Aus der in Abb. 62 dargestellten Kristallstruktur des Liganden Bpp-men geht deutlich die Konstitution der Pyrazolringe zum Pyridinring hervor. Die freien Elektronenpaare der elektronegativen Stickstoffatome dieser Ringe führen zu einer elektronischen Repulsion, was deren Orientierung nach außen bewirkt. Zudem ist ersichtlich, dass die Isopropylgruppen sehr sperrig sind und deshalb eine sterische günstigere Konformation durch ebendiese Konstitution der Pyrazolringe eingegangen wird. Aus Abb. 62 ist ebenfalls ersichtlich, dass durch den sterischen Anspruch dieser Substituenten die Zugänglichkeit der Stickstoffatome im Pyrazolring für Metallzentren eingeschränkt und eine potentielle Koordination an diese erschwert wird. Die Rotation um die $N_{\text{Pyrazol}}-N_{\text{Pyridin}}$ -Achse wird später bei den Komplexbildungsexperimenten von Bedeutung sein und sei hier deshalb nur kurz erwähnt. Diese Orientierung wird zusätzlich durch Wechselwirkungen der in 2-Position der Pyrazolringe befindlichen Stickstoffatome mit den *meta*-ständigen Wasserstoffatomen am Pyridinring begünstigt. Diese Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen hindert hierbei zusätzlich zu den elektronischen und sterischen Gründen die Rotation um die Pyridin-Pyrazol-Bindung.^[101] Ferner lässt sich deutlich die *cis*-Konfiguration von Methyl- und Isopropylgruppe erkennen.

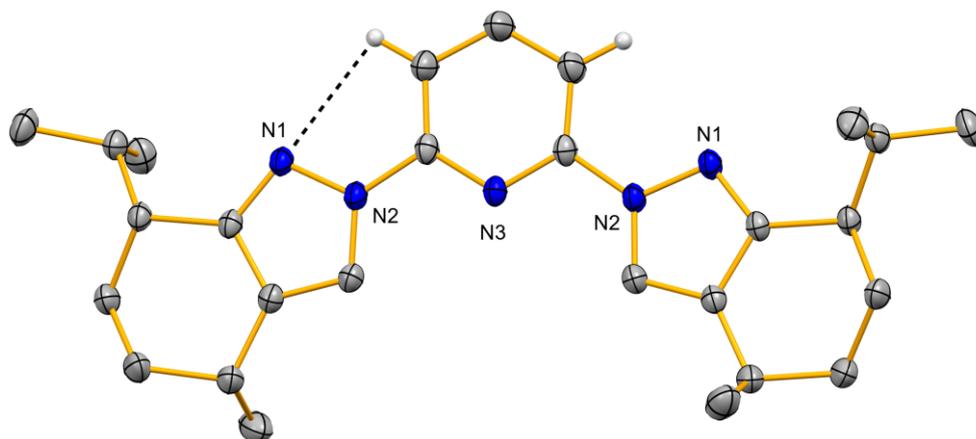


Abb. 62: Struktur von Bpp-men **9** im Festkörper und *N-H*-Wechselwirkung.

3.2.9. Synthese von (S)-2-(Hydroxymethylen)carvon **10**

Wegen der bei Menthon im Verlauf der Formylierung aufgetretenen Epimerisierung der Isopropylgruppe und der damit notwendig gewordenen Diastereomerentrennung wurde nach alternativen chiralen Ausgangsverbindungen gesucht, die eine Modifizierung für den späteren Einsatz als Bispyrazolylpyridinliganden ermöglichen sollten.

(R)-(-)-Carvon bot hierbei den Vorteil nur einer möglichen α -Position zur Ketogruppe für die Deprotonierung. Dadurch ließe sich eine Epimerisierung umgehen. Ferner weist das Molekül eine zu L-Menthon gegensätzliche Geometrie der Methyl- bzw. Isopropylengruppe auf. Letztere ist auf Grund der Doppelbindung besonders interessant, da diese für mögliche π -Wechselwirkungen erreichbar wäre. Die Formylierung erfolgte in Anlehnung an die Vorschrift von B. J. M. Jansen *et al.* analog zu den vorausgegangenen Reaktionen nach dem in Abb. 63 gezeigten Reaktionsschema.^[102] Hierzu wurde (R)-(-)-Carvon in Tetrahydrofuran gelöst und mit Natriumhydrid deprotoniert. Nach Zugabe von Ameisensäureethylester und einer Reaktionsdauer von drei Tagen wurde das Rohprodukt nach wässrig saurer Aufarbeitung isoliert. Durch Vakuumdestillation wurde (S)-2-(Hydroxymethylen)carvon als gelbes Öl mit einer Ausbeute von 54 % analysenrein erhalten. Durch die der Ketogruppe benachbarte Doppelbindung war hier keine Deprotonierung möglich, wodurch kein weiteres Stereoisomer erhalten wurde. Die spektroskopischen Daten hierzu sind im digitalen Anhang aufgeführt.

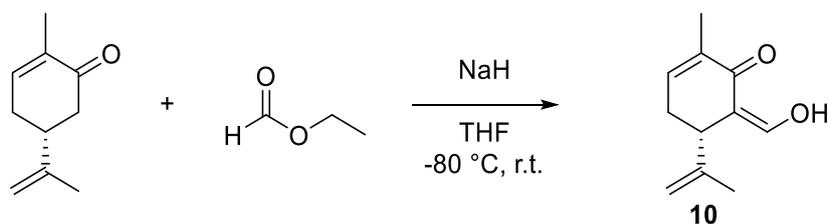


Abb. 63: Reaktionsschema zur Darstellung von (S)-2-(Hydroxymethylen)carvon **10**.

3.2.10. Synthese von (*S*)-7-Methyl-4-(propen-2-yl)-2*H*-pyrazol **11**

Das zuvor erhaltene (*S*)-2-(Hydroxymethylen)carvon wurde in Methanol gelöst und durch Zugabe von Hydrazin-Hydrat cyclisiert (s. Abb. 64). Hierbei wurde (*S*)-Carvopyrazol nach wässriger Aufarbeitung als zähes gelbes Öl mit einer Ausbeute von 90 % erhalten. Die spektroskopischen Daten zu dieser Verbindung sind im Anhang beigefügt.

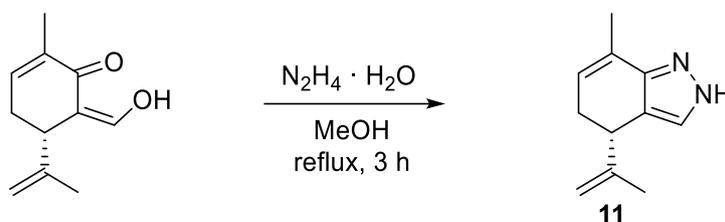


Abb. 64: Reaktionsschema zur Darstellung von (*S*)-7-Methyl-4-(propen-2-yl)-2*H*-pyrazol **11**.

3.2.11. Synthese des Liganden Bpp-car **12**

Die Synthese des Carvon basierten Liganden erfolgte wiederum analog zu Bpp-cam **3** und Bpp-men **9** durch Deprotonierung der *N-H*-Funktion des Pyrazols mittels Natriumhydrid in Tetrahydrofuran. Die anschließende Zugabe von 2,6-Difluorpyridin unter Verwendung von Cäsiumfluorid als Hilfsreagenz führte unter nukleophiler aromatischer Substitution nach dreitägiger Reaktionsdauer zum Liganden Bpp-car (vgl. Abb. 65). Dieser wurde nach Aufarbeitung durch Filtration und Umkristallisation mit einer Ausbeute von 25 % als farbloser Feststoff analysenrein isoliert.

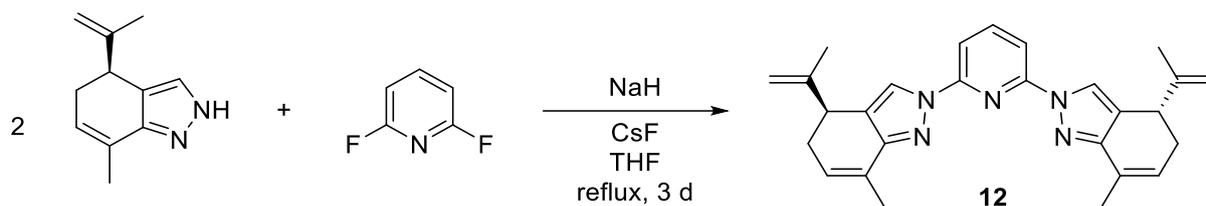


Abb. 65: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-car **12**.

Abb. 66 zeigt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden Bpp-car **12**. Wie bei den zuvor gezeigten $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Liganden Bpp-cam **3** und Bpp-men **9** sind die Signale der an die aromatischen Sechsringe gebundenen Protonen H^{11} (8.17 ppm), H^{15} (7.82 ppm) und H^{14} (7.74 ppm) am weitesten ins Tieffeld verschoben. Die olefinisch gebundenen Protonen H^8 und H^9 sind chemisch nicht äquivalent und erzeugen zwei voneinander unabhängige Singulettssignale bei einer chemischen Verschiebung von 4.91 ppm und 4.88 ppm. Die Protonen der Methylgruppen H^1 und H^7 erzeugen die intensivsten Signale in Form von Singulettss, welche die geringste chemische Verschiebung aufweisen. Die Zuordnung wird durch zweidimensionale NMR-Spektren untermauert, welche zusammen mit dem $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum im Anhang aufgeführt sind.

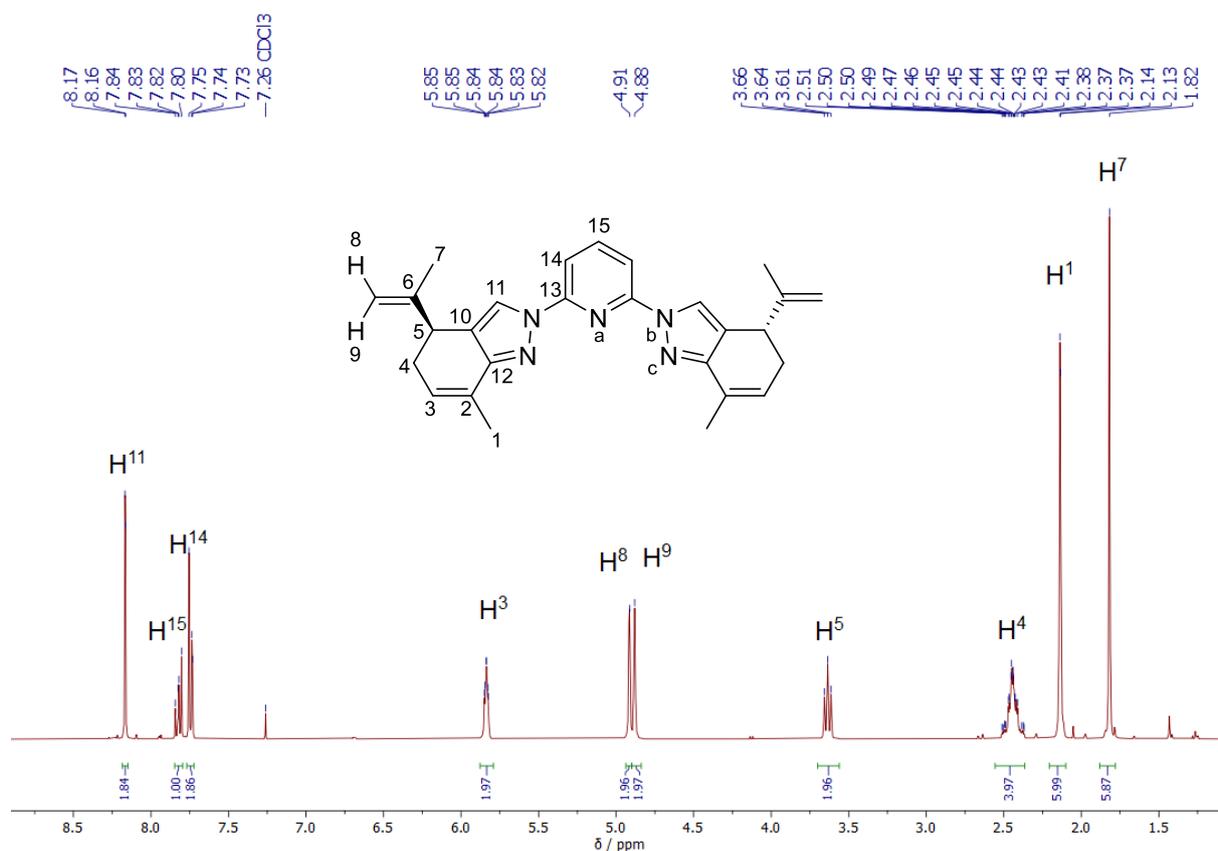


Abb. 66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-car **12**.

Durch Extrapolation des ^{15}N -Kanals des $^{15}\text{N-HMBC-NMR}$ -Spektrums wurden zwei Signale detektiert (s. digitaler Anhang). Das intensivere Signal mit einer chemischen Verschiebung von -162.3 ppm war dem Pyrazolstickstoffatom N^b zuzuordnen, welches mit dem benachbarten Proton H^{11} koppelte. Das Pyridinstickstoffatom N^a erzeugte ein schwaches Signal bei einer chemischen Verschiebung von -137.5 ppm. Für N^c wurde kein Signal detektiert.

3.2.12. Synthese von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin **13**

Im Gegensatz zu den zuvor dargestellten Verbindungen weist der aus dieser Vorstufe synthetisierte Bispyrazolpyridinligand keinerlei Symmetrie auf. Durch die Arbeiten von L. Taghizadeh Ghoochany und P. Weingart ist bekannt, dass die Koordination von Ruthenium(II)vorstufen von Bispyrazolpyridinliganden die Möglichkeit einer Vorkoordination, z.B. eine Allylseitenkette benötigen, welche das Metallzentrum mittels π -Wechselwirkung in die eigentliche Bindungstasche des Chelatliganden führt.^[73,74,84]

Entsprechend sollte die Einführung eines Allylsubstituenten diese Vorkoordination bei der späteren Komplexierung einer geeigneten Ruthenium(II)vorstufe ermöglichen. Hierzu war eine möglichst direkte Nähe eines geeigneten Substituenten mit π -System zum später koordinierenden Pyrazolstickstoffatom notwendig. In Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften wurde daher Acetylaceton in Tetrahydrofuran unter Einsatz von Natriumhydrid und Allylbromid unter Erzielung einer Ausbeute von 73 % zu einem farblosen klaren Öl nach dem in Abb. 67 gezeigten Reaktionsschema umgesetzt.^[103,104]

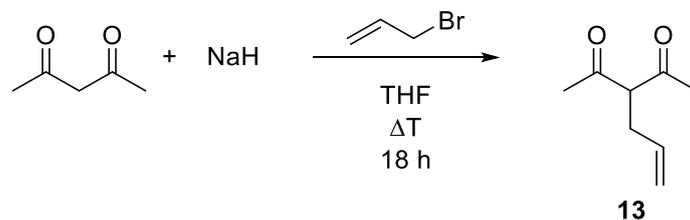


Abb. 67: Reaktionsschema zur Darstellung von 3-Allylpentan-2,4-dion **13**.

Bei 3-Allylpentan-2,4-dion konnte eine Keto-Enol-Tautomerie (s. Abb. 68) beobachtet werden, die sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (s. Abb. 69) und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (s. digitaler Anhang) durch einen zusätzlichen Signalsatz für das entsprechende Tautomer zeigte.

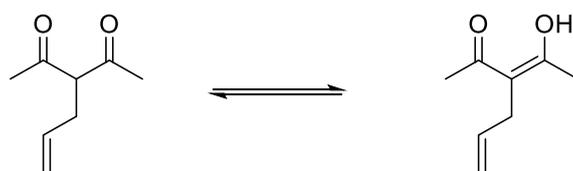


Abb. 68: Keto-Enol-Tautomerie von 3-Allylpentan-2,4-dion **13**.

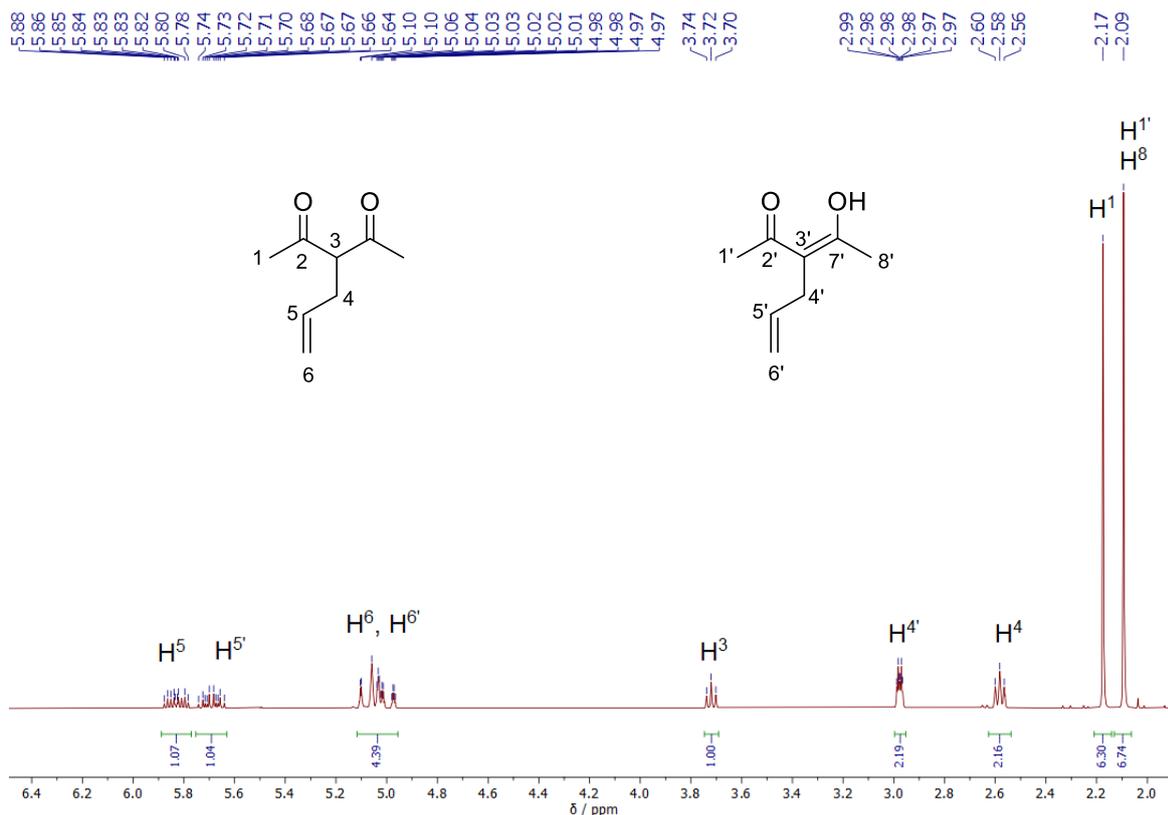


Abb. 69: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von **13**.

Das erhaltene Diketon wurde anschließend mit Hydrazinhydrat zum Pyrazolderivat in Form eines klaren farblosen Öls mit einer Ausbeute von 78 % nach dem in Abb. 70 gezeigten Reaktionsschema umgesetzt. Die spektroskopischen Daten zur analysenrein erhaltenen cyclisierten Verbindung sind im Anhang beigefügt.

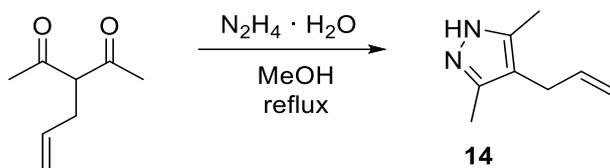


Abb. 70: Reaktionsschema zur Darstellung von 4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol **14**.

Die nachfolgend durchgeführte Deprotonierung eines Äquivalentes des 4-Allyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazols und stöchiometrischer halbäquivalenter Umsetzung mit 2,6-Fluorpyridin in Tetrahydrofuran resultierte in der Synthese von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin **15** (s. Abb. 71). Bei dieser Substitutionsreaktion wurde kein Cäsiumfluorid als Hilfsreagenz zugegeben, um eine zweifache Substitution zu verhindern. Nach Refluxieren der Reaktionsmischung über Nacht wurde die entstandene Suspension filtriert und säulenchromatographisch aufgereinigt, wodurch die Zielverbindung in einer Ausbeute von 52 % als klares farbloses Öl analysenrein erhalten wurde.

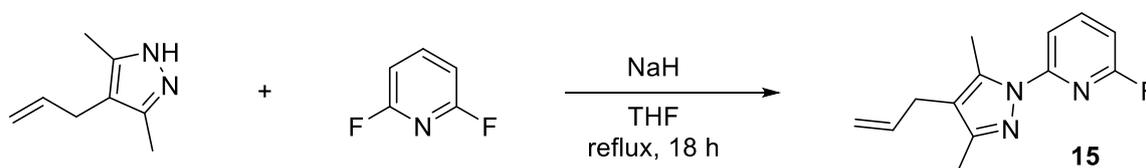


Abb. 71: Reaktionsschema zur Darstellung von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin **15**.

Durch die Implementierung des Allylarmes soll, nach Umsetzung mit einer aus den vorausgegangenen Kapiteln dargestellten chiralen Einheit, die Synthese von Rutheniumkomplexen, ausgehend von geeigneten Ruthenium(II)-Vorstufen, ermöglicht werden. Der verbliebene Fluorsubstituent am Pyridinring kann hierbei, z.B. durch Campherylpyrazol substituiert werden, wodurch ein unsymmetrischer (C_1) chiraler funktionalisierter Bispyrazolpyridinligand zur Verfügung steht.

Das in Abb. 72 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin. Auf Grund der fehlenden Symmetrie der Ligandenvorstufe spalten die Signale der am Pyridinring gebundenen Protonen H^{10} (7.73 ppm) und H^{12} (6.22 ppm) in Dublettsignale auf. Die von den Protonen der Methylgruppen erzeugten Singulettensignale bei 2.56 ppm (H^8) und 2.21 ppm (H^1) sind dabei am stärksten ins Hochfeld verschoben. Im $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektrum der Verbindung war bei einer chemischen Verschiebung von -68.55 ppm ein Signal zu erkennen, welches auf den am Pyridinring gebundenen Fluorsubstituenten zurückzuführen war.

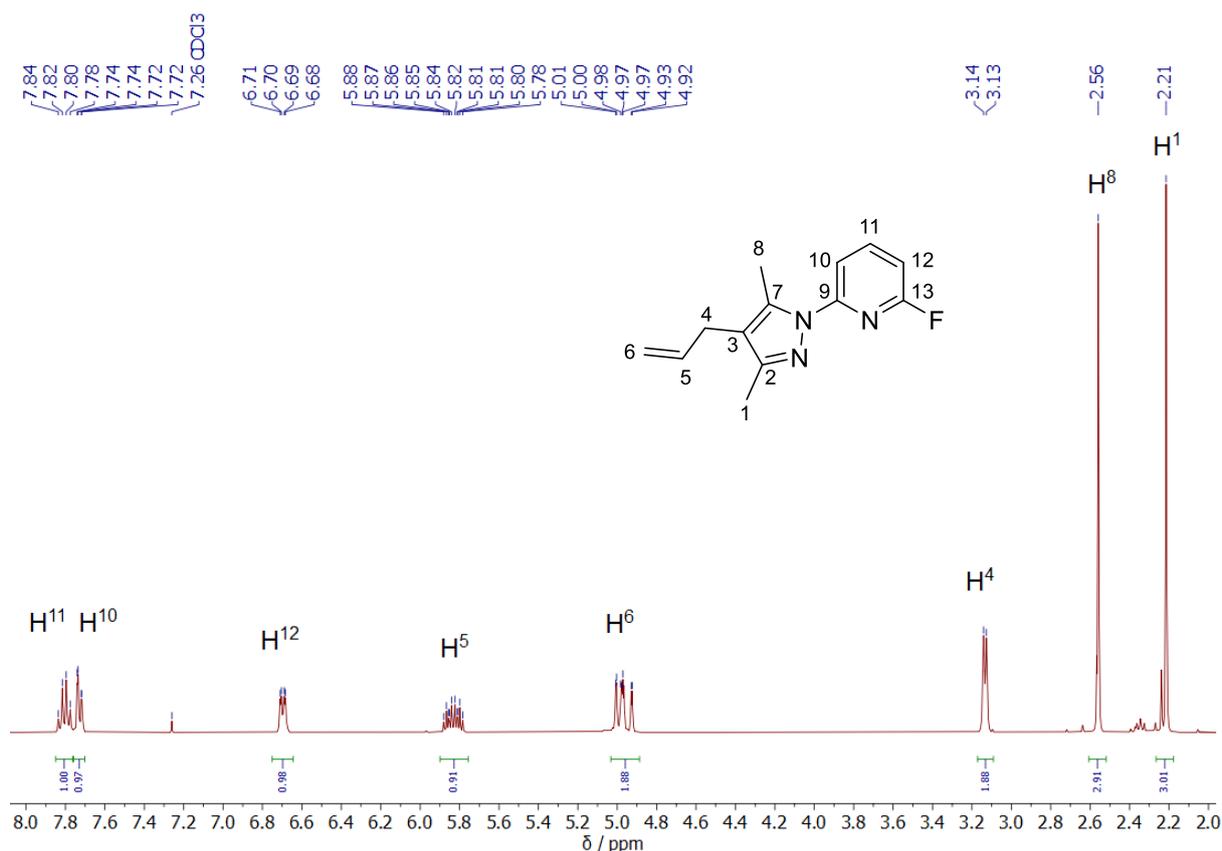


Abb. 72: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin **15**.

3.2.13. Synthese von (4*S*,7*R*)-2-(6-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)pyridin-2-yl)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol **16**

Die im vorausgegangenen Unterkapitel betrachtete Ligandenvorstufe in Form des 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridins stellt die Ausgangssubstanz für die Synthese (s. Abb. 73) des chiral durch Campher funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam-al **16** dar. Hierzu wurde zunächst Campherylpyrazol mit Natriumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert. Anschließend wurde eine Lösung von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin in Tetrahydrofuran zugetropft, wobei Cäsiumfluorid wieder als Hilfsreagenz zum gebildeten Natriumpyrazolid zugesetzt wurde. Nach Refluxieren der Reaktionsmischung über Nacht wurde die Suspension filtriert und das Rohprodukt aus einer Mischung von Cyclohexan / Ethylacetat umkristallisiert, was zur Zielverbindung führte. Diese wurde als farbloser Feststoff analysenrein mit einer Ausbeute von 66 % erhalten.

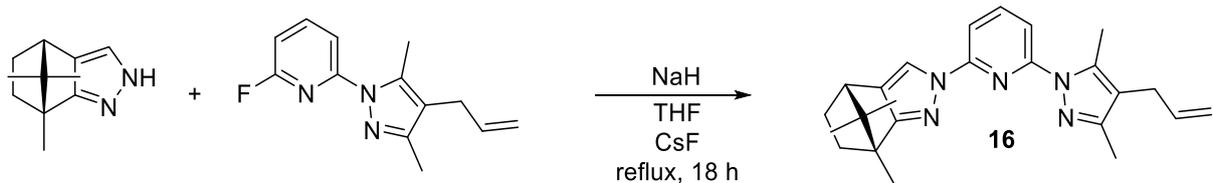


Abb. 73: Reaktionsschema zur Darstellung des Liganden Bpp-cam-al **16**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **16** (Abb. 74) sind alle zu erwartenden Signale zu erkennen. Am stärksten ins Tieffeld verschoben sind die aromatisch gebundenen Wasserstoffatome am Pyrazolring des Campherylsubstituenten H^{11} (7.98 ppm) und am Pyridinring H^{13} (7.68 ppm) H^{15} (7.60 ppm) und H^{14} (7.80 ppm). Während die von den Protonen der Methylgruppen der Campheryleinheit H^1 (1.35 ppm), H^5 (0.99 ppm), H^4 (0.73 ppm) erzeugten Singulettsignale am stärksten ins Hochfeld verschoben sind, werden die Protonen der Methylgruppen des allylfunktionalisierten Pyrazolsubstituenten weniger stark abgeschirmt und erzeugen Singulettsignale bei einer chemischen Verschiebung von 2.24 ppm (H^{24}), bzw. 2.65 ppm (H^{18}). Die zur weiteren Charakterisierung der Verbindung aufgenommenen ^{13}C - und 2D-NMR-Spektren sind im digitalen Anhang beigefügt.

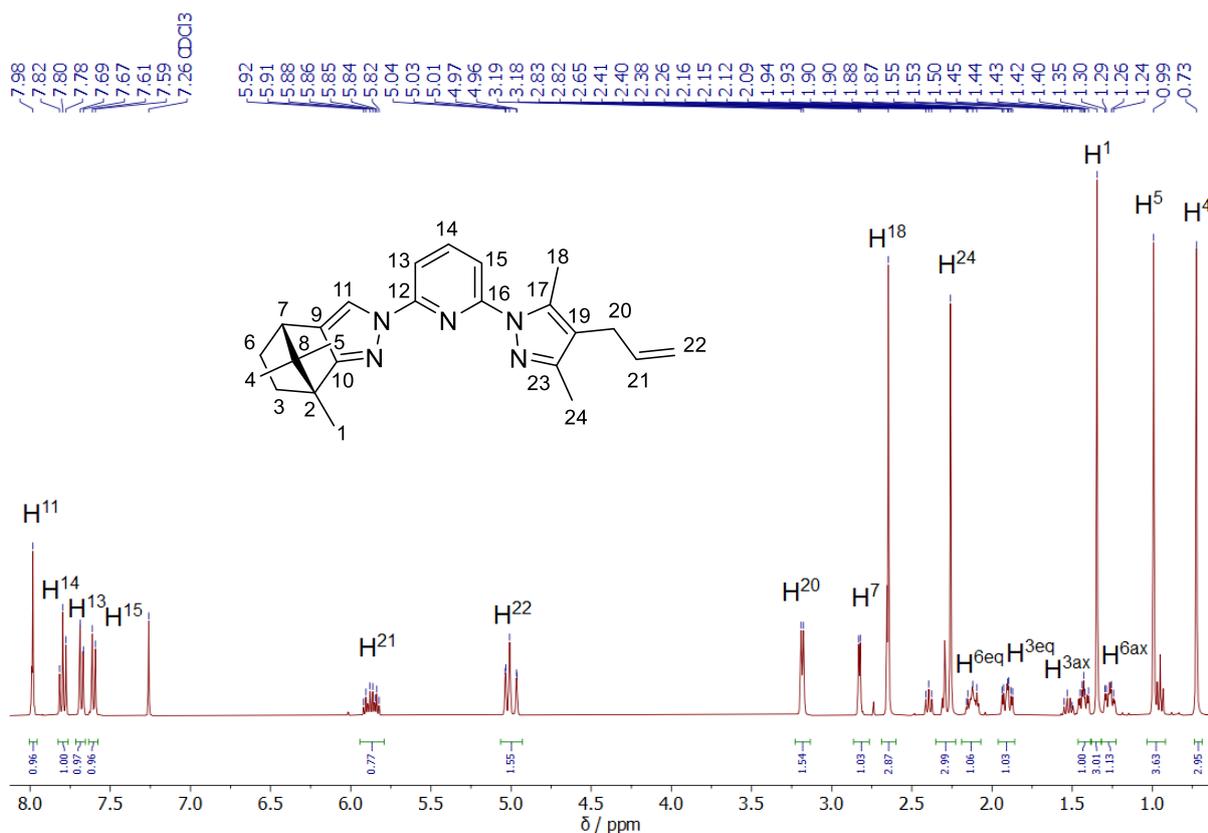


Abb. 74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-cam-al **16**.

Aus dem in Abb. 75 gezeigten ^{15}N -NMR-Spektrum sind drei signifikante Signale ersichtlich. Bei einer chemischen Verschiebung von -94.1 ppm wird vom Pyrazolstickstoffatom N^e durch die Kopplung mit der benachbarten Methylgruppe erzeugt. Die beiden am Pyridinring gebundenen Stickstoffatome N^b (-161.2 ppm) und N^d (-167.5 ppm) weisen dabei die weiteste Hochfeldverschiebung auf. Demnach liegt an diesen Heteroatomen die im Vergleich höchste Elektronendichte vor. Durch den positiven induktiven Effekt der zu N^d benachbarten Methylgruppe erfährt dieses Heteroatom im Vergleich zu N^b eine stärkere Abschirmung. Das bei einer chemischen Verschiebung von -88.6 ppm erkennbare Signal ist auf Grund eines uneindeutigen Kreuzsignals im ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum nicht zuverlässig zuordenbar. Möglicherweise resultiert dieses Signal von N^c .

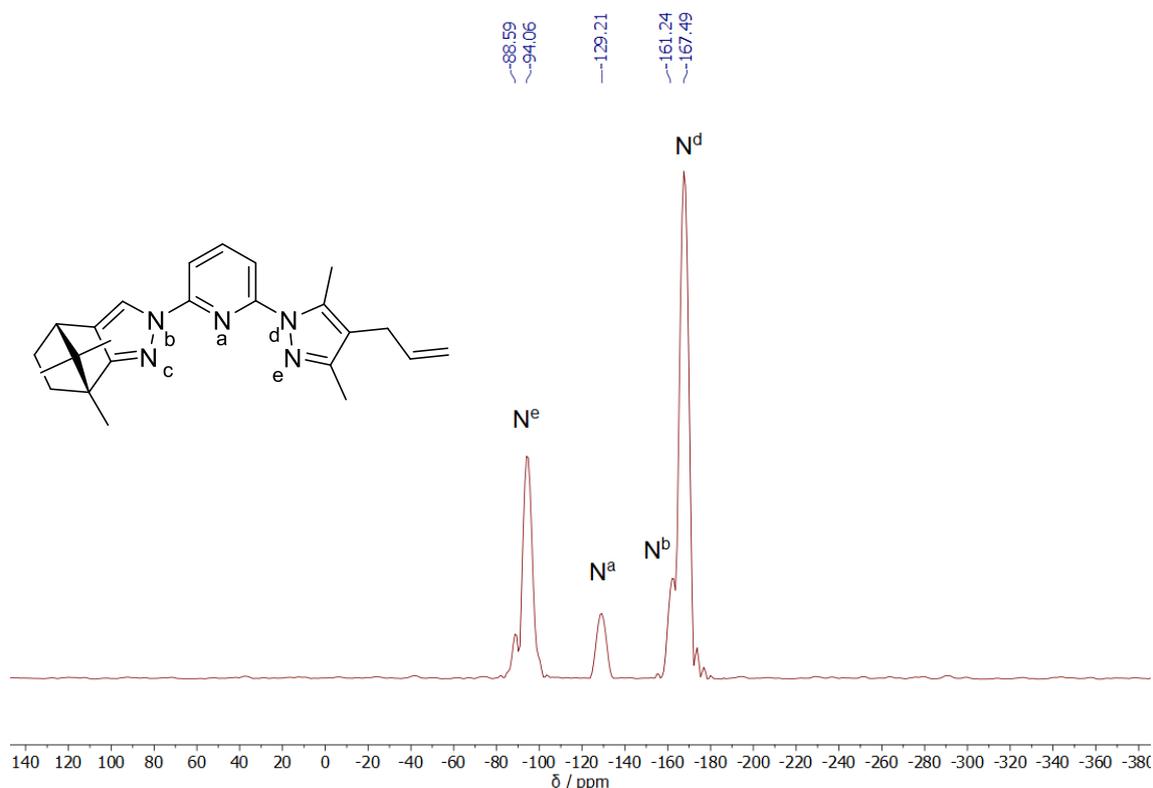


Abb. 75: ^{15}N -NMR-Spektren (376.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Liganden Bpp-cam-al 16.

Die erhaltene Verbindung mit C_1 -Symmetrie besitzt durch die Stereoinformation des Campherylsubstituenten eine für eine später beabsichtigte Nutzung in enantioselektiven Rutheniumkatalysatoren notwendige Voraussetzung. Die Allylgruppe in 6-Position könnte möglicherweise während einer Katalysreaktionen beispielsweise ein Substrat zum Metallzentrum lenken oder aber auch bereits bei der Komplexbildung das Metallzentrum überhaupt erst in die Bindungstasche des Bispyrazolpyridinliganden dirigieren, sofern die benachbarten Methylgruppen keine sterische Hinderung darstellen.^[74]

3.2.14. Zusammenfassung des Unterkapitels

Im vorausgegangenen Unterkapitel 3.2 wurden die vier für diese Arbeit verwendeten chiralen Liganden und deren Synthese erläutert. Hierzu wurden die in Abb. 76 gezeigten Naturstoffe (*R*)-(+)-Campher, *L*-Menthon und (*R*)-Carvon zunächst formyliert. Hierbei trat beim Menthonderivat eine durch den Alkylketoneffekt hervorgerufene Epimerisierung der Isopropylgruppe auf, was eine spätere Diastereomerentrennung mittels Umkristallisation nach Tosylierung notwendig machte.

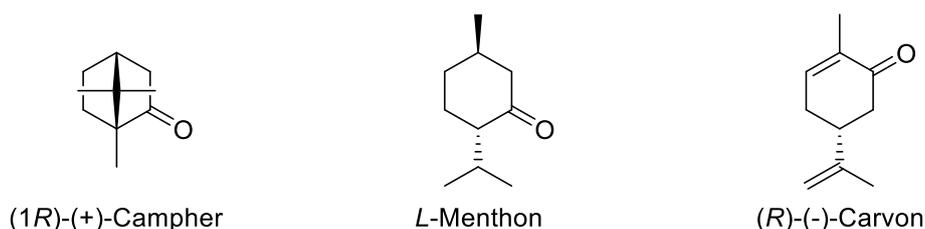


Abb. 76: Chirale Naturstoffe als Ausgangsverbindungen für die dargestellten Bpp-Liganden.

Die Cyclisierung der Verbindungen führte zu Pyrazolderivaten mit chiralen enantiomerenreinen Substituenten im Rückgrat. Diese lieferten durch Substitution an 2,6-Dihalogenpyridinen die aus Abb. 77 ersichtlichen Zielliganden. Dafür wurden die literaturbekannten Reaktionsbedingungen erfolgreich optimiert. Hierbei zeigte sich, dass unter Verwendung von 2,6-Difluorpyridin in Zusammenhang mit dem Hilfsreagens Cäsiumfluorid eine deutliche Steigerung der Ausbeute bei der sonst elektronisch stark gehemmten Reaktion erreicht wurde. Die einseitige Funktionalisierung von 2,6-Difluorpyridin mit zuvor synthetisiertem 3-Allyl-2,4-dimethylpyrazol lieferte die Vorstufe zur Darstellung eines chiralen Bispyrazolpyridinliganden mit π -Donorfunktion. Somit wurden vier asymmetrische Verbindungen mit einem Rückgrat aus 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin erhalten, welche für Komplexierungsreaktionen zur Verfügung stehen.

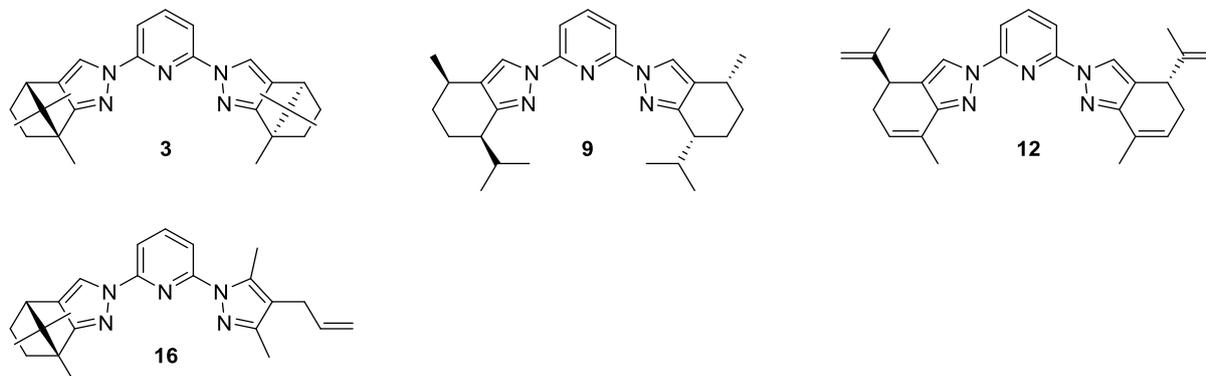


Abb. 77: Aus Campher, Menthon und Carvon synthetisierte chirale Bispyrazolpyridinliganden.

3.3. Direktsynthese chiraler Rutheniumkomplexe

Die im vorausgegangenen Kapitel erläuterten, chiral funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden sollten mit geeigneten Rutheniumvorstufen zu Übergangsmetallkomplexen umgesetzt werden. Diese sollten hinsichtlich ihrer Eigenschaften als homogene Katalysatoren zur enantioselektiven Transferhydrierung untersucht werden.

Die einerseits hohe Affinität von Ruthenium(II)metallzentren zu Phosphanliganden und deren leichte Dissoziierbarkeit durch den hohen sterischen Anspruch derselben, machen diese Komplexe als Ausgangsverbindungen für katalytische Anwendungen besonders interessant.^[105] So erzielte P. Weingart in seiner Dissertation bei der Transferhydrierung von Acetophenon mit Propan-2-ol unter Verwendung eines Ruthenium(II)komplexes mit Triphenylphosphanliganden und 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinrückgrat (vgl. Abb. 78) innerhalb von fünf Minuten Ausbeuten von 98 %.^[84]

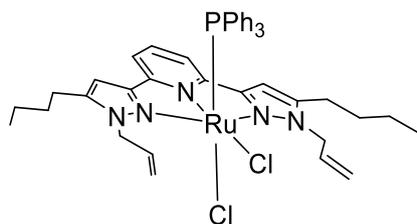


Abb. 78: $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **33** als Vorlage für die Synthese chiraler Ruthenium(II)komplexe.

3.3.1. Synthese der chiralen Rutheniumkomplexe aus Ruthenium(II)vorstufen

In Anlehnung an den in Abb. 78 gezeigten, von P. Weingart zur katalytischen Transferhydrierung verwendeten Komplex, sollten gemäß der Arbeiten von L. Taghizadeh Ghoochany, P. Weingart und C. Groß die erhaltenen chiralen Bispyrazolylpyridinliganden mit Ruthenium(II)verbindungen, insbesondere Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)dichlorid, zu chiralen Übergangsmetallkomplexen nach dem in Abb. 79 gezeigten Reaktionsschema umgesetzt werden.^[69,73,80,84] Klassischerweise erfolgt die Synthese dieser Rutheniumkomplexe, wie aus Abb. 79 ersichtlich, durch Refluxieren der Reaktionsmischung aus dem Liganden zusammen mit der Ruthenium(II)vorstufe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in einem unpolaren Lösungsmittel wie Dichlormethan.^[73,74,84]

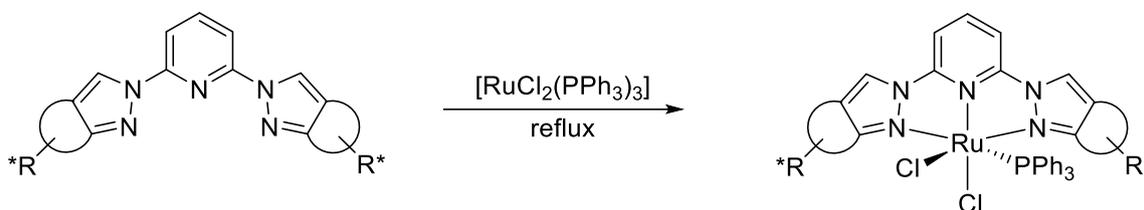


Abb. 79: Allgemeines Reaktionsschema zur Synthese chiraler Rutheniumkomplexe aus Bpp* und $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde exemplarisch der durch Campher funktionalisierte chirale Bispyrazolylpyridinligand zusammen mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in Ethanol über Nacht refluxiert (s. Abb. 80). Hierbei konnte jedoch zunächst keine Zielverbindung isoliert werden. Erst bei Verwendung höher siedender Lösungsmittel wie Toluol (110 °C), Diglyme (162 °C) oder *N,N*-Dimethylacetamid (165 °C) und Erhöhung der Reaktionsdauer konnte nach Filtration ein orangefarbenes Rohprodukt isoliert werden. Nach Kristallisation aus Dichlormethan durch langsames Eindiffundieren von Diethylether wurde die Zielverbindung mit einer Ausbeute von 42 % als orangefarbener Feststoff analysenrein isoliert.

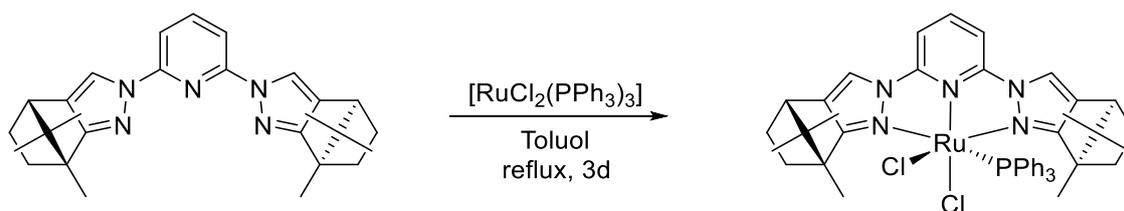


Abb. 80: Reaktionsschema zur Umsetzung von Bpp-cam mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ **21**.

Im freien Liganden kommt es zur elektronischen Abstoßung der elektronegativen Stickstoffatome zwischen Pyrazol- und Pyridinring. Deshalb bilden diese im freien Liganden noch keine Bindungstasche aus (vgl. Abb. 62). Die Konformation im freien Liganden und die spätere Koordination der Rutheniumvorstufe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ lassen sich wie folgt darstellen: Es lässt sich aus Abb. 81 deutlich erkennen, dass sich die sterisch anspruchsvollen Triphenylphosphanliganden mit den sperrigen Campherfunktionalitäten des Bispyrazolpyridinliganden während der Komplexbildung gegenseitig behindern, und hierdurch im Verlauf der Komplexbildung sowohl die Koordination des Metallzentrums an die Stickstoffatome, als auch die Rotation um die $\text{N}-\text{C}$ -Bindung erschweren. Eine ähnliche Problematik konnte auch für den menthylfunktionalisierten Liganden festgestellt werden (vgl. Abb. 62). Die Erhöhung der Reaktionstemperatur führte zu einer thermodynamisch erleichterten Rotation um diese Bindung. Zu beachten ist allgemein, dass die Methylgruppe an Bpp-cam und die Isopropylgruppe an Bpp-men sowohl die Zugänglichkeit des später koordinierenden Stickstoffatoms, als auch die notwendige Rotation um die $\text{N}-\text{C}$ -Bindung deutlich einschränkten.

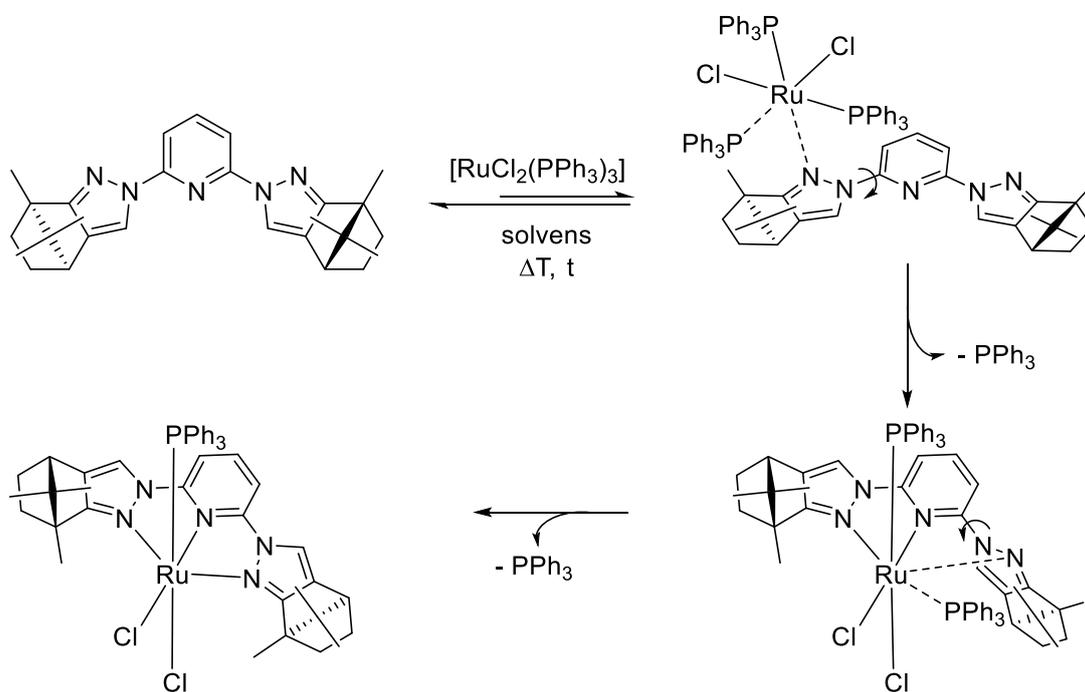


Abb. 81: Komplexbildung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ an Bpp-cam durch Rotation der Pyrazolysubstituenten.

P. Weingart *et al.* postulierten für die Komplexierung von Ruthenium(II)metallzentren die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines π -Donors, beispielsweise von Allylgruppen, in direkter Nähe der Koordinationsstellen, die über π -Wechselwirkung mit dem Metallzentrum dieses zur *N,N,N*-Bindungstasche dirigieren.^[74] Diese fehlen beim Liganden Bpp-cam. Ferner ist zu beachten, dass die in dieser Arbeit verwendeten chiralen Liganden, gegenüber dem in Abb. 78 gezeigten, einen deutlich höheren sterischen Anspruch aufwiesen. Dadurch war die Koordination der durch die Triphenylphosphanliganden selbst äußerst sperrigen Ruthenium(II)vorstufe an die Stickstoffatome des Bispyrazolylpyridinliganden deutlich erschwert. Die Komplexierung erfolgte zunächst durch Dissoziation eines Triphenylphosphanliganden. Die zwei am Metallzentrum verbleibenden Phosphanliganden hemmten auf Grund ihrer Sterik die Koordination durch die übrigen Stickstoffatome. Erst durch Erhöhung der Temperatur war die weitere Koordination ermöglicht.

Die vergleichsweise geringe Ausbeute konnte auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Einerseits war für die entsprechende Koordination einer 16-Valenzelektronen Ruthenium(II)vorstufe das Vorhandensein von π -Donorgruppen zur Wechselwirkung notwendig.^[73,74,84] Andererseits sorgten der hohe sterische Anspruch des Campherylsubstituenten im Ligandenrückgrat und die sperrigen Triphenylphosphanliganden der Metallvorstufe selbst für eine sterische Hinderung während der Komplexierung. Da die Komplexierung über eine assoziative Reaktion verläuft, behinderten die verbleibenden sperrigen Phosphane die Umsetzung. Ferner wurde in Folgeexperimenten festgestellt, dass es bei Temperaturen ab 80 °C zur anteiligen Zersetzung des Komplexes unter Entstehung schwarzer Rutheniumnanopartikel kam (s. Kapitel 3.5.2 und 3.5.5). Einerseits wurde dem System nur durch Zufuhr ausreichender thermischer Energie eine Komplexierung durch Rotation um die *N-C*-Bindung zwischen Pyrazol- und Pyridinring am Liganden ermöglicht. Andererseits führten hohe Reaktionstemperaturen wiederum im zeitlichen Verlauf zur Zersetzung des gebildeten Komplexes.

Das $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (s. Abb. 82) weist nur ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von 48.5 ppm auf, welches vom am Rutheniummetallzentrum, *cis* zum Pyridinstickstoffatom, koordinierten Triphenylphosphanliganden zurückzuführen ist. Diese chemische Verschiebung ist dabei charakteristisch für ähnliche Komplexe. [73,80,85,106,107] Es ist nur ein Signal zu erkennen, was bei den in Kapitel 3.4.1 vorgestellten Komplexen nicht mehr der Fall sein wird.

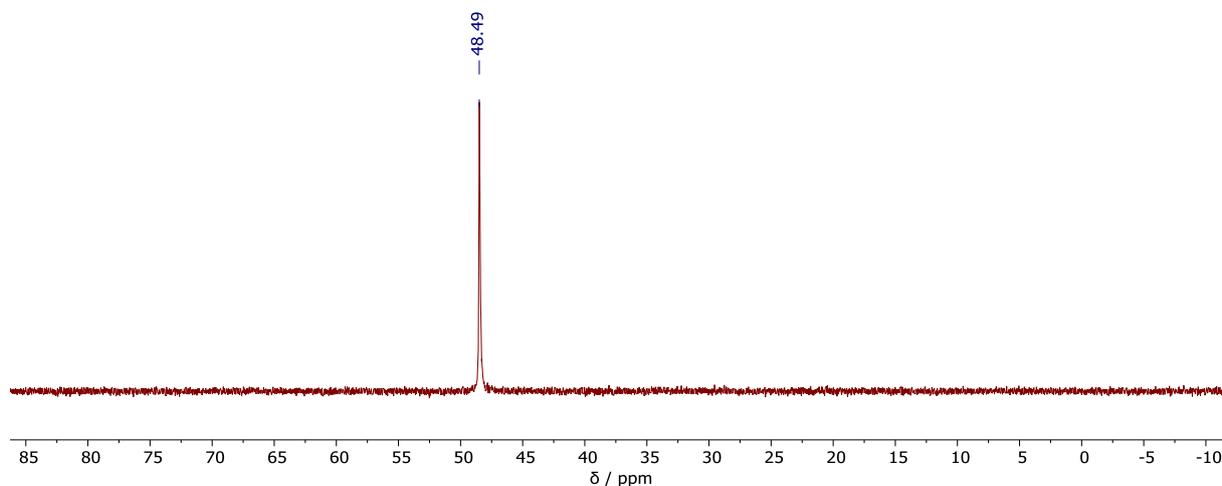


Abb. 82: $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21**.

Die erfolgreiche Synthese ist auch anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums (Abb. 83) des Komplexes erkennbar. Hierbei ist auffällig, dass die Signale leicht verbreitert sind. Während der freie Ligand noch eine C_2 -Symmetrie mit Drehachse um das Pyridin- N -Atom aufwies, ist der dargestellte Rutheniumkomplex C_1 -symmetrisch. Dies lässt sich anhand des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zeigen. Da die am Bispyrazolylpyridinliganden gebundenen Protonen nun nicht mehr homotop sondern diastereotop sind, werden zusätzliche Signale erzeugt. So spalten die Methylgruppen der Campheryleinheit in je zwei Singulettensignale auf. Auffallend dabei ist, dass die von H^5 erzeugten Signale bei einer chemischen Verschiebung von 0.54 ppm und 0.70 ppm, erscheinen. Dagegen sind die Differenzen der Singulettensignale von H^1 (1.93 ppm, 1.98 ppm) und H^4 (0.92 ppm, 0.94 ppm) deutlich geringer. Zudem werden von den am Pyridinring befindlichen Protonen H^{12} zwei Dublettsignale (6.50 ppm, 6.69 ppm) erzeugt. Auch finden sich für die am Pyrazolring gebundenen Protonen H^{10} zwei Singulettensignale (7.65 ppm, 7.52 ppm).

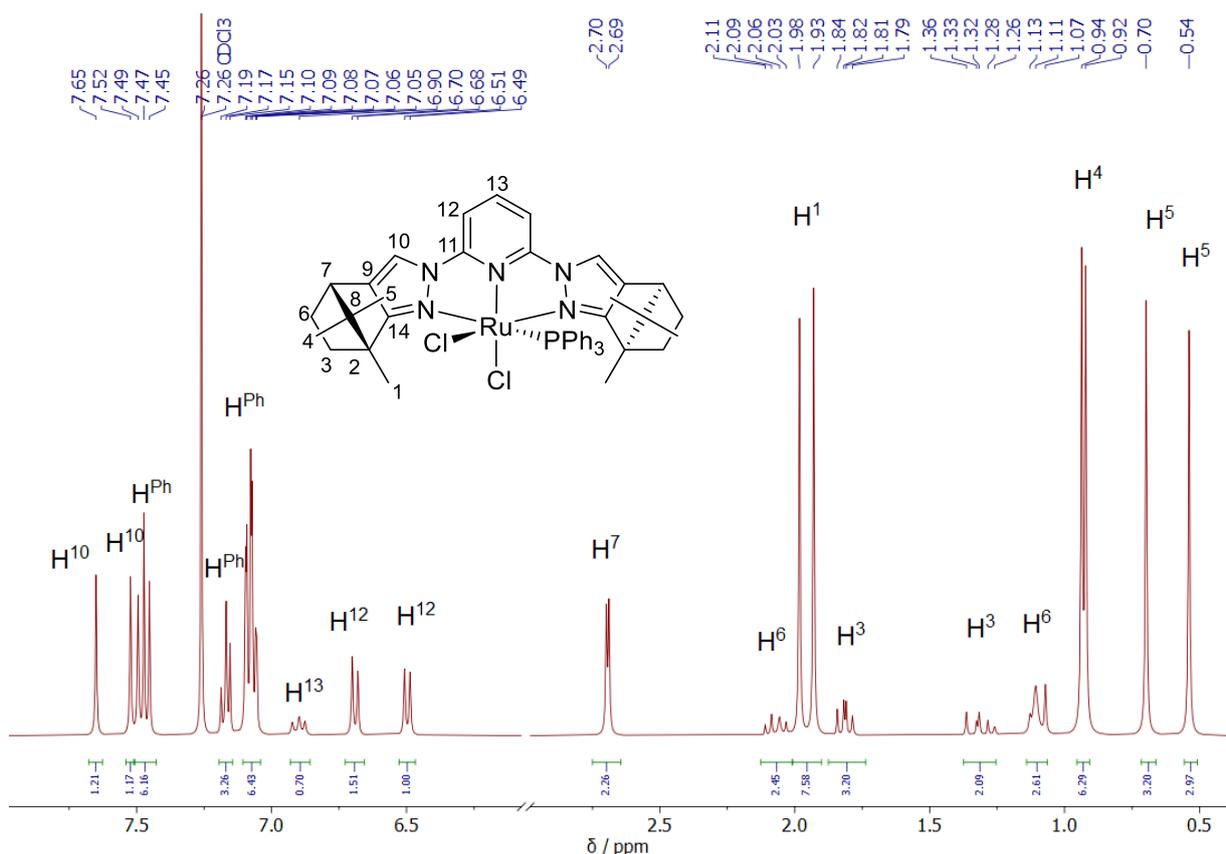


Abb. 83: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21**.

Im Vergleich zum ^1H -NMR-Spektrum des freien Liganden Bpp-cam (Abb. 84, oben) lassen sich zudem signifikante Unterschiede hinsichtlich der chemischen Verschiebung der Signale des Rutheniumkomplexes (Abb. 84, unten) erkennen. Die von H^{10} der im Komplex gebundenen Protonen erzeugten Signale weisen eine um etwa 0.5 bis 0.6 ppm geringere chemische Verschiebung gegenüber der Signale im freien Liganden auf. Die Elektronendichte an diesen muss somit höher sein, da sie stärker abgeschirmt werden. Ähnliches lässt sich auch an den am Pyridinring gebundenen Protonen H^{12} erkennen. Deren Signale weisen eine um über 1 ppm geringere chemische Verschiebung gegenüber denen des freien Liganden auf. Die Protonen der Methylgruppe H^1 sind zum äquatorialständigen Chloridoliganden orientiert. Diese Protonen werden im Komplex nun um etwa 0.6 ppm stärker abgeschirmt, als im freien Liganden. Möglicherweise resultiert diese Verschiebung der Signale hin zu höherem Feld durch die Abschirmung der entsprechenden Protonen durch die elektronenreichen Phenylringe des Phosphanliganden. Die axiale Koordination des Phosphanliganden ermöglicht eine entsprechende Orientierung der aromatischen Ringe, sodass es zur zusätzlichen Abschirmung der am Pyridinring gebundenen Protonen H^{12} und H^{13} kommt.

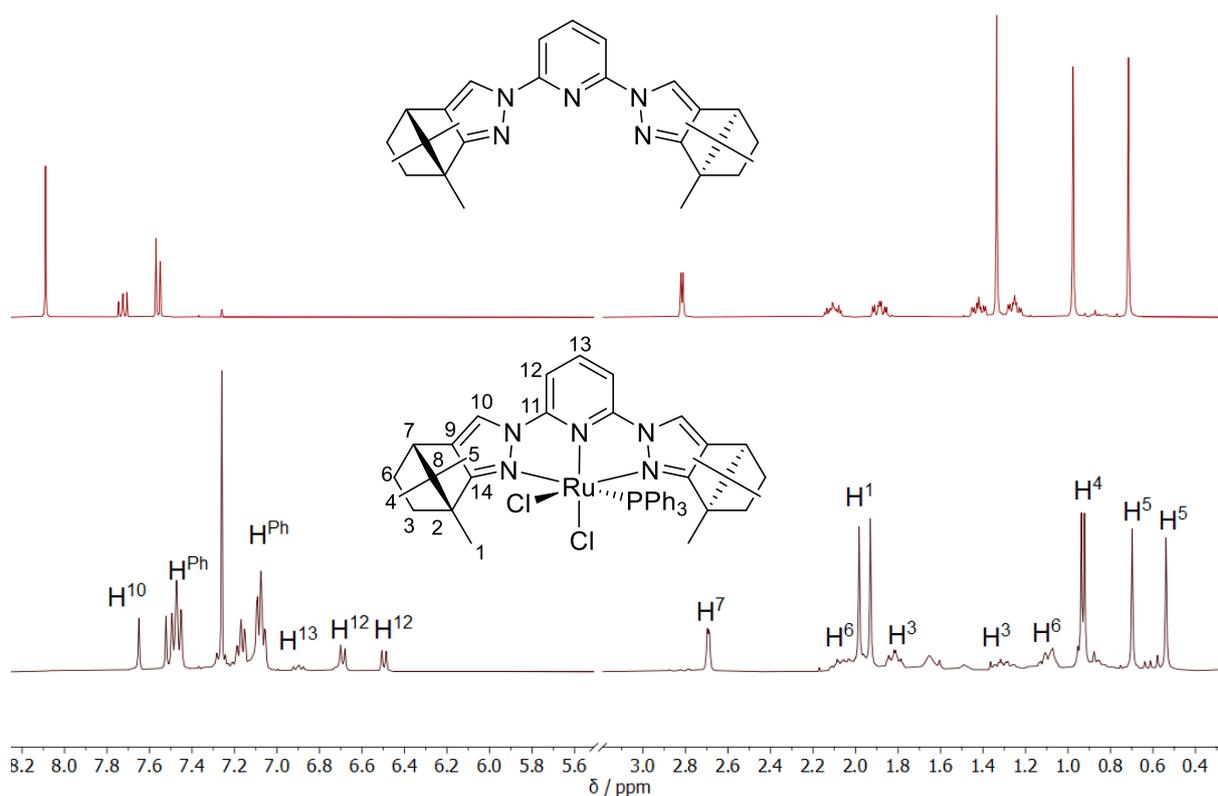


Abb. 84: ^1H -NMR-Spektren des freien Liganden Bpp-cam **3** und Komplex [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] **21**.

Die Geometrie des Rutheniumkomplexes lässt sich wie folgt beschreiben: Der oktaedrische Rutheniumkomplex weist ein meridional von den Stickstoffatomen des chiralen Bispyrazolylpyridinliganden koordiniertes Metallzentrum auf. Während ein Chloridoligand *trans*-ständig zum Pyridin-*N*-Atom orientiert ist, koordiniert der zweite Chloridoligand, ebenso wie der sterisch anspruchsvolle Triphenylphosphanligand *cis*-ständig zu diesem Atom in axialer Position. Die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachgewiesene Diastereotopizität der Protonen ist nur in dieser Koordinationsumgebung möglich. Somit lässt sich die Struktur auch im Einklang mit den Daten der $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie gemäß der postulierten Geometrie erklären.

Zusätzlich zur vergleichsweise geringen Ausbeute der Komplexbildungsreaktion ergab sich das Problem der mäßigen Reproduzierbarkeit der Synthese. Dies war möglicherweise auf einen Wechsel der für die Darstellung der Rutheniumvorstufe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ verwendeten Charge an Ruthenium(III)chlorid-Hydrates bedingt.^[108] Auf Grund der schlechten synthetischen Zugänglichkeit der Verbindung sollte nach einer alternativen Darstellungsmethode gesucht werden. Diese ist im nachfolgenden Unterkapitel beschrieben. Die Synthese analoger Komplexe mit den chiralen Liganden **9**, **12** und **16** wurde ebenfalls versucht. Allerdings konnte bei keinem dieser Experimente überhaupt eine Komplexbildung beobachtet werden. Insofern wurde dieser Syntheseweg nicht weiter verfolgt.

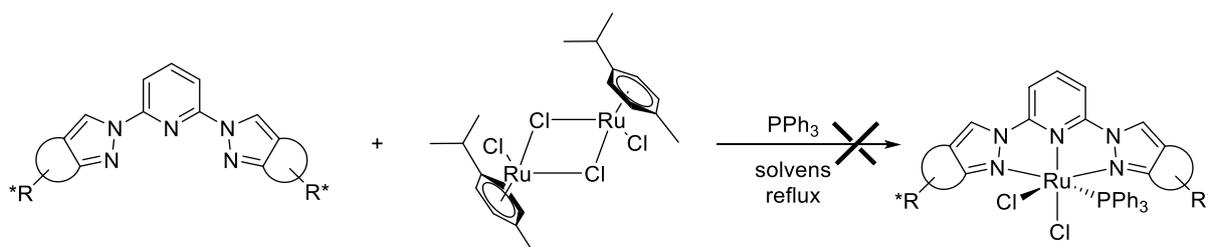


Abb. 85: Reaktionsschema zur erfolglosen Umsetzung der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer.

Eine mögliche alternative Methode zur Darstellung der Zielkomplexe ist in Abb. 85 gezeigt. Unter Verwendung von Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer und Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel) wurden ebenfalls Experimente mit den chiralen Bispyrazolylpyridinliganden durchgeführt, jedoch ohne feststellbare Komplexbildung. Hierzu wurden die chiralen Liganden **3**, **9**, **12** und **16** jeweils mit Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)dimer in einem polaren Lösungsmittel versetzt und über Nacht unter Rückfluss gerührt. Am Folgetag wurde ein Äquivalent Triphenylphosphan zugesetzt und die Reaktionsmischung erneut über Nacht refluxiert. Nach Entfernung

des Lösungsmittels und Waschen mit Diethylether wurde ein orangefarbener Feststoff isoliert. Dieser wurde jedoch als die eingesetzte Ruthenium(II)-Vorstufe charakterisiert. Unter Verwendung höher siedender Lösungsmittel wie Toluol oder Diglyme konnte ebenfalls keine Zielverbindung isoliert werden. Stattdessen wurde hier anteilig die Entstehung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ beobachtet. Auch bei den hier durchgeführten Reaktionen waren wahrscheinlich die fehlende Möglichkeit einer π -Wechselwirkung sowie die sperrigen *p*-Cymolmoleküle in Kombination mit dem sterisch selbst sehr anspruchsvollen Ligandenrückgrat die möglichen Gründe für das Scheitern der Reaktionen.

Auch der eigens zum Zweck der Vorkoordination von Ruthenium(II)-Vorstufen synthetisierte Ligand **16** (s. Abb. 86), mit seiner am Pyrazolring gebundenen Allylkette, führte weder bei der Umsetzung mit $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ noch mit $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})]_2$ zu isolierbaren Zielverbindungen. Der Ligand weist zwar mit der Allylkette die Möglichkeit der π -Wechselwirkung auf. Die beiden hierzu am Pyrazolring benachbarten Methylgruppen hinderten allerdings wahrscheinlich durch ihren sterischen Einfluss die mögliche Vorkoordination an die Olefineinheit.

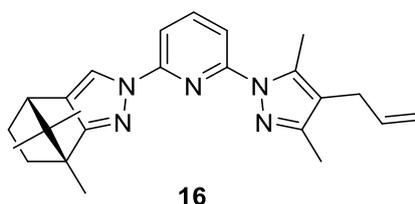


Abb. 86: Strukturformel des einseitig durch Campheryl-, bzw. Allylsubstituenten funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden.

Die Koordination sterisch anspruchsvoller Liganden, wie Phosphane oder *p*-Cymol, kollidierte also allgemein mit dem sterischen Anspruch des chiralen Chelatliganden im Rückgrat. Deshalb sollte im weiteren Verlauf der Experimente die Verwendung weniger sperriger Liganden und Ruthenium(II)-Vorstufen untersucht werden. Hierzu wurde zunächst nach der von B. K. Maiti *et al.* veröffentlichten Literaturvorschrift eine Ruthenium(II)-Vorstufe in Form von $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ dargestellt.^[109] Als Ausgangsverbindung wurde Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat mit Tetrahydrothiophen in Ethanol nach dem in Abb. 87 gezeigten Reaktionsschema umgesetzt. Als Base und Reduktionsmittel dienten hierbei Triethylamin und Formaldehyd. Der Komplex wurde in einer Ausbeute von 75 % analysenrein als orangefarbener Feststoff erhalten. Die spektroskopischen Daten sind im Anhang beigefügt.

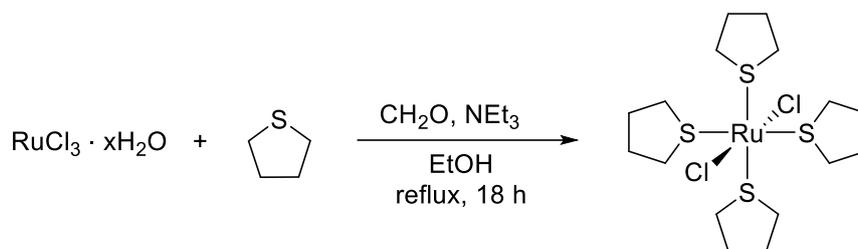


Abb. 87: Reaktionsschema zur Synthese von $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ **29** durch Reduktion.

Durch Umsetzung der so erhaltenen Vorstufe mit den chiralen Bispyrazolylpyridinliganden **3**, **9**, **12** und **16** sollten die entsprechenden Ruthenium(II)-komplexe mit einem Tetrahydrothiophenliganden synthetisiert werden. Bei diesen sollte bei Bedarf im nächsten Schritt dann ein Ligandenaustausch, beispielsweise gegen Phosphanliganden vorgenommen werden. Das Refluxieren von $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ zusammen mit den chiralen Liganden über mindestens 18 h führte allerdings zu keiner isolierbaren Zielverbindung. Stattdessen wurden wieder die Ausgangsverbindungen erhalten. Obgleich der Bispyrazolylpyridinligand durch seine drei Stickstoffdonoratome in seiner Bindungstasche ein für das Rutheniummetallzentrum attraktiver Chelatligand ist, erfolgte keine Dissoziation der am Metall gebundenen THT-Liganden. Erklärbar ist dies mit der hohen Affinität des Rutheniummetallzentrums zum Schwefelatom des Tetrahydrothiophens. Darüber hinaus ist $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ ein 18-Valenzelektronenkomplex, welcher eine hohe Stabilität aufweist. Wohingegen das anfangs eingesetzte $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ nur 16 Valenzelektronen besitzt und somit bestrebt ist, die 18-Valenzelektronenregel zu erfüllen.^[110] Selbst unter Erhöhung von Reaktionsdauer und -temperatur konnte keine erfolgreiche Darstellung der Zielkomplexe erfolgen, da es zu keiner Koordination der Ruthenium(II)-komplexvorstufen kam.

Infolgedessen wurden weitere Ruthenium(II)komplexvorstufen dargestellt (s. Abb. 88) und auf ihre Eignung hin nach analoger Vorgehensweise untersucht. Jedoch gelang mit keiner der im Folgenden abgebildeten Ruthenium(II)vorstufen die Komplexbildung zu von Bispyrazolylpyridinliganden koordinierten chiralen Rutheniumkomplexen. Insbesondere bei Verwendung der Ruthenium(II)vorstufen $[\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2]$ und $[\text{Ru}(\text{MeCN})_4\text{Cl}_2]$ wurde die Komplexbildung mit den Bispyrazolylpyridinliganden erschwert: Neben den zum Metallzentrum ausgebildeten σ -Donorbindungen bestehen starke π -Rückbindungen zu den DMSO- und Acetonitrilliganden, welche eine notwendige Dissoziation unterbinden.

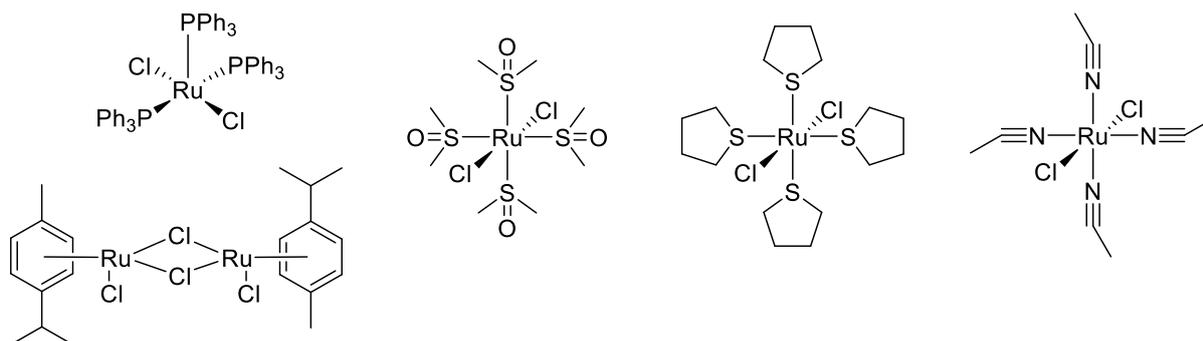


Abb. 88: Ruthenium(II)komplexvorstufen zur Synthese chiraler Bpp koordinierter Komplexe.

Da die Syntheseexperimente, basierend auf Ruthenium(II)vorstufen, zur Darstellung der gewünschten Ruthenium(II)komplexe wegen sterischer und elektronischer Einflüsse nicht zielführend waren, wurde die Verwendung anderer Methoden forciert. Diese sind im folgenden Unterkapitel näher erläutert.

Gemäß des unten dargestellten Reaktionsschemas (Abb. 89) ließ sich feststellen, dass die Synthese von Ruthenium(II)komplexen aus Ruthenium(II)vorstufen mit den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten chiralen Bispyrazolylpyridinliganden nicht zuverlässig durchgeführt werden konnte.

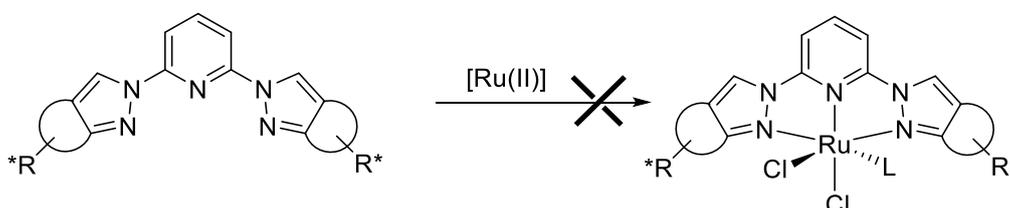


Abb. 89: Allgemeines Reaktionsschema zur gescheiterten Synthese eines Ruthenium(II)komplexes aus Ruthenium(II)vorstufen.

3.3.2. Synthese der chiralen Rutheniumkomplexe aus Ruthenium(III)vorstufen

Die Darstellung des in Kapitel 3.3.1 vorgestellten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ gestaltete sich auf Grund fehlender Möglichkeit zur π -Wechselwirkung sowie der sperrigen Triphenylphosphanliganden in Kombination mit dem selbst sterisch anspruchsvollen chiralen Bispyrazolylpyridinliganden als schwierig. Eine alternative Syntheseroute (s. Abb. 90) konnte über die zunächst erfolgende Komplexierung von Ruthenium(III)chlorid verlaufen. Die so erhaltenen Komplexe sollten dann in Anlehnung an die Arbeiten von P. Weingart durch Reduktion unter Dissoziation eines Chloridoliganden und Umsetzung mit einem geeigneten neuen Liganden **L** in die letztlich beabsichtigten, katalytisch aktiven Ruthenium(II)komplexe überführt werden.^[84]

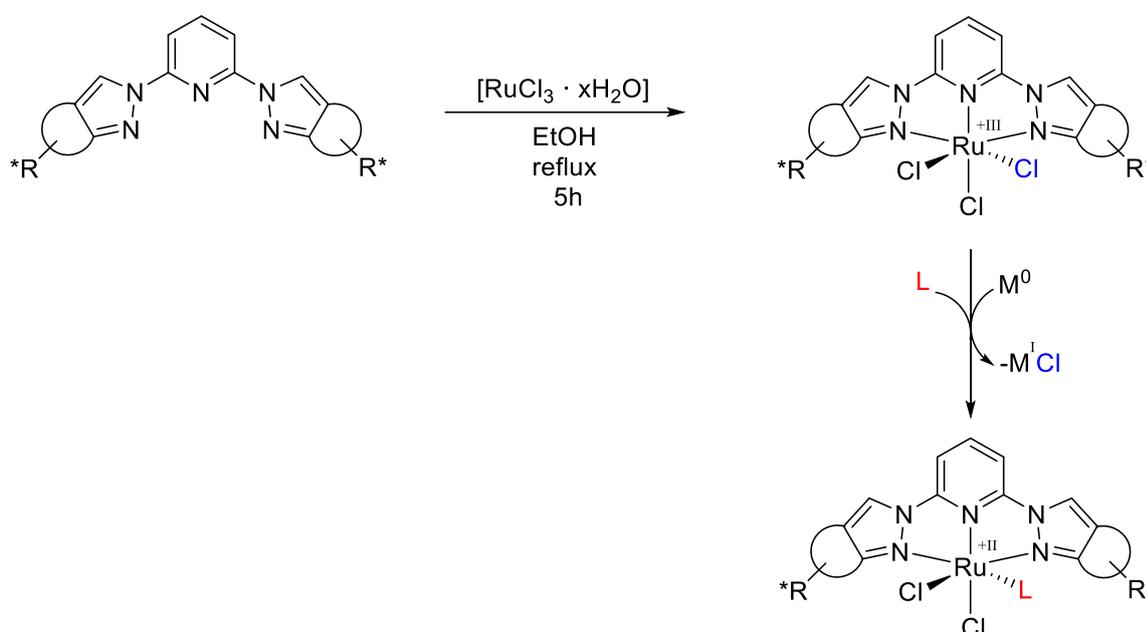


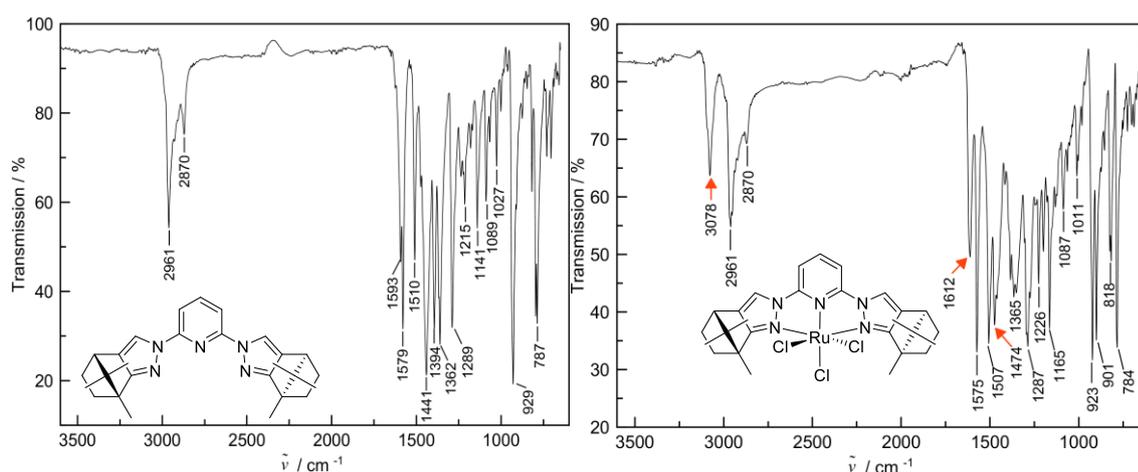
Abb. 90: Reaktionsschema zur Darstellung von Ruthenium(II)komplexen durch Reduktion und Substitution.

Zur Darstellung der chiralen Ruthenium(III)komplexe wurde der jeweilige chirale Bispyrazolylpyridinligand zusammen mit Ruthenium(III)chlorid-Hydrat in Ethanol suspendiert und für mindestens fünf Stunden refluxiert. Das Volumen wurde eingengt, Diethylether zugesetzt und der gefällte Feststoff filtriert, mit Diethylether gewaschen und getrocknet. Hierdurch wurden die Zielverbindungen analysenrein in hohen Ausbeuten (s. Tab. 3) als schwarzbraune bis dunkelgrüne Feststoffe erhalten.

Tab. 3: Erzielte Ausbeuten der chiralen Ruthenium(III)komplexe

Nummer	Komplex	Ausbeute / %
17	[Ru(Bpp-cam)Cl ₃]	93
18	[Ru(Bpp-men)Cl ₃]	83
19	[Ru(Bpp-car)Cl ₃]	99
20	[Ru(Bpp-cam-al)Cl ₃]	86

Die Ruthenium(III)zentren in oktaedrischer Koordinationsumgebung weisen eine d^5 -Elektronenkonfiguration auf und sind somit paramagnetisch. Auf Grund des paramagnetischen Charakters der Komplexe wurden keine NMR-Spektren angefertigt. Stattdessen wurden diese unter anderem FT-IR-spektroskopisch charakterisiert. Die jeweiligen FT-IR-Spektren der einzelnen Verbindungen sind im digitalen Anhang beigefügt. Exemplarisch soll hier der Vergleich der IR-Spektren eines Komplexes zum dazugehörigen freien Liganden betrachtet werden. Hierzu dient [Ru(Bpp-cam)Cl₃].

**Abb. 91:** Vergleich der FT-IR-Spektren (ATR) des Liganden Bpp-cam **3** (links) mit Komplex [Ru(Bpp-cam)Cl₃] **17** (rechts).

Das FT-IR-Spektrum des Komplexes [Ru(Bpp-cam)Cl₃] **17** (Abb. 91 rechts) zeigt gegenüber dem des freien Liganden eine intensive Bande bei 3078 cm^{-1} , welche symmetrischen aromatischen C,H -Valenzschwingungen zuzuordnen ist. Die Bande der symmetrischen $C=C$ -Valenzschwingungen ist im Komplex (1612 cm^{-1}) um 22 cm^{-1} hypsochrom verschoben im Vergleich zum freien Liganden (1593 cm^{-1}). Dies ist auf die Koordination des Metallzentrums zurückzuführen, was zu einer Versteifung des Liganden führt. Entsprechend wird für diese Anregung mehr Energie benötigt. Ähnlich verhält es sich bei der Bande der $C=N$ -Valenzschwingung im Komplex (1474 cm^{-1}). Diese ist ebenfalls deutlich hypsochrom gegenüber dem freien Liganden (1441 cm^{-1})

verschoben. Die Energiedifferenz von über 33 cm^{-1} fällt beim Vergleich der Spektren des Komplexes zum freien Liganden mit am größten aus, da schließlich die Stickstoffatome die Koordinationsstellen bilden. Zudem ist die Bande der aliphatischen C,H-Deformationsschwingung (1165 cm^{-1}) ebenfalls um über 20 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Allgemein lässt sich beim Vergleich der FT-IR-Spektren der freien Liganden mit denen der jeweils daraus resultierenden Ruthenium(III)chloridkomplexe schlussfolgern, dass die Koordination des Metallzentrums eine geringere Flexibilität des Ligandengrundgerüsts zur Folge hat, weshalb die Bindungen (insbesondere C=C und C=N) zur Schwingungsanregung mehr Energie erfordern.

Der paramagnetische Charakter der Ruthenium(III)komplexe ermöglichte darüber hinaus die Analytik mittels ESR-Spektroskopie. Diese Charakterisierungsmethode erlaubt die Untersuchung der Wechselwirkung eines extern angelegten Magnetfeldes (B_0) mit ungepaarten Elektronen einer Verbindung (s. Abb. 92).

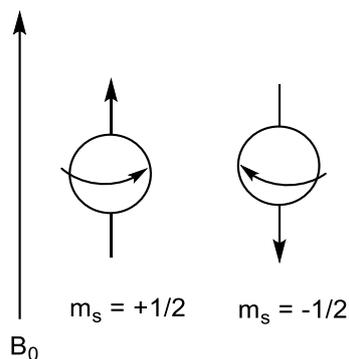


Abb. 92: Orientierungen des magnetischen Moments bei äußerem Magnetfeld B_0 .^[111]

Dieses Magnetfeld bewirkt die Aufspaltung von Spektrallinien durch die unterschiedliche Verschiebung der Energieniveaus einzelner Zustände (*Zeeman Effekt*). In einem Eielektronensystem kommt es nach Anlegen eines externen Magnetfeldes (B_0) zur Aufspaltung des magnetischen Moments $\bar{\mu}$ in zwei Energielevel (s. Abb. 93): eines niedriger ($E_{-1/2}$) und eines hoher Energie ($E_{+1/2}$).

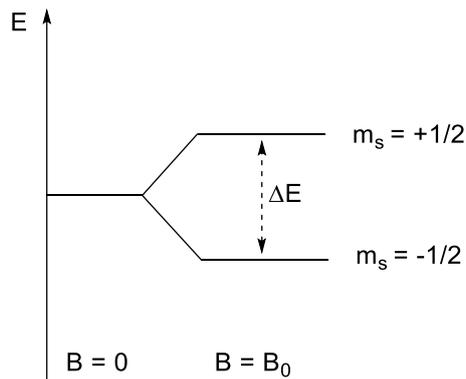


Abb. 93: Aufspaltung der Energieniveaus ohne Magnetfeld ($B = 0$) und mit Magnetfeld ($B = B_0$) in Eielektronensystemen.^[111]

Hierbei gilt für das magnetische Moment des Elektrons:

$$\mu = m_s \cdot g \cdot \beta \quad (02)$$

$$E = m_s \cdot g \cdot \beta \cdot B_0 \quad (03)$$

μ : magnetisches Moment des Elektrons, β : Bohr'sches Magneton (konstant), E : Energie, g : Landé-Faktor (≈ 2.00 , konstant), m_s : magnetische Spinquantenzahl B_0 : Magnetfeld

Die Energiedifferenz ΔE setzt sich zusammen aus der Frequenz sowie dem Planck'schen Wirkungsquantum und lässt sich somit beschreiben als:

$$\Delta E = g \cdot \beta \cdot B_0 = h \cdot \nu \quad (04)$$

Mittels ESR-Spektroskopie ist diese Energiedifferenz über die Absorption des Magnetfelds durch die Probe bestimmbar. Die Ableitung des Absorptionssignals entspricht dabei dem im ESR erhaltenen Signal.

Bei Erweiterung des in Abb. 93 gezeigten Konzepts auf Mehrelektronensysteme kommt es auch in diesen zu einer Aufspaltung der Energieniveaus. Im Idealfall sind diese äquidistant zueinander. Durch ESR-Spektroskopie sind die Übergänge zwischen diesen Energieniveaus zu beobachten, wobei nur Übergänge in direkt benachbarte Niveaus möglich sind. Die Energie des angelegten äußeren Feldes B_0 entspricht hierbei der Energiedifferenz ΔE der aufgespaltenen Energieniveaus. Auf Grund der Konstanz des Planck'schen Wirkungsquantums h und des Bohr'schen Magnetons β , lassen sich diese zu einem konstanten Faktor von 0.7145 zusammenfassen und der Landé-Faktor g ergibt sich aus: $g = 0.7145 \cdot \frac{\nu}{B_0}$ ^[111]

Die Parameter der Frequenz ν und des Magnetfelds B_0 ergeben sich aus den ESR-Daten. Je nach Orientierung des zu vermessenden Moleküls im Raum, relativ zum Magnetfeld, ergeben sich durch die unterschiedlichen Orientierungen der magnetischen Momente letztlich unterschiedliche Landé-Faktoren. In einer gefrorenen Lösung der Probe ergibt sich im Mittel allerdings zunächst für alle drei Raumrichtungen der gleiche Landé-Faktor, sodass $g_x = g_y = g_z$ (isotrop). Neben isotropen ESR-Signalen gibt es axiale Klassen, bei denen zwei der drei Faktoren identisch sind, der dritte jedoch unterschiedlich. Bei der rhombischen Klasse der ESR-Signale variieren alle drei Landé-Faktoren ($g_x \neq g_y \neq g_z$). Zur Charakterisierung der in dieser Arbeit synthetisierten Ruthenium(III)komplexe **17**, **18**, **19**, **20** wurden diese in Dichlormethan gelöst, in flüssigem Stickstoff vorgekühlt und anschließend mittels Kryostat auf die Messtemperatur von 6 K temperiert.

Für $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** wurde das in Abb. 94 gezeigte ESR-Spektrum erhalten. Es weist drei Signale mit unterschiedlichen Landé-Faktoren auf, wodurch sich eine rhombische Klasse ergibt. Zudem ist um 4500 G eine Feinaufspaltung erkennbar.

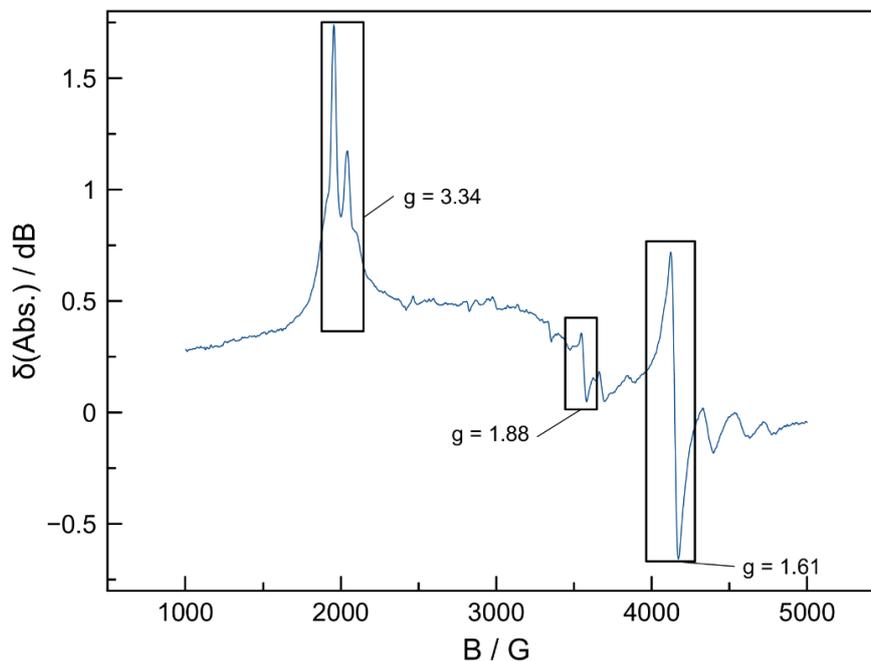


Abb. 94: ESR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 6 K, 9.361587 GHz) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17**.

Auch für den Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18** wurden aus dem dazugehörigen ESR-Spektrum (Abb. 95) drei unterschiedliche g-Faktoren bestimmt. Diese sind ähnlich zum in Abb. 94 gezeigten Spektrum des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$.

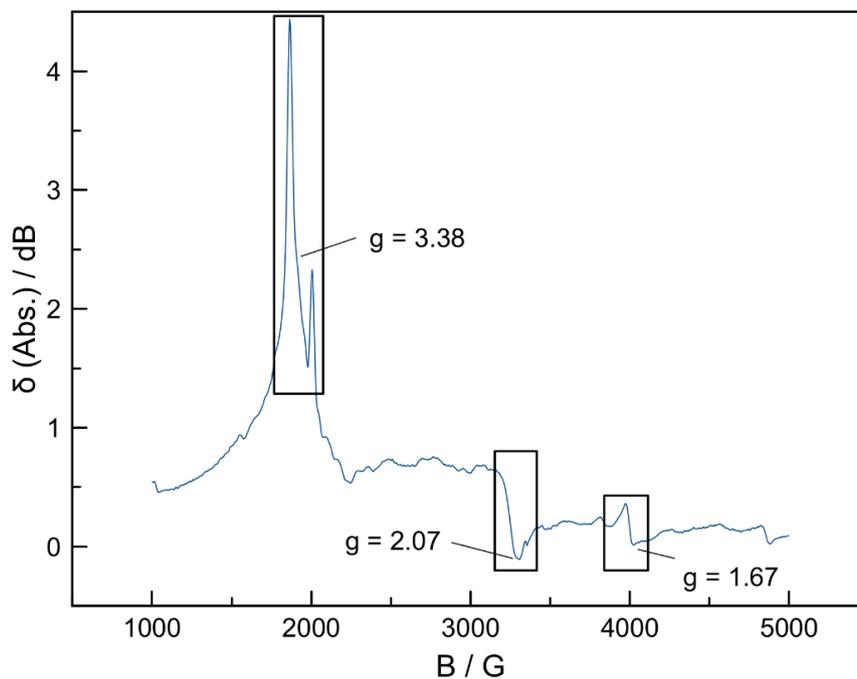


Abb. 95: ESR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 6 K, 9.360593 GHz) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18**.

Für den Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19** wurden aus dem dazugehörigen ESR-Spektrum (Abb. 96) drei Landé-Faktoren bestimmt. Zusätzlich ist eine Feinaufspaltung um 4000 G zu beobachten.

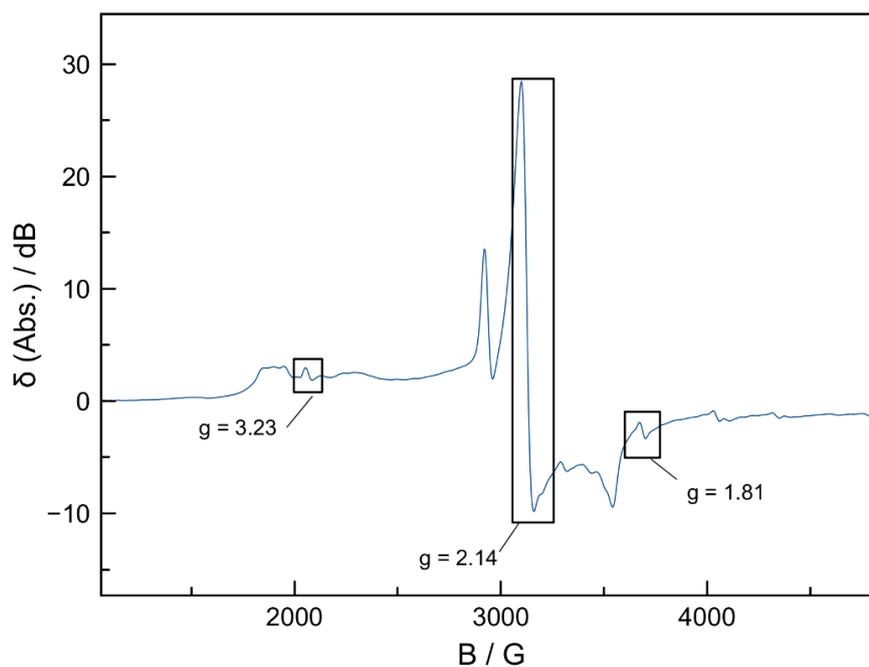


Abb. 96: ESR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 6 K, 9.3632 GHz) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19**.

Für den Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20** wurden aus dem ESR-Spektrum (Abb. 97) drei unterschiedliche Landé-Faktoren bestimmt.

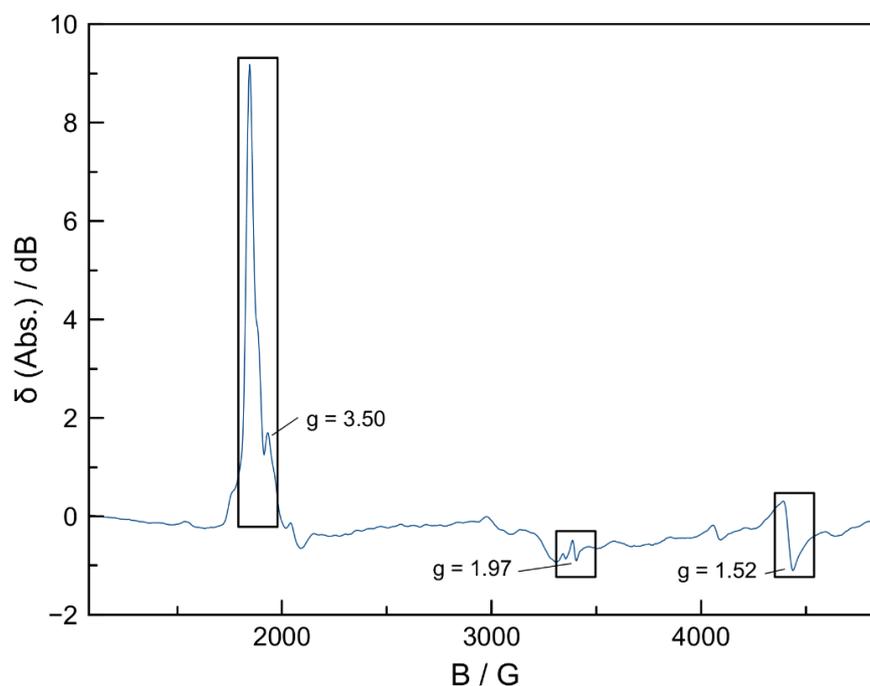


Abb. 97: ESR-Spektrum (CH_2Cl_2 , 6 K, 9.361333 GHz) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20**.

Insgesamt ließen sich für die Komplexe jeweils ähnliche Landé-Faktoren bestimmen, die jedoch auf Grund der oktaedrisch verzerrten Koordinationsgeometrie innerhalb der Probe unterschiedlich waren und sich somit der rhombischen Klasse zuordnen ließen. Auf Grund der Stereozentren im Ligandenrückgrat ergab sich daher für die Komplexe keine ausreichend hohe Symmetrie, um isotrope Signale zu erzeugen. Axial anisotrope magnetische Momente sind wegen der Stereoisomerie des Liganden eher fraglich. Zur Übersicht sind die ermittelten Landé-Faktoren der einzelnen Komplexe in Tab. 4 genannt. Ein Vergleich mit ähnlichen Verbindungen wie $[\text{RuCl}_3(\text{Terpy})]$ gestaltet sich mangels hinreichender Datengrundlage als schwierig.

Tab. 4: Landé-Faktoren der Ruthenium(III)komplexe im Vergleich.

Komplex	g_1	g_2	g_3
17 $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$	3.34	1.88	1.61
18 $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$	3.38	2.07	1.67
19 $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$	3.23	2.14	1.81
20 $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$	3.50	1.97	1.52

Zudem wurde ESI-Massenspektren aufgenommen. Die erhaltenen Daten sollen im Folgenden kurz erläutert werden. Hierzu werden jeweils die experimentell erhaltenen Daten mit der dazugehörigen Simulation des Isotopenmusters verglichen.

Die Isotopenmuster des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** sind Abb. 98 gezeigt. Durch Dissoziation eines Chloridoliganden wurde das Isotopenmuster eines Fragments mit $m/z = 599$ erhalten, welches eine gute Übereinstimmung mit der dazugehörigen Simulation für dieses Fragment zeigt.

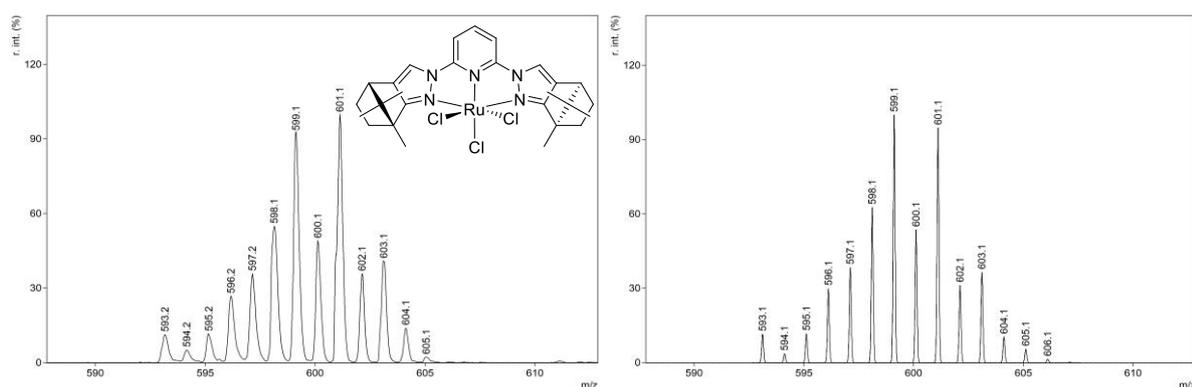


Abb. 98: Vergleich der Isotopenmuster des Fragmentes von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.

Bei Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18** ergab sich durch Dissoziation eines Chloridoliganden ein einfach positiv geladenes Fragment mit $m/z = 603$. Das experimentell erhaltene sowie das hierzu simulierte Isotopenmuster sind in Abb. 99 gezeigt.

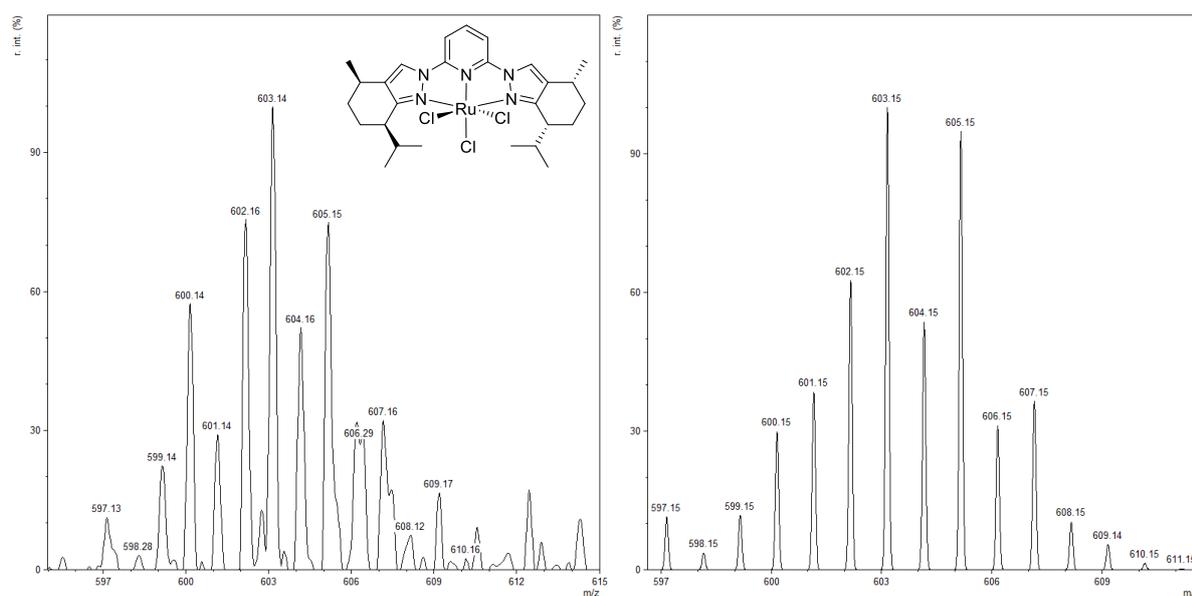


Abb. 99: Vergleich der Isotopenmuster des Fragmentes von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.

Für den Ruthenium(III)komplex **19** wurde ein Fragment mit $m/z = 474$ detektiert (s. Abb. 100). Dieses entstand durch anteilige Fragmentierung des Bispyrazolylpyridinliganden, während die drei Chloridoliganden noch am Metallzentrum verblieben. An dessen Stelle lagerte sich ein Wassermolekül an.

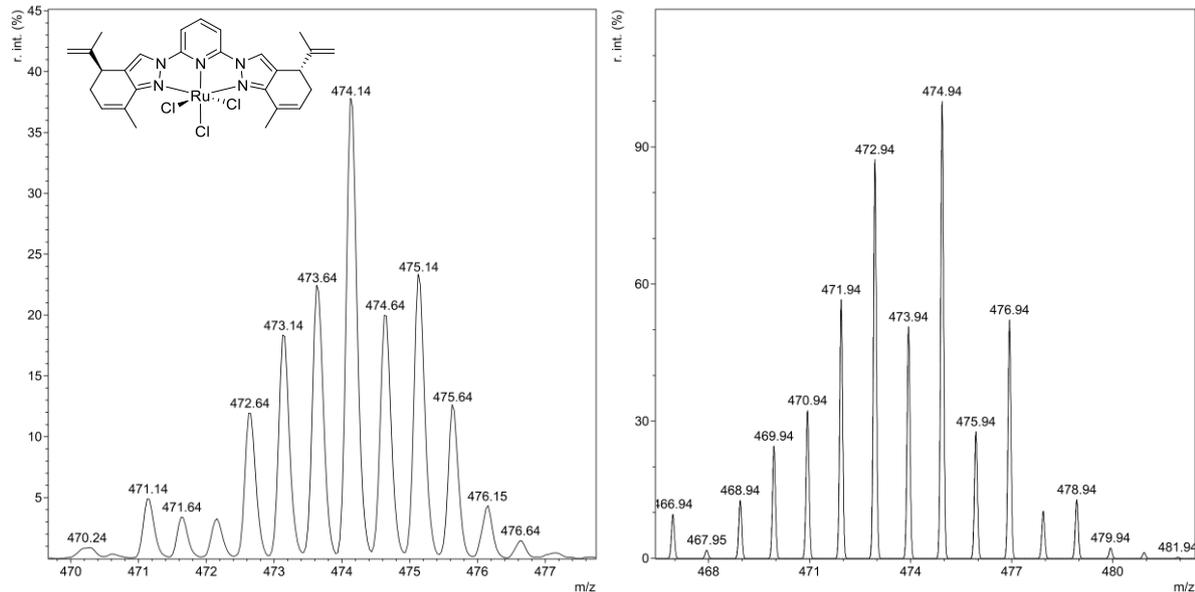


Abb. 100: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]^+$; Experiment links / Simulation rechts.

Bei der Untersuchung des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20** wurde das in Abb. 101 gezeigte Isotopenmuster des Fragments mit $m/z = 559$ im ESI-Massespektrum isoliert. Die Simulation ist auch hier nahezu kongruent mit den experimentell erhaltenen Daten.

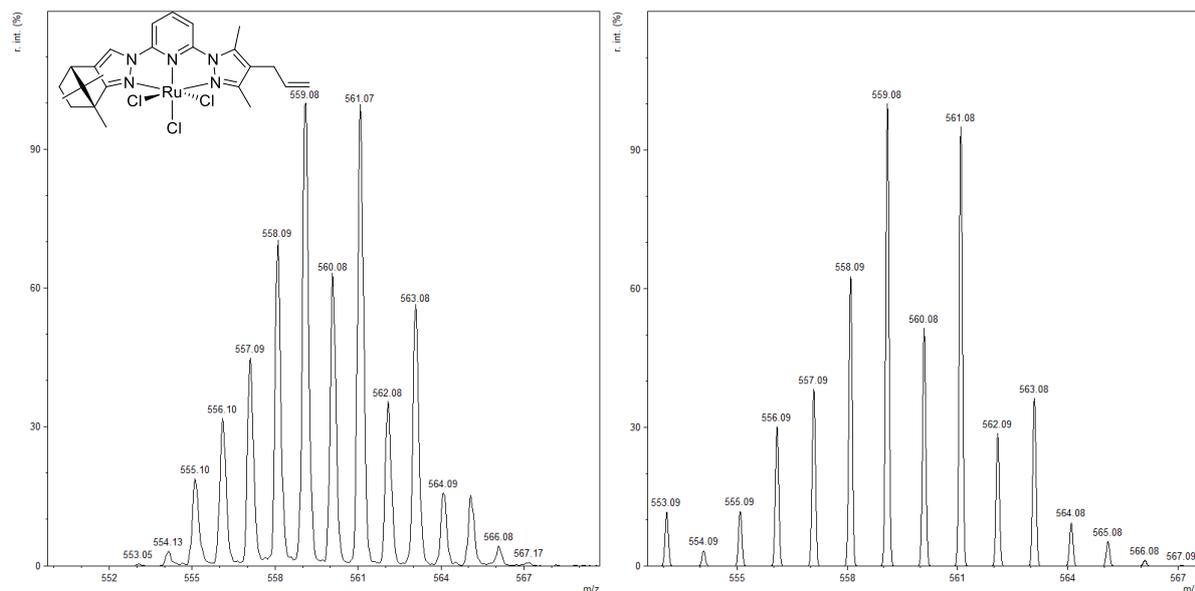


Abb. 101: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_2]^+$; Experiment links / Simulation rechts.

3.3.3. Zusammenfassung des Unterkapitels

Die ursprünglich angestrebte Direktsynthese von Ruthenium(II)komplexen aus entsprechenden Ruthenium(II)vorstufen wie $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{RuCl}_2(\text{THT})_4]$ oder $[\text{RuCl}_2(p\text{-cym})]_2$ konnte nur mit mäßigem Erfolg durchgeführt werden. Lediglich bei Verwendung des Liganden Bpp-cam konnte die Zielverbindung $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21** isoliert werden. Bei den übrigen Bispyrazolylpyridinliganden mit C_2 -Symmetrie war keine der durchgeführten Syntheserouten zum Ruthenium(II)komplex erfolgreich. Ursächlich hierbei waren einerseits die sterische Hinderung durch den chiralen Bispyrazolylpyridinliganden selbst, als auch die Hinderung durch die sperrigen Triphenylphosphanliganden am Metallzentrum. Ferner fehlten den C_2 -symmetrischen Liganden die elektronischen Voraussetzungen in Form einer Olefineinheit zur Vorkoordination des Metallzentrums mittels π -Wechselwirkung. Diese hätte das Metallzentrum in die Bindungstasche dirigieren können. Beim einseitig durch die Allylkette funktionalisierten chiralen Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam-al hinderten wahrscheinlich die Methylgruppen am Pyrazolring die Komplexbildung, da die Vorkoordination sterisch unterbunden wurde.

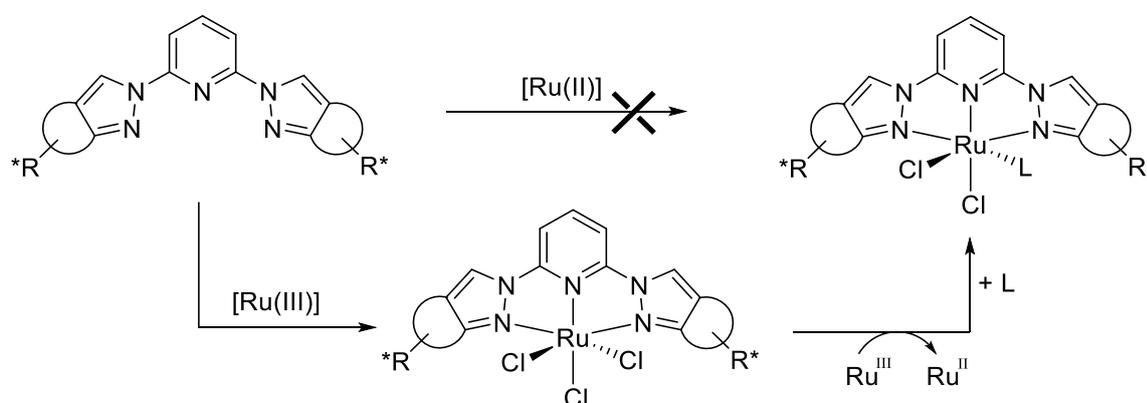
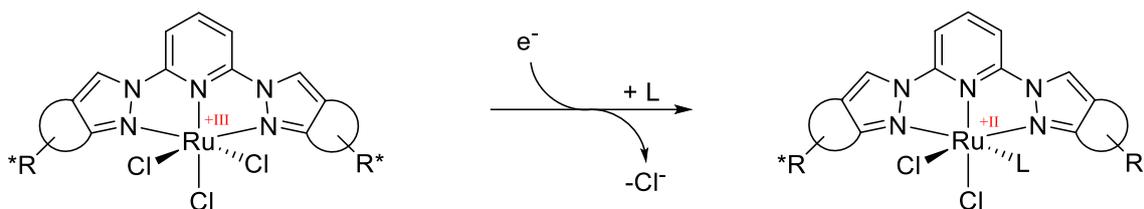


Abb. 102: Syntheserouten zur Darstellung chiraler Ruthenium(II)komplexe via Direktsynthese (oben) und Ligandenaustausch nach Reduktion (unten).

Zur Lösung dieser Problemstellung wurden stattdessen zunächst Ruthenium(III)komplexe durch Umsetzung mit den chiralen Liganden in hohen Ausbeuten synthetisiert und charakterisiert. Diese sollten nun durch Reduktion und Einführung weiterer geeigneter Liganden am Metallzentrum zu Ruthenium(II)komplexen umgesetzt werden. Diese standen dann für Untersuchungen in der asymmetrischen katalytischen Transferhydrierung zur Verfügung.

3.4. Synthese chiraler Rutheniumkomplexe durch Reduktion

Die aus Kapitel 3.3.2 bekannten Ruthenium(III)komplexe sollten nun unter Variation der Reaktionsbedingungen und der Reduktionsmittel zu Ruthenium(II)verbindungen reduziert werden. Hierbei sollten nach Zugabe geeigneter Liganden diese am Metallzentrum koordinieren und so die ursprünglich favorisierten Komplexe des Typs $[\text{Ru}(\text{Bpp}^*)\text{Cl}_2\text{L}]$ ergeben (s. Reaktionsschema in Abb. 103).



L = z.B. PPh_3 , PMe_3 , THT, DMSO, MeCN, BzCN

Abb. 103: Allgemeines Reaktionsschema zur Reduktion und Substitution chiraler Ruthenium(III)-komplexe.

Die Verwendung von Reduktionsmitteln in stöchiometrischen Mengen oder gar im Überschuss führt bei der in Abb. 103 gezeigten Reaktion zur Entstehung entsprechender Mengen an Chloridsalzen. Im Sinne einer *Grünen Chemie* sollten daher Reduktionsmittel eingesetzt werden, welche beispielweise hinsichtlich Umweltverträglichkeit und Nachhaltigkeit vorteilhaft sind. Daher wurde zunächst elementares Zink in Form von Zinkpulver eingesetzt.

3.4.1. Darstellung von Ruthenium(II)komplexen mit Phosphanliganden

Die chiralen Ruthenium(III)komplexe **17** – **20** wurden mit Zink in einem polaren Lösungsmittel, wie z.B. Ethanol, suspendiert und ein Äquivalent des gewünschten Liganden zugegeben. Dies war zunächst Triphenylphosphan. Diese Reaktionsmischung wurde dann bis zum Farbumschlag nach dunkelrot refluxiert, was die Bildung einer Ruthenium(II)spezies indizierte. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde versucht, den orangefarbenen Rückstand in Dichlormethan aufzunehmen und zu filtrieren. Zusätzlich zum entstandenen farblosen Zinkchlorid wurde allerdings ein weiterer, in Dichlormethan unlöslicher, orangefarbener Feststoff erhalten. Dieser machte den Großteil des festen farbigen Rückstandes aus. Da aus den früheren Experimenten (vgl. Kapitel 3.3.2) bekannt war, dass die Löslichkeit der Zielkomplexe in Dichlormethan gegeben sein sollte, handelte es sich bei dem erhaltenen Feststoffgemisch folglich nicht um den gewünschten Komplex. Da die Löslichkeit auch in anderen unpolaren wie auch polaren Lösungsmitteln nur mäßig, aber anteilig immer gegeben war, konnte die Verbindung nicht analysenrein isoliert und charakterisiert werden, sondern fiel als Nebenprodukt stets als Verunreinigung in der Zielverbindung an. Weder durch Kristallisation, noch durch chromatographische Separationsversuche war eine vollständige Abtrennung erfolgreich. Bei diesem gebildeten Nebenprodukt handelte es sich wahrscheinlich um den in Abb. 104 gezeigten monokationischen Komplex.

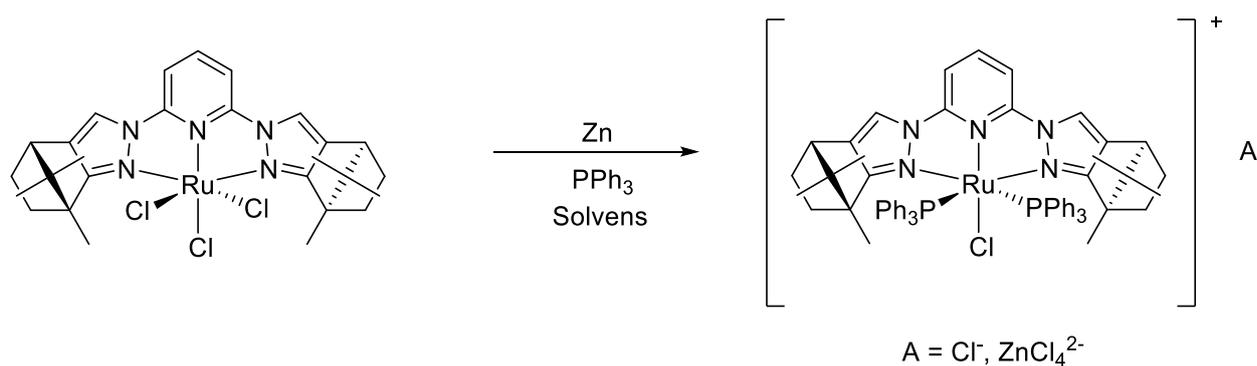


Abb. 104: Reaktionsschema zur Reduktion mit Zink unter Bildung eines monokationischen Rutheniumkomplexes am Beispiel von [Ru(Bpp-cam)Cl₃] **17**.

Das im Reaktionsverlauf gebildete Zinkchlorid wirkt als Lewisäure, welche die Entstehung eines monokationischen Ruthenium(II)komplexes verursachen würde.^[112] Hierbei käme es insgesamt zur Dissoziation zweier Äquivalente der axialständigen Chloridoliganden. Diese würden dann entweder zu Zinkchlorid reagieren, bzw. als Chloridgegenion verbleiben. Die beiden freien Koordinationsstellen am Metallzentrum

würden dann insgesamt durch zwei Triphenylphosphanliganden besetzt. Durch Zinkchlorid als Lewisäure würde dieser Effekt noch verstärkt werden.^[113] Zusätzlich könnte es zur Entstehung von Tetrachlorozinkaten (ZnCl_4^-) gekommen sein. Diese wirkten dann als verbrückende Gegenionen zwischen zwei monokationischen Rutheniumkomplexen. Diese Mischung wäre letztlich aufgrund stark unterschiedlicher Solvatisierungseigenschaften, insbesondere der gebildeten Zinkate, in diversen Lösungsmitteln schwer solvatisierbar.

Durch die Verwendung elementaren Calciums als Reduktionsmittel war der orangefarbene Rückstand in Dichlormethan dagegen löslich. Die Bildung von Tetrachlorocalcinat ist nicht möglich, womit die Bildung von Dimeren oder gar Polymeren umgangen werden konnte. Allerdings wurde auch bei dieser Reaktion eine weitere unerwartete Anomalie beobachtet. Nach Aufarbeitung durch Fällung aus *n*-Hexan und Waschen mit Diethylether veränderte sich die Farbe des Feststoffs in kurzer Zeit von einem kräftigen Orange hin zu einem Ockerton. Der neutrale Rutheniumkomplex sollte als Feststoff auf Grund seiner Valenzelektronenzahl von 18 erfahrungsgemäß oxidations- und feuchtigkeitsunempfindlich sein.

Aus den in Abb. 105 gezeigten $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum lassen sich zwei Signale erkennen. Das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 48.3 ppm ist dem gewünschten Zielprodukt in Form des neutralen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21** zuzuordnen. Dagegen stammt das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 18.6 ppm wiederum von der monokationischen, zweifach durch Triphenylphosphan substituierten Verbindung. Eine entsprechende chemische Verschiebung wurde von Beach *et al.* für einen ähnlichen Bispyrazolylpyridin koordinierten Rutheniumkomplex nach Reduktion und Umsetzung mit Triphenylphosphan beobachtet.^[114] Interessanterweise koordinieren dann zwei sterisch sehr anspruchsvolle Liganden am Metallzentrum, was zuvor selbst im Rahmen der Komplexbildung von Ruthenium(II)-Vorstufen bereits zu Problemen führte. Allerdings ist die Affinität von Ruthenium zu Phosphanliganden sehr hoch, was die Zweifachkoordination erklärt. Die hohe Elektronendichte des Bispyrazolylpyridinliganden mit den elektronenreichen Pyrazolringen (π -Überschussaromaten) begünstigt zudem die Dissoziation des Chloridoliganden.

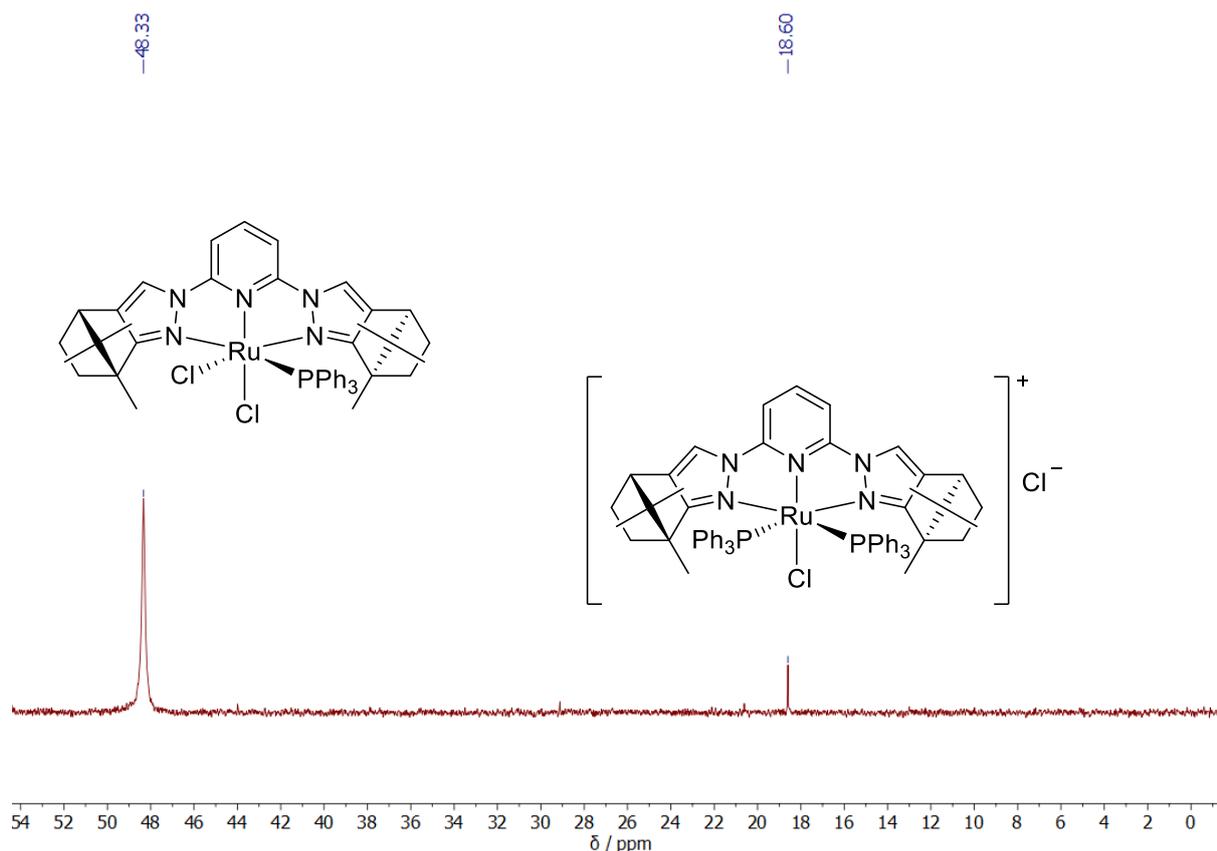


Abb. 105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des durch Reduktion mit Calcium und Substitution durch PPh_3 erhaltenen Feststoffs.

Selbst bei Zugabe eines Äquivalents oder eines Unterschusses von Triphenylphosphan war die Bildung des zweifach substituierten kationischen Komplexes nachweisbar. Mit zunehmender Reaktionsdauer erhöhte sich zudem der Anteil des monokationischen Komplexes. Die Verwendung polarer Lösungsmittel und Durchführung bei Temperaturen von 60 °C bis 80 °C begünstigen die Bildung kationischer Komplexe, da hierbei die Dissoziation der Chloridoliganden gefördert und die Löslichkeit des kationischen Produktes erhöht wird. Bei Verwendung unpolarer Lösungsmittel oder niedrigerer Temperaturen wurde überhaupt keine Reduktion beobachtet. Es war es also unabdingbar, polare Lösungsmittel zu verwenden. Der intermediär gebildete 16-Valenzelektronenkomplex koordinierte hierbei wahrscheinlich ein polares Lösungsmittelmolekül, bevor der eigentliche Ligand in Form von Triphenylphosphan koordinierte.

Die nach Aufarbeitung erfolgte Farbänderung von orange zu einem Ockerfarbton lässt sich durch die Hydrolyseempfindlichkeit und die folgende Zersetzung des monokationischen Rutheniumkomplexes erklären. Durch die ionischen Eigenschaften wurde die Hydrophilie des Komplexes erhöht. Die leichte Dissoziierbarkeit eines Triphenylphosphanliganden ermöglichte wahrscheinlich die Koordination eines Wassermoleküls, was letztlich zur Zersetzung des Komplexes führte. Die Verwendung von Natriumamalgam als Reduktionsmittel führte in Tetrahydrofuran ebenfalls zu anteilig gebildetem monokationischem Nebenprodukt, welches sich als nicht vollständig abtrennbar herausstellte.

Nach der literaturbekannten Vorschrift von Beach *et al.* wurde schließlich die Verwendung von Triethylamin als Reduktionsmittel getestet.^[114] Allerdings wurde auch hierbei die Bildung monokationischer Komplexe beobachtet. Beach *et al.* beschrieben ebenso wie Du *et al.* und Deng *et al.*, dass die gezielte Synthese durch Reduktion mit Triethylamin und Zugabe von Triphenylphosphan stets zum anteiligen Erhalt des monokationischen Nebenproduktes führte.^[107,114,115] Die von Beach *et al.* zunächst postulierte *cis*-Konfiguration der Triphenylphosphanliganden am Metallzentrum konnten Deng *et al.* nach Erhalt einer Kristallstruktur widerlegen.^[107] Die hierfür jeweils verwendeten Bispyrazolypyridinliganden für diese Arbeiten waren jedoch sterisch deutlich weniger anspruchsvoll, als die im Rahmen dieser Dissertation eingesetzten chiral funktionalisierten Liganden, jedoch mit ähnlichen elektronischen Eigenschaften im Ligandenrückgrat. Weder durch Kristallisationsversuche, noch durch Chromatographie ließen sich die beiden Komplexspezies ausreichend separieren. Erschwerend kam hinzu, dass die leichte Dissoziierbarkeit der Phosphanliganden während der Aufreinigungsversuche zur Zersetzung der Komplexe, teilweise unter Oxidation der Phosphane, führte.

Während der Neutralkomplex eine C_1 -Symmetrie aufweist, besitzt der kationische Komplex eine Drehachse entlang der *N-Ru-Cl*-Achse und ist C_2 -symmetrisch. Das Vorhandensein beider Komplexspezies ließ die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Produktgemisches sehr komplex werden, da sowohl chemisch äquivalente Protonen des kationischen Komplexes vorhanden waren und einen eigenen Signalsatz generierten, als auch die nicht homotopen Protonen des Neutralkomplexes. Die geringe Löslichkeit der kationischen Komplexe erschwerte hierbei die genaue Zuordnung zusätzlich.

Der Mechanismus der Reduktion des Rutheniumkomplexes durch Triethylamin konnte nicht vollständig aufgeklärt werden. Jedoch erfolgt dieser wahrscheinlich radikalisch. In Anlehnung an literaturbekannte Arbeiten kann das in Abb. 106 gezeigte Reaktionsschema postuliert werden.^[116–119] Das freie Elektronenpaar am Stickstoffatom des Triethylaminmoleküls kann durch thermische Aktivierung möglicherweise ein Radikal ausbilden und ein Elektron auf das Metallzentrum des 17-Valenzelektronenkomplexes übertragen. Durch Dissoziation eines Chloridoliganden wird die frei gewordene Koordinationsstelle im Folgenden durch einen Triphenylphosphanliganden besetzt.

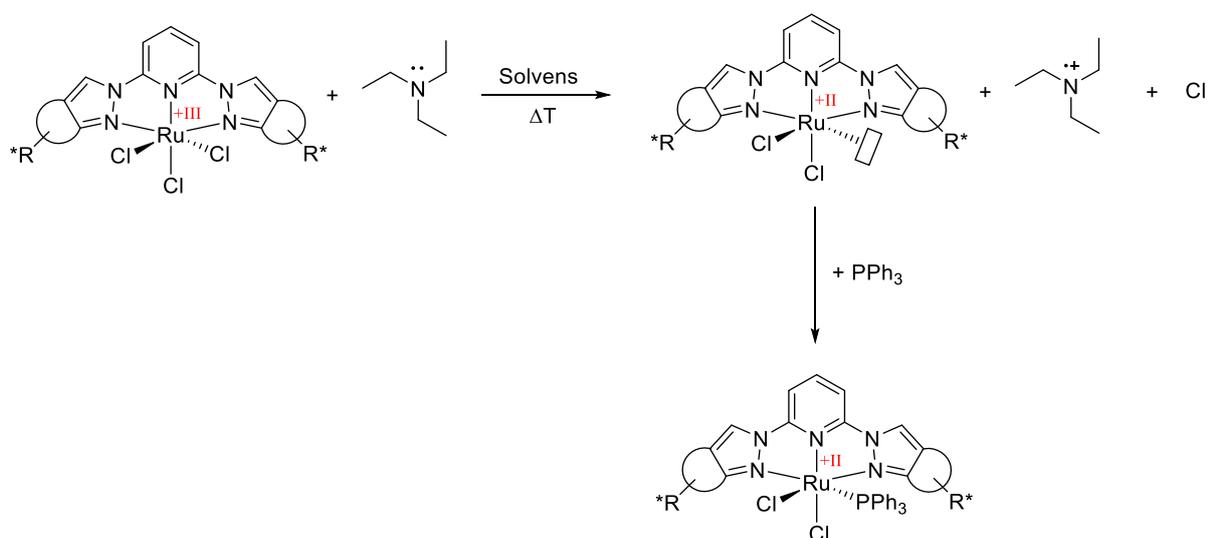


Abb. 106: Postuliertes Reaktionsschema zur Reduktion der Rutheniumkomplexe.^[116–119]

Das intermediär gebildete Triethylammoniumradikal kann wiederum weiterreagieren, wobei auch hierfür lediglich der Mechanismus (s. Abb. 107) postuliert werden kann. Die Reaktionsschritte sind dabei als Gleichgewichtsreaktionen anzusehen. Hierbei käme es im Uhrzeigersinn durch Eliminierung eines Wasserstoffradikals zur Entstehung eines Iminiumkations. Durch Abspaltung eines Protons unter Entstehung von HCl mit dem zuvor dissoziierten Chloridoliganden käme es dann zur Ausbildung von *N,N*-Diethylethenamin. Bei Betrachtung des linksseitigen Weges käme es hingegen erst zur Abspaltung eines Protons unter Bildung von HCl und eines Radikals am α -Kohlenstoffatom des Amins. Durch anschließende Dissoziation eines Wasserstoffradikals würde man wiederum *N,N*-Diethylethenamin erhalten.^[116–119]

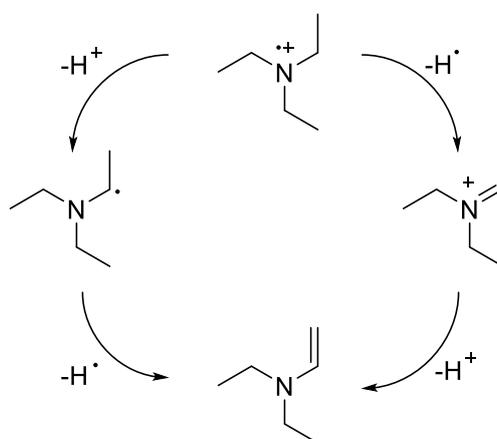


Abb. 107: Postulierter Mechanismus zur Weiterreaktion des Triethylammoniumradikals.^[116–119]

Für die vorausgegangenen Experimente wurden die entsprechenden Ruthenium(III)komplexe **17 – 20** jeweils zusammen mit dem Reduktionsmittel und Triphenylphosphan mit polaren Lösungsmitteln unter Inertbedingungen versetzt und refluxiert. Bei Experimenten, in denen zunächst die Reduktion abgewartet wurde und dann eine Zugabe von Triphenylphosphan erfolgte, wurde stets eine sofortige Farbänderung der dunkelroten Lösung zu dunkelbraun/grün beobachtet. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass der während der Reduktion gebildete 16-Valenzelektronen Komplex mit einem Ruthenium(II)metallzentrum äußerst reaktiv und somit extrem luft- und hydrolyseempfindlich war. Daher mussten die Reduktion und nachfolgende Substitution unter vollständigen Inertbedingungen erfolgen.

Neben der Umsetzung mit Triphenylphosphan unter Reduktion mit Triethylamin des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** wurde außerdem die analoge Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18** durchgeführt. Auch unter Verwendung des Ruthenium(III)komplexes mit menthylfunktionalisiertem Bispyrazolylpyridinliganden war keine ausreichende Separierbarkeit nach erfolgter Synthese gegeben. Das in Abb. 108 gezeigte $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum weist zwei Signale auf. Während das intensivste Signal mit einer chemischen Verschiebung von 44.2 ppm dem Zielkomplex zugeordnet werden kann, ist für das Signal bei einer chemischen Verschiebung von 39.0 ppm keine konkrete Zuweisung möglich. Erwartungsgemäß sollte ein *trans* zum PPh_3 -Liganden koordinierender zweiter Triphenylphosphanligand ein Signal mit einer chemischen Verschiebung zwischen 15 ppm und 25 ppm erzeugen.^[69,107,114,115] Die mittels ^1H -NMR-Spektroskopie erhaltenen Daten gaben diesbezüglich keinen Aufschluss.

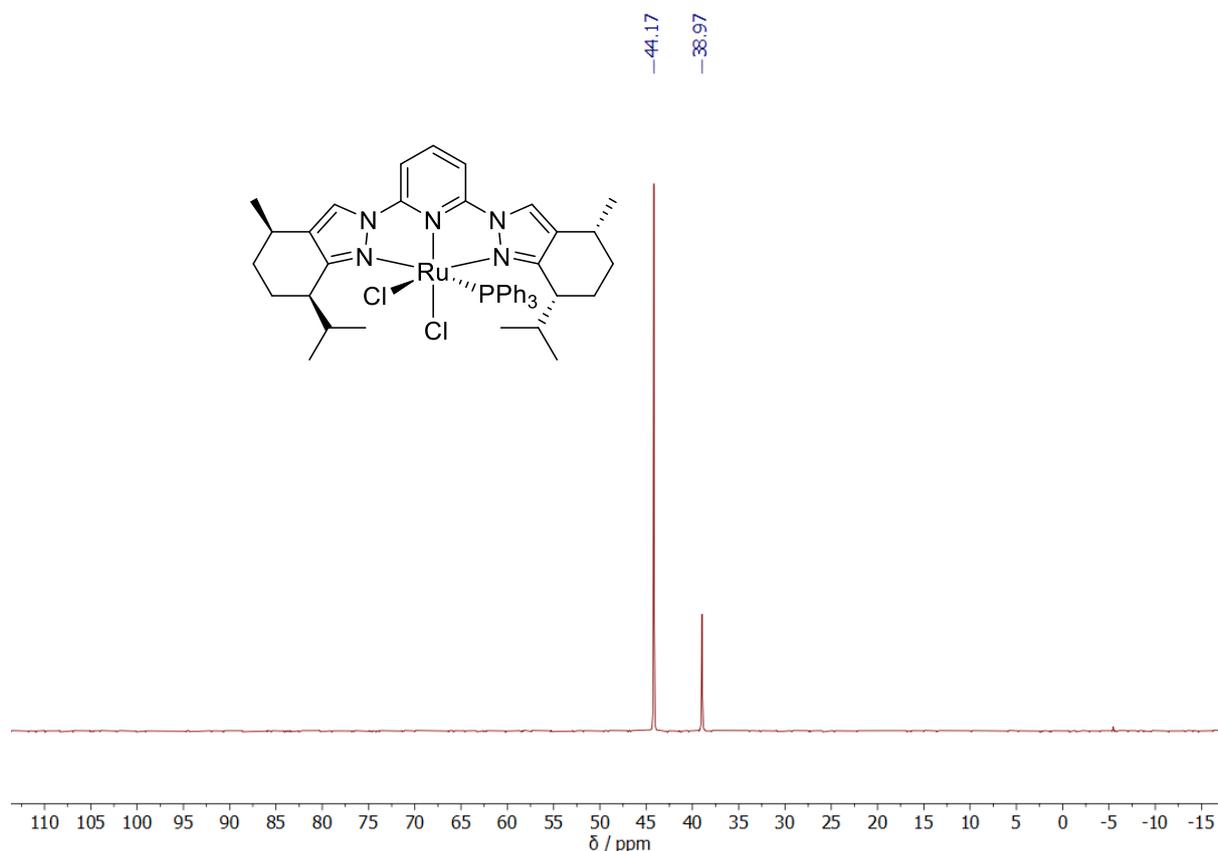


Abb. 108: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **23**.

Durch Eindiffundieren von *n*-Pentan in eine konzentrierte Lösung des Produktgemisches in Chloroform wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle des einfachsubstituierten Neutralkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ in geringer Ausbeute erhalten.

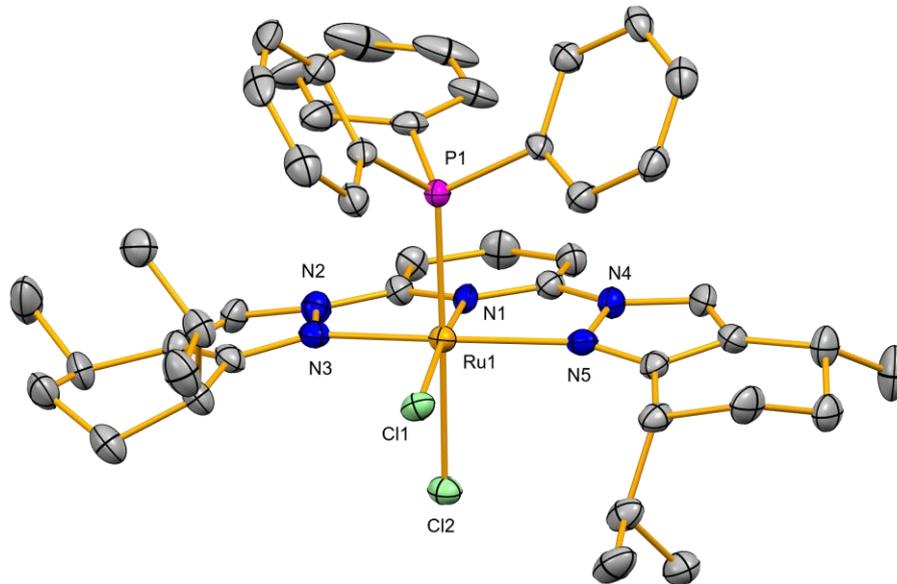


Abb. 109: Struktur von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **23** im Festkörper (Wasserstoffatome ausgeblendet).

In der in Abb. 109 gezeigten Festkörperstruktur des Neutralkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ geht die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Komplexes hervor. Die Verbindung kristallisiert im monoklinen Kristallsystem $P2_1$. Ferner ist die sterische Abschirmung des Metallzentrums durch die sperrigen chiralen Funktionalitäten im Ligandenrückgrat deutlich zu erkennen. Während der Triphenylphosphanligand und ein Chloridligand *cis*-ständig zum Pyridinstickstoffatom N1 am Metallzentrum koordinieren, ist der Chloridligand Cl1 *trans*-ständig zu N1 koordiniert. Nachfolgend sind ausgewählte Bindungsparameter der Festkörperstruktur aufgeführt.

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **23** im Einkristall.

Bindungslänge / Å			
Ru1–N1	1.996(4)	N2–N3	1.389(7)
Ru1–N3	2.081(5)	N4–N5	1.406(6)
Ru1–N5	2.098(5)	Ru1–Cl1	2.4332(12)
Ru1–P1	2.3116(15)	Ru1–Cl2	2.4548(14)

Tab. 6: Ausgewählte Bindungswinkel von [Ru(Bpp-men)Cl₂PPh₃] **23** im Einkristall.

Bindungswinkel /°			
N1–Ru1–Cl1	173.14(13)	N1–Ru1–N3	78.30(18)
N3–Ru1–N5	156.84(18)	N1–Ru1–N5	79.50(18)
P1–Ru1–Cl1	95.81(5)	N1–Ru1–P1	90.96(13)
P1–Ru1–Cl2	176.54(6)	N3–Ru1–P1	93.46(13)
N3–Ru1–Cl1	102.29(14)	N5–Ru1–P1	93.43(12)
N5–Ru1–Cl1	98.98(14)	N1–Ru1–Cl2	86.03(13)
N5–Ru1–Cl2	87.70(13)	N3–Ru1–Cl2	84.28(13)

Die in Tab. 6 aufgeführten Bindungswinkel im Komplex zeigen deutlich dessen verzerrt oktaedrische Geometrie. So reicht nur der axiale Bindungswinkel P1–Ru1–Cl1 (176.54°) und der äquatoriale Bindungswinkel N1–Ru1–Cl1 (173.14°) annähernd an einen linearen Bindungswinkel heran.

Neben der Separation von neutralen und kationischen Komplexspezies stellte die Abtrennung des während der Reaktion entstandenen Triethylammonium Hydrochloridsalzes eine Herausforderung dar. Auf Grund der ähnlich guten Löslichkeit der Komplexe und dieses Salzes in denselben Lösungsmitteln sowie der Hydrolyseempfindlichkeit der anteilig enthaltenen kationischen Komplexspezies gestaltete sich der analysenreine Erhalt schwierig. Eine wässrige Aufreinigung führte stets unmittelbar zur Zersetzung der anteilig vorhandenen kationischen Komplexspezies und resultierte in einem inseparablen Gemisch aus Zersetzungsprodukten, Intermediaten und eigentlicher Zielverbindung. Die leichte Dissoziierbarkeit der sperrigen Phosphanliganden begünstigte dies. Die Problematik der Abtrennung der gebildeten Chloridsalze stellte sich auch bei den vorausgegangenen Experimenten mit den Reduktionsmitteln Zink und Calcium. Tabelle 7 fasst die verwendeten Reduktionsmittel und deren Nachteile zusammen.

Tab. 7: Überblick der verwendeten Reduktionsmittel und deren Nachteile.

Reduktionsmittel	Nachteile
Zn	Zinkatbildung
Ca	Abtrennbarkeit
NaHg	Toxizität
NEt ₃	Abtrennbarkeit

Auf Grund der mangelnden Reinheit und der Labilität der erhaltenen Komplexe [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] **21** und [Ru(Bpp-men)Cl₂PPh₃] **23** wurden diese Experimente nicht auf die weiteren Ruthenium(III)komplexe ausgeweitet. Stattdessen sollte die Verwendung anderer Liganden untersucht werden. Die Anforderungen an diese waren zum einen die stabile Koordination am Metallzentrum durch σ -Donor- oder π -Akzeptoreigenschaften, zum anderen aber auch die gleichzeitig leichte Dissoziierbarkeit für katalytische Anwendungen. Phosphanliganden, wie etwa PMe₃, Nitrile, wie Acetonitril oder Schwefelverbindungen wie DMSO bieten starke σ -Donor-, bzw. π -Akzeptorfunktionalität. Allerdings wäre die spätere Dissoziation vom Metallzentrum auf Grund dieser besonders stark ausgeprägten Eigenschaften deutlich erschwert. Darüber hinaus sollten die damit synthetisierten Ruthenium(II)komplexe eine ausreichend hohe Stabilität besitzen und unter Nichtinertbedingungen als Katalysator einsetzbar sein. Auf Grund der bei den monokationischen Bis(triphenylphosphan)ruthenium(II)komplexen auftretenden schnellen Zersetzung an Luft durch die leichte Dissoziierbarkeit der Phosphanliganden mussten entsprechend stabilere Komplexverbindungen dargestellt werden. Dafür sollte auf eine aus Kapitel 3.3.1 bekannte Koordinationsumgebung zurückgegriffen werden. Ziel hierbei sollte erneut die Synthese neutraler Ruthenium(II)komplexe sein. Die hierzu am Metallzentrum koordinierenden Liganden sollten anschließend bei Bedarf zum Beispiel gegen Phosphanliganden substituiert werden. Da allerdings wegen der elektronenreichen Bispyrazolylpyridinliganden eine erneute Bildung kationischer Komplexe erwartbar war, sollten diese in Bezug auf eine mögliche Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit hinreichende Stabilität aufweisen, um in späteren Katalysreaktionen eingesetzt werden zu können.

3.4.2. Darstellung von Ruthenium(II)komplexen mit THT-Liganden

Gegenüber phosphor- oder stickstoffhaltigen Liganden ist die Verwendung von Thiolen oder Thioethern in der Rutheniumkomplexchemie weniger weit verbreitet. Wegen ihrer starken Koordination an Übergangsmetalle wie Platin oder Palladium, müssen Schwefelverbindungen aus Kraftstoffen entfernt werden, da diese sonst als Katalysatorgift wirken.^[120] Die Entdeckung des schwefelhaltigen Heterozyklus Thiophen geht auf Victor Meyer im Jahre 1882 zurück.^[121] Die Verwendung von Tetrahydrothiophen (THT, s. Abb. 110) als Ligand wurde erstmals 1962 für den Komplex $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{THT})_3]$ beschrieben.^[122]



Abb. 110: Molekülstruktur von Tetrahydrothiophen.

THT ermöglicht durch die freien Elektronenpaare am Schwefelatom die Koordination am Metallzentrum durch Ausbildung einer σ -Donorwechselwirkung. Da zwei freie Elektronenpaare am Donoratom zur Verfügung stehen, ist potentiell auch eine Verwendung als verbrückender Ligand denkbar.^[109] Dagegen ist die π -Akzeptorfähigkeit von THT im Vergleich mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen, z.B. SO_2 , mit am geringsten. Es lässt sich folgende Reihung bezüglich der π -Akzeptorfähigkeit vornehmen:



Somit erfolgt die Koordination von THT an Metallzentren ausschließlich als σ -Donor. Folglich sollte THT bei einer späteren Substitution gegen andere Liganden oder in der katalytischen Anwendung der Rutheniumkomplexe leicht dissoziieren.

Auf Grund dieser Eigenschaften sollten die chiralen Ruthenium(III)komplexe unter Reduktion mit Tetrahydrothiophen umgesetzt werden, um Neutralkomplexe für enantioselektive katalytische Transferhydrierreaktionen gemäß des in Abb. 111 gezeigten Reaktionsschemas darzustellen. Als Reduktionsmittel wurde wiederum Triethylamin eingesetzt.

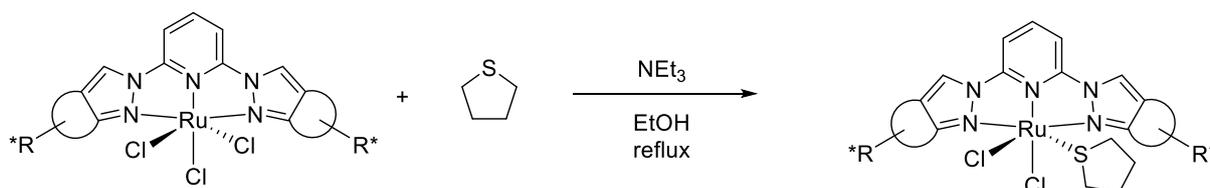


Abb. 111: Allgemeines Reaktionsschema zur Substitution der Rutheniumkomplexe mit THT.

Hierzu sollten die Ruthenium(III)komplexe zusammen mit THT in Ethanol vorgelegt werden, bevor anschließend Triethylamin zugesetzt und die Reaktionsmischung refluxiert wurde. Bereits nach etwa 20 – 30 Minuten war ein Farbumschlag der dunkelgrün/braunen Suspension zu einer dunkelroten Lösung erkennbar. Die flüchtigen Bestandteile wurden entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und zur Abtrennung des entstandenen Triethylammoniumsalzes mit Wasser gewaschen.

Nach dieser allgemeinen Reaktionsvorschrift wurde zunächst $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** mit THT umgesetzt (s. Abb. 112). Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des isolierten Feststoffs in Dichlormethan wurde orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 76 % erhalten. Bereits die Charakterisierung mittels Elementaranalyse war nicht konform mit den Daten des erwarteten Zielkomplexes. Der ermittelte nahezu doppelt so hohe Wert für den Schwefelanteil der Verbindung deutete erneut auf den Erhalt eines monokationischen, zweifach durch THT koordinierten Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ hin.

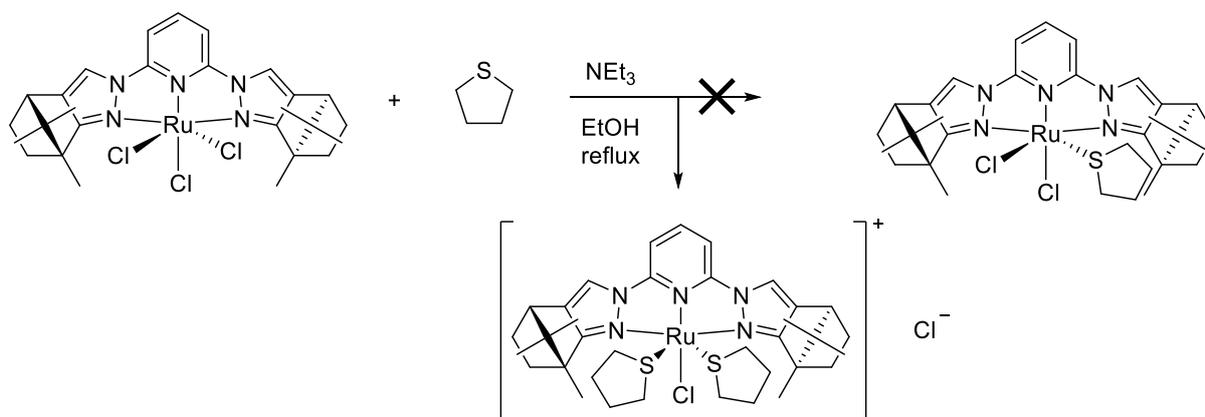


Abb. 112: Reaktionsschema zur Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ und Substitution durch THT zu **22**.

Die Vermutung zur Zweifachsubstitution unter Entstehung eines monokationischen Ruthenium(II)komplexes ließ sich nach Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie bestätigen. Aus dem in Abb. 113 gezeigten ^1H -NMR-Spektrum zu **22** geht hervor, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um einen C_2 -symmetrischen Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ mit zwei Tetrahydrothiophenoliganden handelt. Auf Grund der Verhältnisse der von den THT-Liganden herrührenden Dublettsignale bei einer chemischen Verschiebung von 2.22 ppm (H^{15}) und des breiten Singulettsignals bei 1.56 ppm (H^{16}) zu den Signalen der Protonen des Bispyrazolylpyridinliganden lässt sich das Vorhandensein zweier Äquivalente des THT-Liganden bestätigen.

Die dreachsensymmetrische Koordinationsgeometrie im Komplex entlang der äquatorialen $N_{\text{Pyridin}}\text{-Ru-Cl}$ -Bindungen lässt sich ebenfalls erkennen. Nur die zwei zueinander *trans*-ständigen THT-Liganden können diese Drehachse und eine entsprechende C_2 -Symmetrie generieren. Daher sind die Protonen der THT-Liganden und insbesondere jene des Bispyrazolylpyridinliganden jeweils homotop und erzeugen nur einen entsprechenden Signalsatz. Im Gegensatz hierzu sei auf den neutralen Ruthenium(II)komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21** aus Kapitel 3.3.1 und dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 83) verwiesen. In diesem lag keine derartige Rotationssymmetrie vor und daher war in den dazugehörigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ein zusätzlicher Signalsatz zu erkennen. Auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (s. Anhang) fand sich nur ein Signalsatz und verifiziert den Erhalt des kationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$. Die 2D-NMR-Spektren (s. digitaler Anhang) untermauern die Zuordnung.

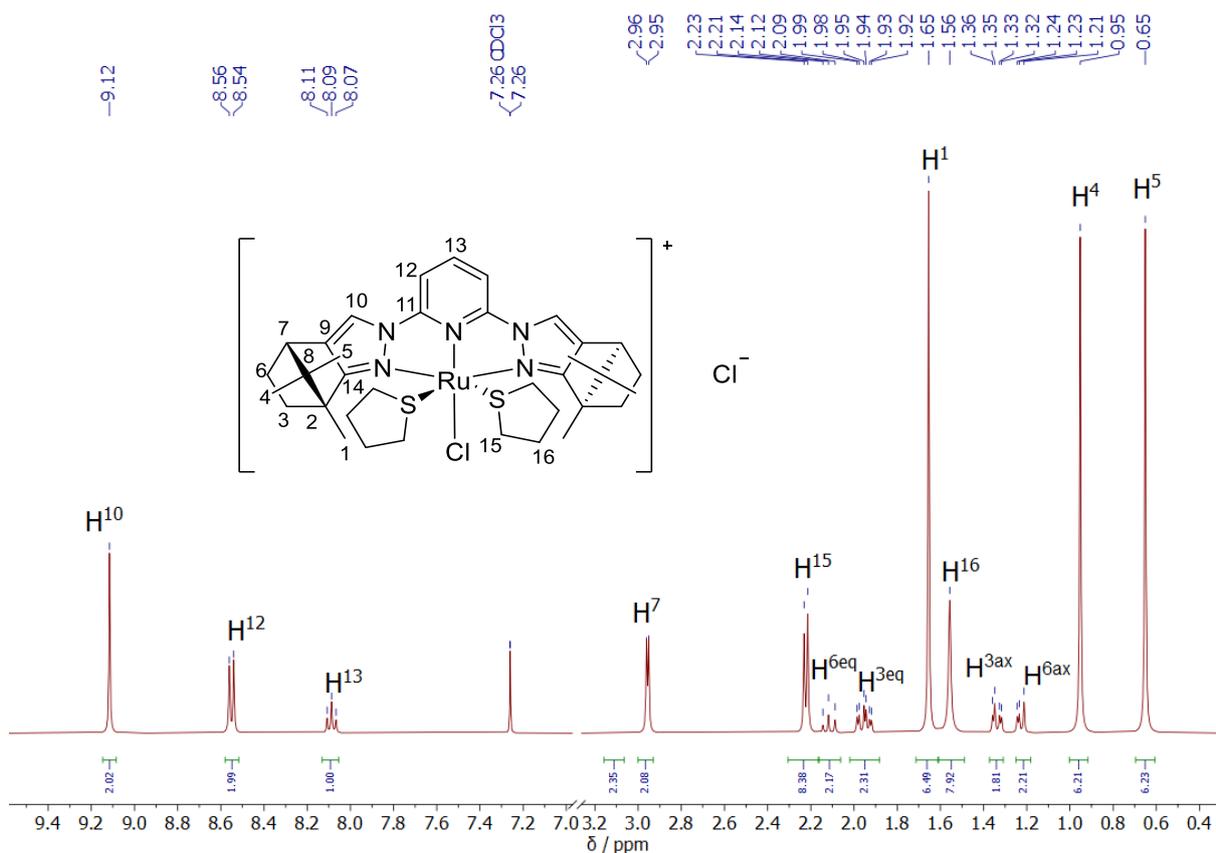


Abb. 113: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des kationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22**.

Auf Grund der geringen relativen Häufigkeit des NMR-aktiven Isotops ^{33}S von lediglich etwa 0.75 % (im Vergleich: 100 % bei ^{31}P , 1.06 % von ^{13}C , 0.38 % bei ^{15}N) und der lediglich im Komplex koordinierten Schwefelatome war eine Aufnahme von ^{33}S -NMR-Spektren nicht möglich.^[95] Die Signale im ^{15}N -NMR-Spektrum (s. Abb. 114) des Rutheniumkomplexes **22** weisen insgesamt eine deutliche Hochfeldverschiebung auf. Insbesondere die an der Koordination des elektronenreichen Metallzentrums beteiligten Stickstoffatome N^{a} (-175.0 ppm) und N^{c} (-165.6 ppm) werden durch die π -Rückbindung noch stärker abgeschirmt. So ergibt sich gegenüber dem freien Liganden eine Hochfeldverschiebung des zu N^{a} gehörigen Signals im Komplex von 39 ppm. Der zu N^{a} *trans*-ständige Chloridoligand zieht dabei allerdings wiederum etwas Elektronendichte ab ($-I$ -Effekt). Bei N^{c} ergibt sich eine Verschiebung von 63 ppm hin zu höherem Feld. Die Pyrazolringe sind bereits π -Überschussaromaten. Das nichtkoordinierende Stickstoffatom N^{b} ist durch die benachbart stattfindende Koordination kaum beeinflusst. Das dazugehörige Signal erscheint bei um etwa 7 ppm geringfügig tieferem Feld von -155.5 ppm.

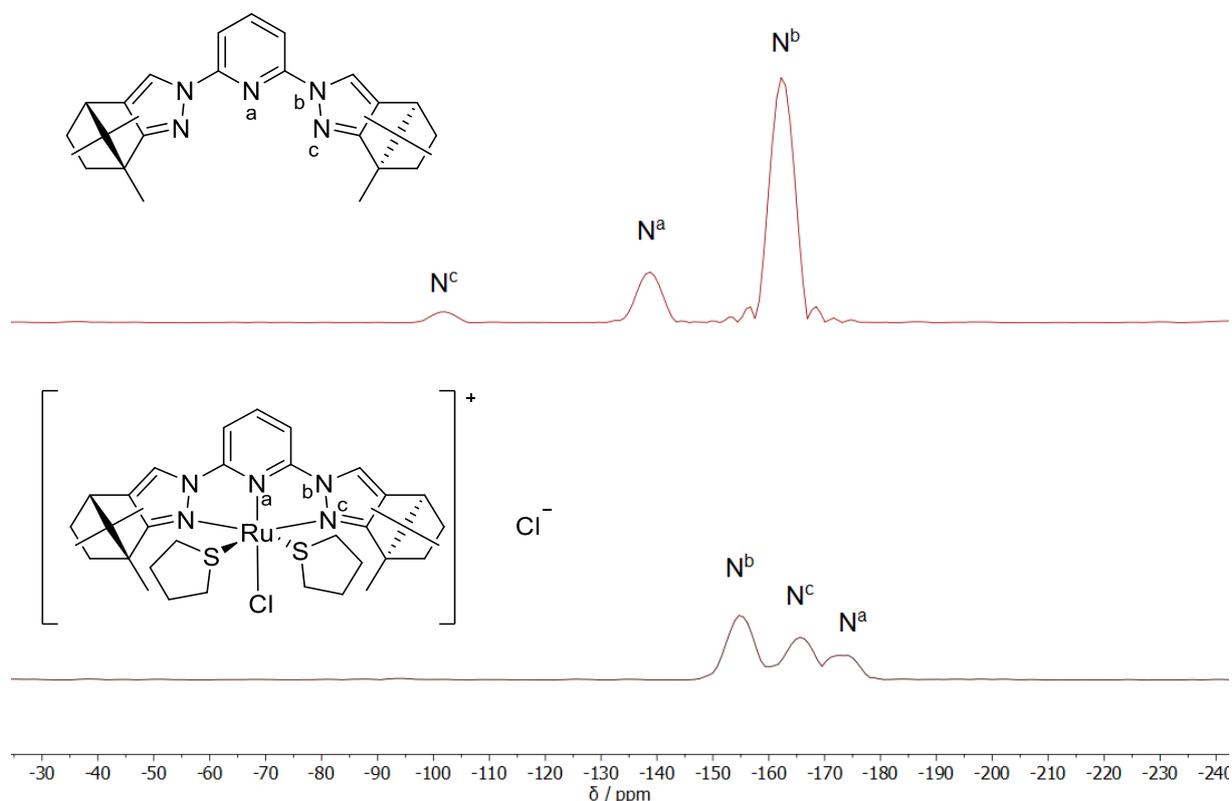


Abb. 114: Vergleich der ^{15}N -NMR-Spektren (376.0 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22** (unten) und des freien Liganden **Bpp-cam** **3** (oben).

Auch die Charakterisierung mittels ESI-Massenspektrometrie belegte den Erhalt des kationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22**. Dabei war nur diese Verbindung nachweisbar, während die Zielverbindung in Form des Neutralkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{THT}]$ nicht beobachtet wurde. Die experimentell erhaltenen Daten stimmen gut mit der Simulation des Isotopenmusters überein (s. Abb. 115).

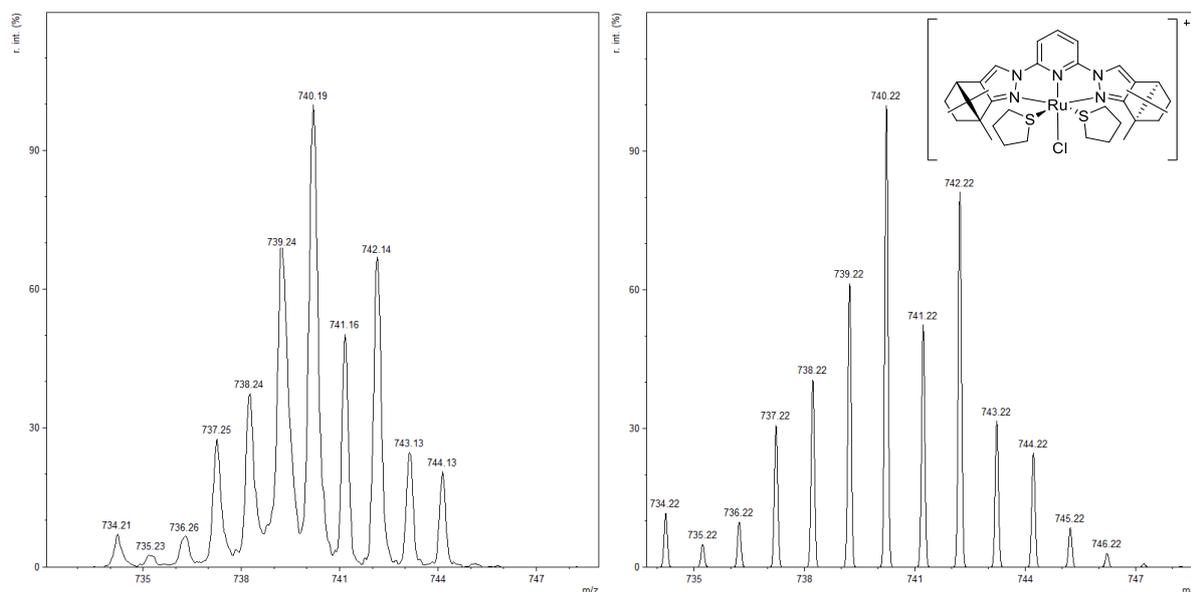


Abb. 115: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]^+$, Experiment links / Simulation rechts.

Die Reduktion der Ruthenium(III)vorstufe **17** und die Substitution durch Tetrahydrothiophen ergab demnach den C_2 -symmetrischen kationischen Ruthenium(II)komplexe der Formel $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$. Des Weiteren ist zu beachten, dass der orangefarbene Komplex unempfindlich gegenüber Hydrolyse und Oxidation war, im Gegensatz zu dem analogen Komplex mit zwei Triphenylphosphanliganden. Auch ist festzuhalten, dass kein Neutralkomplex des Typs $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2(\text{THT})_2]$ erhalten wurde, auch nicht anteilig.

In Anlehnung an die zuvor durchgeführte Reduktion des chiralen Ruthenium(III)-komplexes unter Einführung zweier THT Substituenten sollten diese Reaktionen auch mit dem entsprechenden menthylfunktionalisierten Ruthenium(III)komplex untersucht werden. Hierzu wurde nach der allgemeinen Synthesevorschrift $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18** zusammen mit dem Reduktionsmittel Triethylamin und dem Liganden Tetrahydrothiophen mit Ethanol versetzt und die Reaktionsmischung bis zum Farbumschlag unter Entstehung einer dunkelroten Lösung refluxiert (s. Abb. 116). Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde der dunkelrote Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die aufkonzentrierte Lösung vorsichtig mit Diethylether überschichtet. Hierdurch wurden dunkelrote Kristalle in einer Ausbeute von 51 % analysenrein erhalten. Auch bei diesem Komplex konnte anhand der Elementaranalyse durch einen, im Vergleich zum Neutralkomplex, doppelt so hohen Anteil an Schwefel von einem kationischen Ruthenium(II)komplex mit zwei Tetrahydrothiophenoliganden ausgegangen werden.

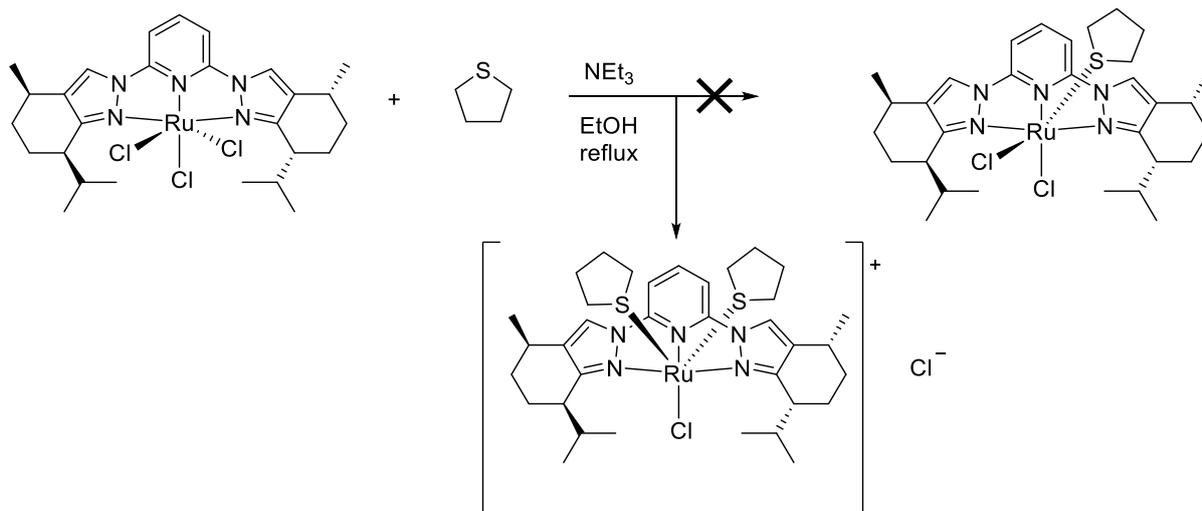


Abb. 116: Reaktionsschema zur Reduktion von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ und Substitution durch THT.

Auch die Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie deutete ebenso auf die Darstellung des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ hin. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum ist in Abb. 117 gezeigt. Hieraus geht hervor, dass es sich bei der erhaltenen Verbindung um einen C_2 -symmetrischen Rutheniumkomplex handelte, da nur ein Signalsatz für die Protonen detektiert wurde. Zudem lässt sich erkennen, dass zwei Äquivalente THT als Liganden am Metallzentrum koordinieren. Daher ist als Koordinationsgeometrie anzunehmen, dass zwei *trans*-ständige THT-Liganden am Metallzentrum koordinieren, welche somit eine Drehachse entlang der $\text{N}_{\text{Pyridin}}-\text{Ru}-\text{Cl}$ -Bindungen bilden. Dies wird durch die Betrachtung des ^{13}C -NMR-Spektrums (s. digitaler Anhang) gestützt, welches ebenfalls nur einen Signalsatz aufwies. Die 2D-NMR-Spektren bestätigten dabei die Zuordnung der Signale.

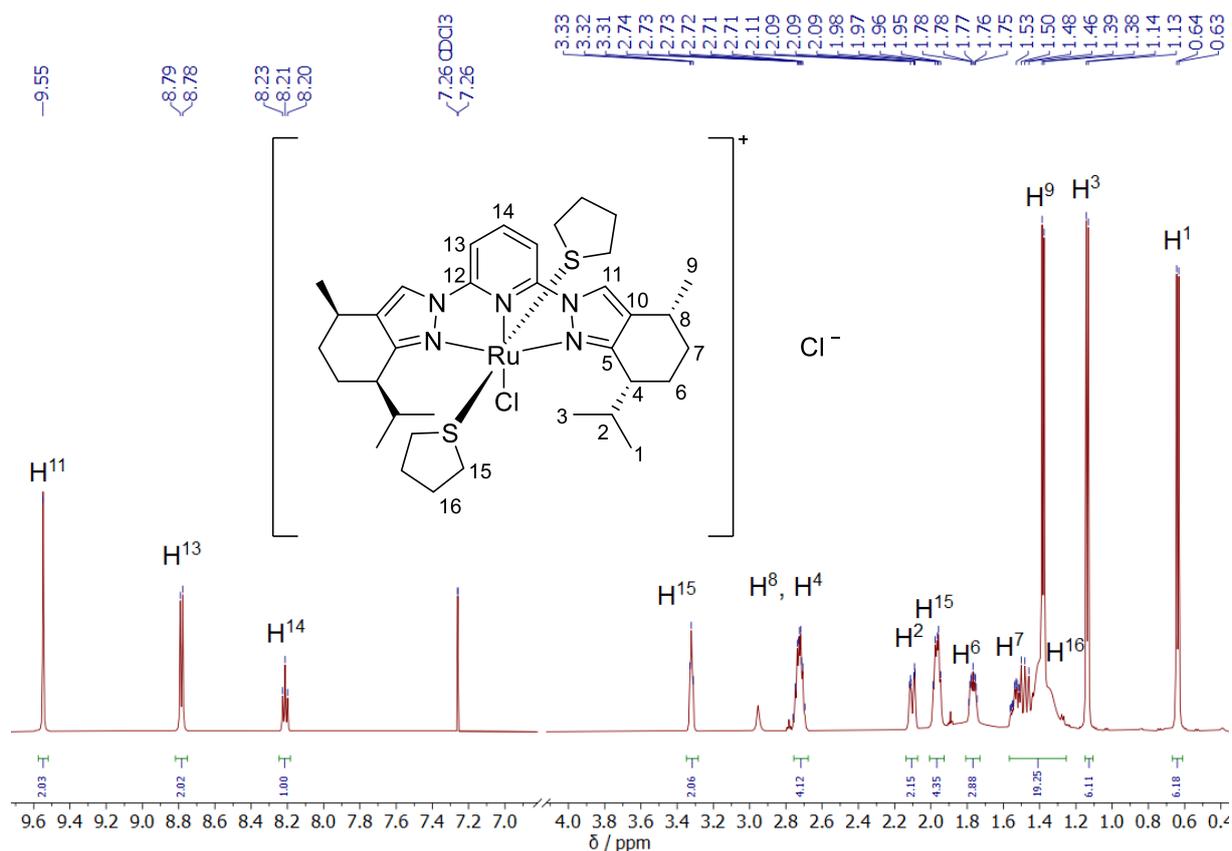


Abb. 117: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20°C) des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ 24.

Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Dichlormethan bei 4 °C wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten. Die gelöste Kristallstruktur ist nachfolgend in Abb. 118 dargestellt. Die gezeigte Kristallstruktur weist eine verzerrt oktaedrische Geometrie um das Rutheniummetallzentrum auf. Die Verbindung kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem $P2_12_12_1$. Die axiale Koordination der beiden THT Liganden wird sichtbar und verdeutlicht die aus den NMR-Spektren erhaltenen Daten zur C_2 -Symmetrie entlang der $N_{\text{Pyridin}}-Ru-Cl$ -Bindungen und der zwei THT-Liganden (vgl. Tab. 8 und Tab. 9). Der Chloridoligand koordiniert *trans*-ständig zum Pyridinring des meridionalen Bispyrazolylpyridinliganden, während die THT-Liganden *cis*-ständig zu diesem koordinieren. Die von den drei Stickstoffatomen ausgebildete Bindungstasche befindet sich nahezu in einer Ebene. Zudem wird der sterische Anspruch der chiralen Menthylfunktionalisierung im Ligandenrückgrat deutlich. Sowohl die Methyl- als auch die Isopropylgruppen schirmen das Metallzentrum vor allem axial durch die Isopropylgruppen ab. Auch wird die Verdrillung der aliphatischen Fünf- und Sechsringe sichtbar. Das als Gegenion verbleibende Chloridion ist ebenfalls abgebildet.

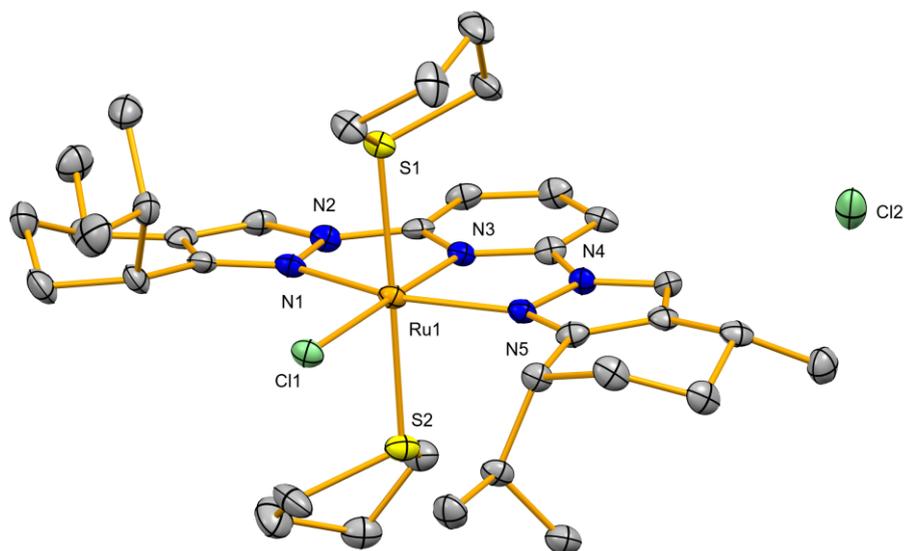


Abb. 118: Struktur von $[Ru(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24** im Festkörper (Wasserstoffatome ausgeblendet). Die Winkel entlang der Bindungen $N_{\text{Pyridin}}-Ru-Cl$ (178.67°) sowie die Winkel entlang der axialen $S1-Ru-S2$ -Bindungen (178.03) sind nahezu linear (vgl. Tab. 9). Das Metallzentrum und der Chloridoligand befinden sich nahezu in der Ebene des BispyrazolylpyridinGrundgerüsts.

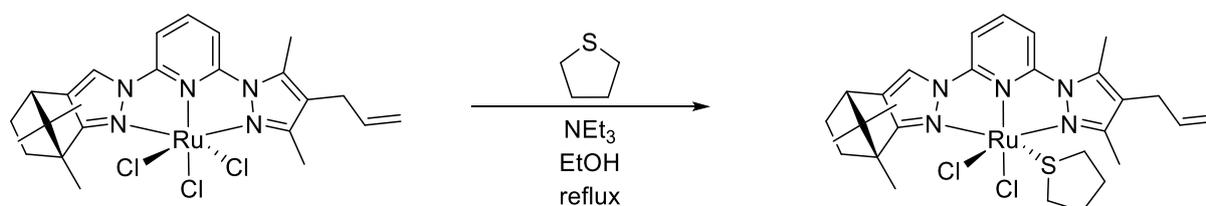
Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24** im Festkörper.

Bindungslänge / Å			
Ru1–N1	2.071(5)	Ru1–S1	2.3686(15)
Ru1–N3	1.963(4)	Ru1–S2	2.3691(15)
Ru1–N5	2.085(4)	Ru1–Cl1	2.4262(14)

Tab. 9: Ausgewählte Bindungswinkel des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24** im Festkörper.

Bindungswinkel / °			
N3–Ru1–Cl1	178.67(13)	N3–Ru1–N1	79.46(17)
N1–Ru1–N5	158.79(17)	N3–Ru1–N5	79.33(17)
S1–Ru1–S2	178.03(5)		
S1–Ru1–Cl1	93.86(5)	S2–Ru1–Cl1	86.75(5)
N1–Ru1–Cl1	100.55(12)	N5–Ru1–Cl1	100.66(13)
N1–Ru1–S1	84.63(13)	N5–Ru1–S1	94.49(13)
N1–Ru1–S2	93.42(13)	N5–Ru1–S2	87.23(13)
N3–Ru1–S1	87.47(13)	N3–Ru1–S2	91.92(13)

Die Standardmethode zur Reduktion unter Ligandenaustausch gegen Tetrahydrothiophen wurde ebenso auf die unsymmetrisch substituierte Ruthenium(III)vorstufe $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20** angewandt. Hierbei wurde nach Umsetzung ein orangeroter Feststoff mit einer Ausbeute von 42 % analysenrein isoliert. Dabei handelte es sich interessanterweise im Gegensatz zu den davor erhaltenen Komplexen nicht um eine monokationische Verbindung. Stattdessen wurde die ursprünglich intendierte Zielverbindung mit einem THT-Liganden erhalten (vgl. Abb. 119).

**Abb. 119:** Reaktionsschema zum Ligandenaustausch unter Reduktion an $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **25**.

Das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung ist in Abb. 120 gezeigt. Die Signale der an den aromatischen Ringen gebundenen Protonen im Tieffeld sind stark verbreitert und ohne erkennbare Feinaufspaltung. Für die zum Schwefelatom benachbart gebundenen Wasserstoffatome H^{25} im Ring des THT-Liganden sind zwei stark verbreiterte Signale bei einer chemischen Verschiebung zwischen 2.22 ppm und 2.47 ppm zu erkennen. Da die Protonen wegen der unterschiedlichen Koordinationsumgebung um das Metallzentrum nicht homotop sind, spalten diese in unterschiedliche Signalsätze auf. Die Signale für H^{26} werden vom Singulettsignal von H^1 überlagert.

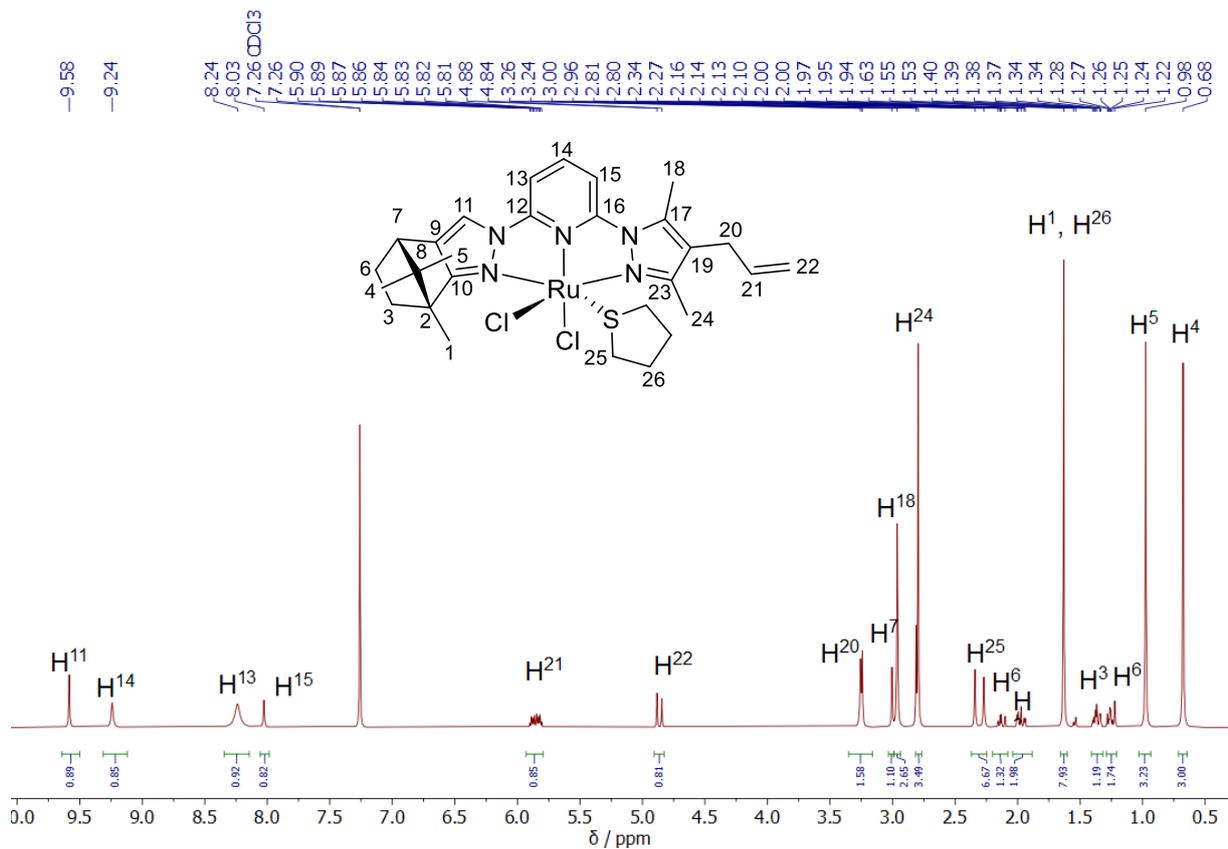


Abb. 120: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_2\text{THT}]$ **25**.

Mittels ESI-Massenspektrometrie wurde der Erhalt des Komplexes **25** verifiziert. Durch Abspaltung eines Chloridliganden wurde ein Fragment mit $m/z = 612$ erhalten (s. Abb. 121), was der Zielverbindung zuzuordnen war. Die experimentell erhaltenen Daten zeigten dabei eine gute Übereinstimmung mit dem für dieses Fragment simulierten Isotopenmuster.

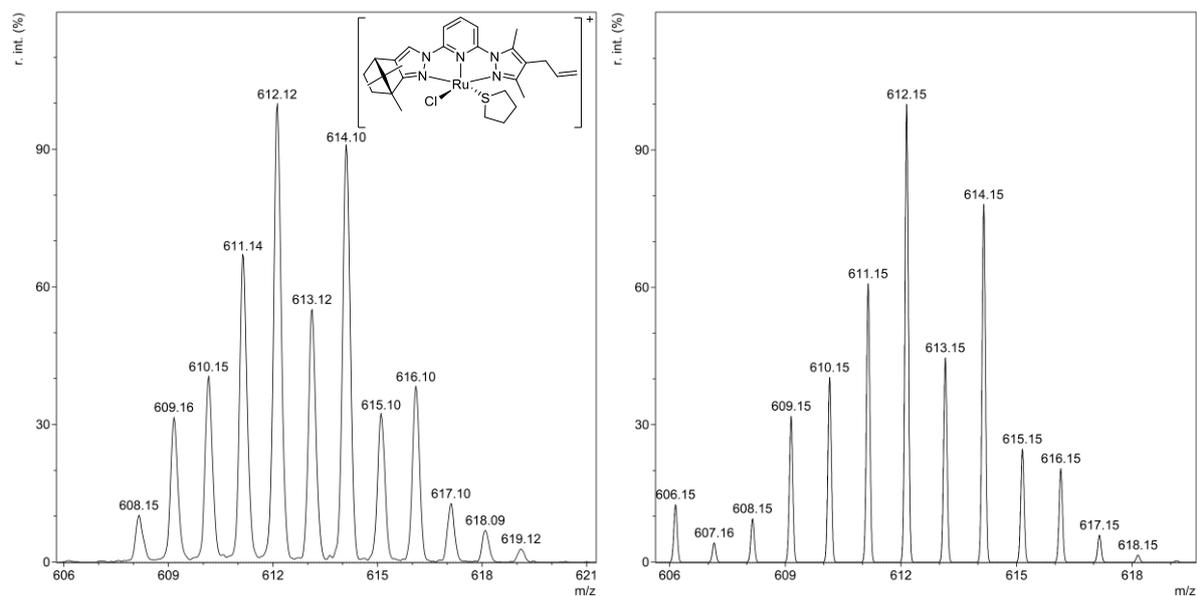


Abb. 121: Vergleich der Isotopenmuster $m/z = 612$ von $[Ru(Bpp-cam-al)Cl(THT)]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts).

Nach Isolation dieses Fragmentes wurde nach erneuter Fragmentierung ein Signal mit $m/z = 524$ beobachtet (s. Abb. 122). Diese kam durch die weitere Dissoziation des THT-Liganden zustande.

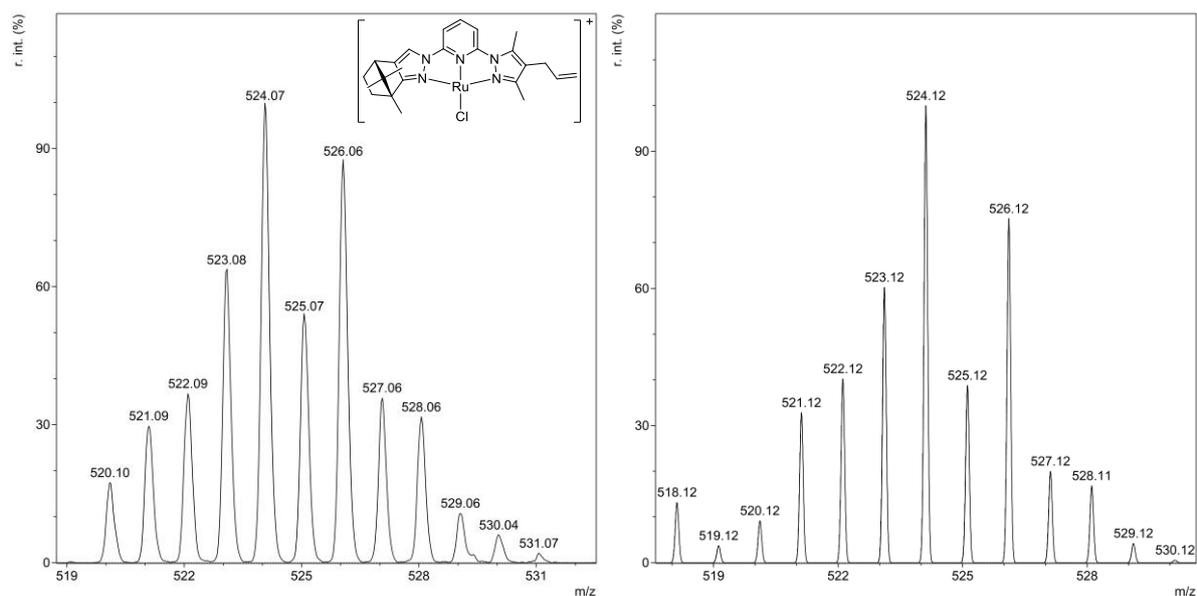


Abb. 122: Vergleich der Isotopenmuster $m/z = 524$ von $[Ru(Bpp-cam-al)Cl]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts).

Ferner wurde unter ESI-MS-Bedingungen die Bildung eines monokationischen Komplexes der Form $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}(\text{THT})_2]^+$ analog zu davor synthetisierten Verbindungen beobachtet. Hierbei kam es anscheinend zum Austausch eines Chloridoliganden gegen einen THT-Liganden. Das dazugehörige Isotopenmuster des Fragment mit $m/z = 700$ und die Simulation sind nachfolgend in Abb. 123 gezeigt.

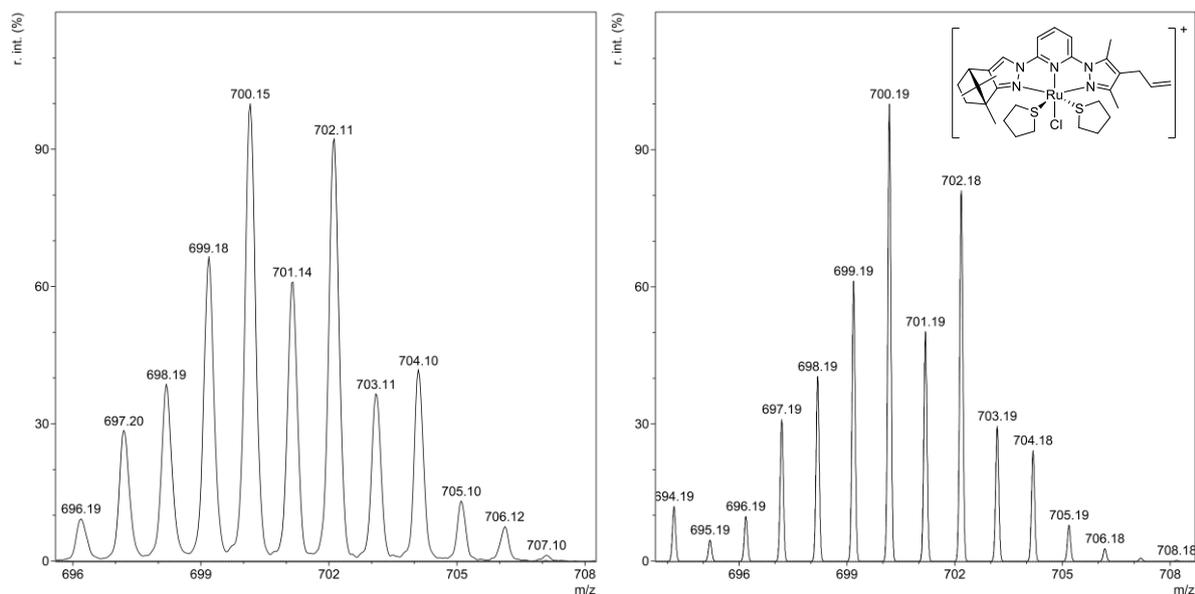


Abb. 123: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments $m/z = 700$ von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]^+$, Experiment (links) / Simulation (rechts).

Diese Verbindung wurde allerdings nur unter ESI-Bedingungen erhalten und vermutlich durch die Ionisation erzeugt. Die übrigen Daten zur Charakterisierung der Bulkmenge der Substanz belegten dagegen die analysenreine Isolierung des Neutralkomplexes mit einem THT-Liganden. Die Chloridoliganden weisen π -Donoreigenschaften auf und stabilisieren daher Metallzentren höherer Oxidationsstufen. Bei Vorhandensein weiterer, ebenfalls elektronenreicher, Liganden mit Donoreigenschaften böte sich die Möglichkeit der Stabilisierung des Metallzentrums durch diese. Stehen diese Donorliganden *trans* zu den zuvor erwähnten Chloridoliganden, würde, bedingt durch den *trans*-Effekt, deren Dissoziation begünstigt.^[124] Offenbar sind zur Stabilisierung des Metallzentrums in diesem Komplex allerdings beide Chloridoliganden notwendig.

3.4.3. Zusammenfassung des Unterkapitels

Die zur Synthese neutraler phosphansubstituierter Ruthenium(II)komplexe durchgeführten Reduktionen führten unter Variation der Reduktionsmittel Calcium, Zink, Natriumamalgam und Triethylamin stets zur anteiligen Bildung kationischer, zweifach substituierter Komplexe als Nebenprodukte. Diese erwiesen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich und nicht hinreichend separierbar, um sie analysenrein zu isolieren. Die Empfindlichkeit der kationischen Komplexe resultierte unter anderem aus der leichten Dissoziierbarkeit der sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden. Der Erhalt der Neutralkomplexe **21** und **23** als Hauptprodukt wurde mittels NMR-Spektroskopie sowie einer Kristallstruktur verifiziert. In einem alternativen Reaktionspfad wurde Tetrahydrothiophen als Substitutionsligand gewählt. Die Umsetzung der Ruthenium(III)komplexe $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ und $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ mit Tetrahydrothiophen in Gegenwart von Triethylamin führte wiederum ausschließlich zur Bildung kationischer Komplexe mit zwei axial koordinierenden, *trans*-ständigen THT-Liganden (**22** und **24**). Diese wurden isoliert und charakterisiert. Hierbei wurde der Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24** unter anderem mittels Kristallstrukturanalyse beschrieben. Die Reduktion der unsymmetrischen Rutheniumverbindung $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ unter Substitution gegen Tetrahydrothiophen führte dagegen zur Bildung eines Neutralkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_2\text{THT}]$ **25**. Das Rückgrat des Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam-al unterschied sich gegenüber der vorausgegangenen Substitutionsexperimente in den sterischen Eigenschaften. Dies könnte das unterschiedliche Reaktionsverhalten ermöglicht haben.

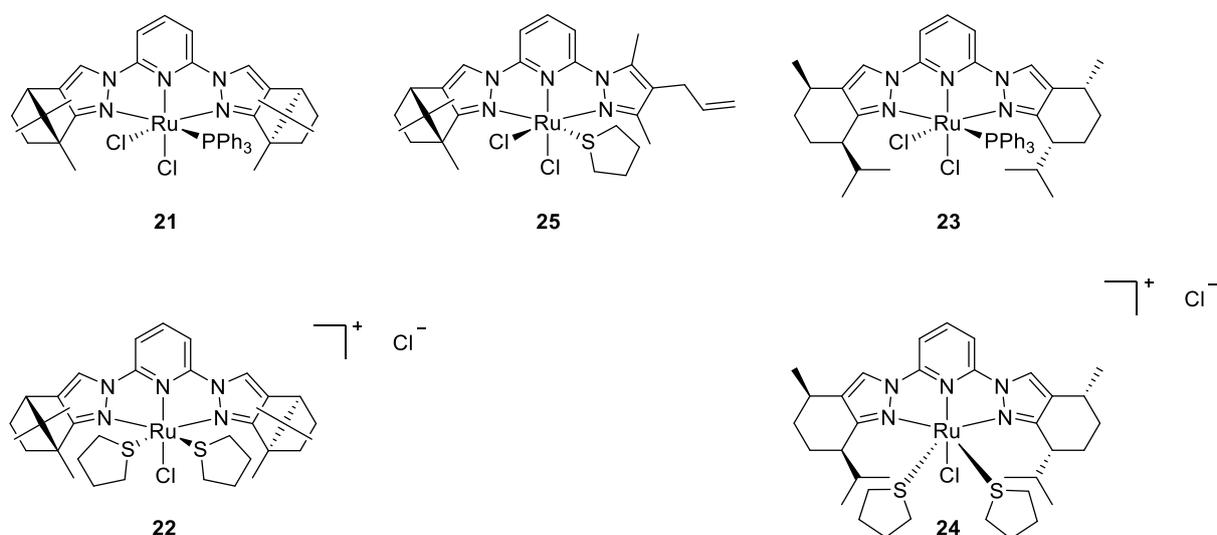


Abb. 124: Übersicht der durch Reduktion und Substitution erhaltenen Komplexe.

3.5. Katalyseexperimente

Katalytische Transferhydrierreaktionen mit Bispyrazolylpyridin koordinierten Rutheniumkomplexen wurden im Arbeitskreis Thiel bereits vielfach durchgeführt und sind detailliert beschrieben.^[73–75,80,84,85] Bei der Transferhydrierung von Acetophenon als Modells substrat und weiteren Derivaten an dem in Kapitel 3.7 vorgestellten Neutralkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ wurden unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen Ausbeuten von über 90 % in kürzester Zeit erreicht.^[75] Diese Experimente wurden allerdings nicht mit dem Ziel einer enantioselektiven Reaktion durchgeführt. Es fehlten die hierfür notwendigen Voraussetzungen in Form der erforderlichen Stereoinformation in den Übergangsmetallkomplexen.

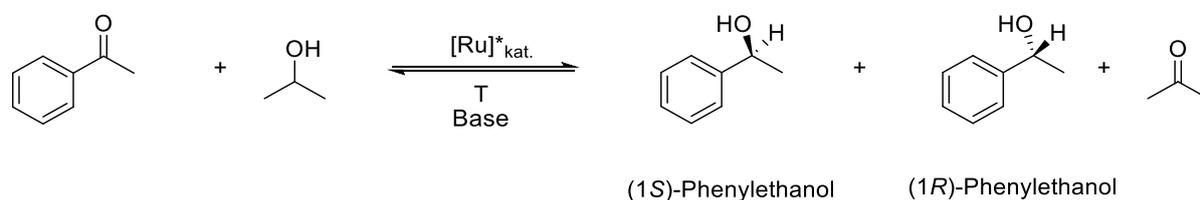


Abb. 125: Allgemeines Reaktionsschema zur enantioselektiven Transferhydrierung.

Die in dieser Dissertation zuvor beschriebenen chiralen Rutheniumkomplexe sollten deshalb auf ihre Eignung zur enantioselektiven katalytischen Transferhydrierung hin untersucht werden. Dabei wurde auf optimierte Reaktionsbedingungen zurückgegriffen, die aus früheren Arbeiten bekannt waren.^[73–75,84] Gemäß der hierzu verwendeten Standardmethode wurden Acetophenon (1.00 mmol) als Modells substrat, mit der starken Base Kaliumhydroxid (10 mol-%) und dem jeweiligen Rutheniumkomplex (0.5 mol-%) in 20 mL-Headspacevials vorgelegt. Das Experiment wurde durch Zugabe vortemperierten Propan-2-ols (3.80 mL) gestartet. Zur Analyse wurden jeweils Proben in regelmäßigen Abständen entnommen und gaschromatographisch untersucht. Sofern nicht anders angegeben, war der Umsatz dabei gleich der Gesamtausbeute, falls keine Nebenprodukte auftraten.

Die nachfolgenden Katalyseexperimente sind nach eingesetzten Rutheniumkomplexen aufgeschlüsselt. Zunächst sollen in diesem Kapitel die chiralen Ruthenium(III)komplexe diesbezüglich betrachtet werden. Anschließend erfolgt die Betrachtung der Ergebnisse aus den Experimenten mit den chiralen Ruthenium(II)komplexen. Das in den Blindproben dieser Experimente verwendete Ruthenium(III)chlorid-Hydrat erwies sich diesbezüglich als katalytisch inaktiv.

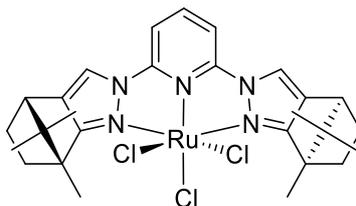
3.5.1. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17**

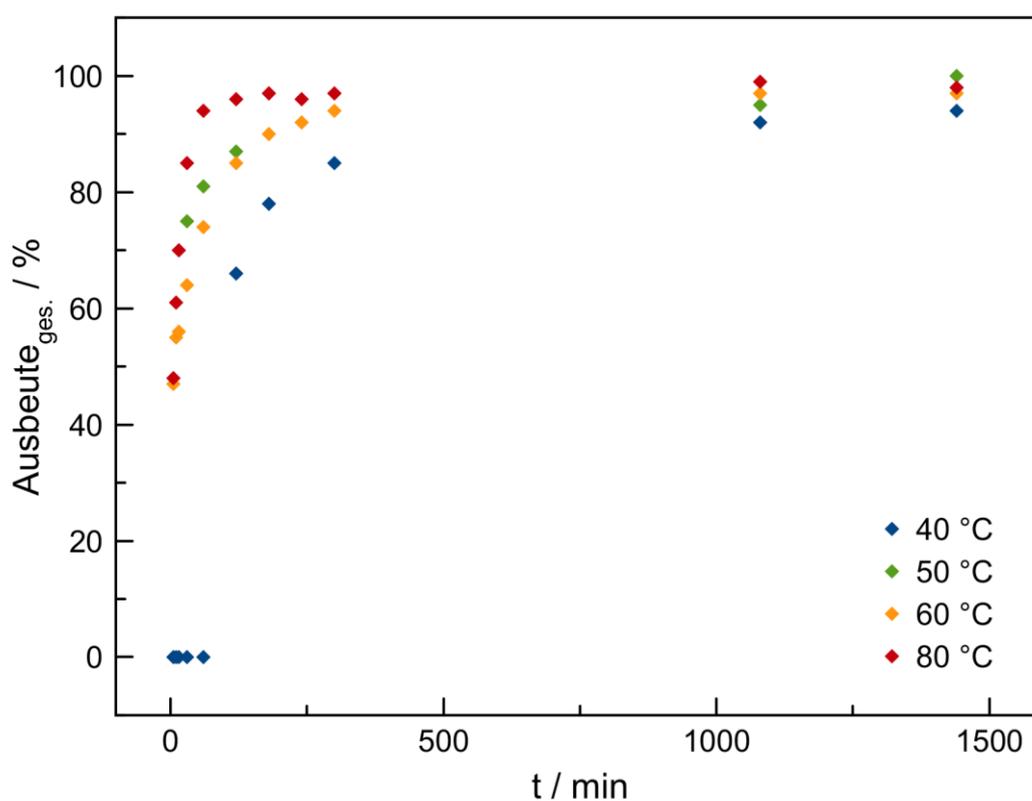
Abb. 126: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17**.

Nach der für die Katalyseexperimente verwendeten Standardmethode wurden Substrat, Base und der in Abb. 126 gezeigte Komplex mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** vorgelegt und die Gesamtausbeute sowie die Teilausbeuten der einzelnen Enantiomere von 1-Phenylethanol bestimmt. Aus Tab. 10 gehen die Gesamtausbeuten des Produktes im zeitlichen Verlauf über 24 h hervor, welche bei der Transferhydrierung von Acetophenon durch den Ruthenium(III)komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ **17** bei Reaktionstemperaturen von 40 °C bis 80 °C erzielt wurden. Diese sind in Abb. 127 grafisch dargestellt. Es ist ersichtlich, dass eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einem schnelleren Umsatz führte. Während beispielsweise bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C auch nach 30 Minuten noch kein Produkt nachweisbar war, lag die Ausbeute bei einer Temperatur von 80 °C bereits bei 85 %. Nach etwa einer Stunde war bei der höchsten Reaktionstemperatur das Gleichgewicht erreicht. Ferner ließ sich bei 40 °C ein plötzlicher Anstieg des Umsatzes zwischen einer Stunde und zwei Stunden erkennen. Womöglich kam es in diesem Zeitraum zur eigentlichen Aktivierung des Katalysators durch Dissoziation eines Chloridoliganden. Diese würde bei erhöhter Reaktionstemperatur entsprechend beschleunigt.

Interessanter als die Gesamtausbeute dieser Experimente war allerdings der erreichte Überschuss eines Enantiomers des Phenylethanol. Allerdings war diesbezüglich keine Selektivität feststellbar (*e.e.* = 0 %), sodass sich die erzielten Gesamtausbeuten paritätisch aus (*R*)- und (*S*)-Enantiomer zusammensetzen und ein Racemat vorlag.

Tab. 10: Katalytische Aktivität von [Ru(Bpp-cam)Cl₃] bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min										
	5	10	15	30	60	120	180	240	300	1080	1440
40	<1	<1	<1	<1	<1	66	78	-	85	92	94
50	<1	<1	<1	75	81	87	89	91	-	95	>99
60	47	55	56	64	74	85	90	92	94	97	97
80	48	61	70	85	94	96	97	96	97	99	98



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μ mol KOH, 5.00 μ mol [Ru(Bpp-cam)Cl₃].

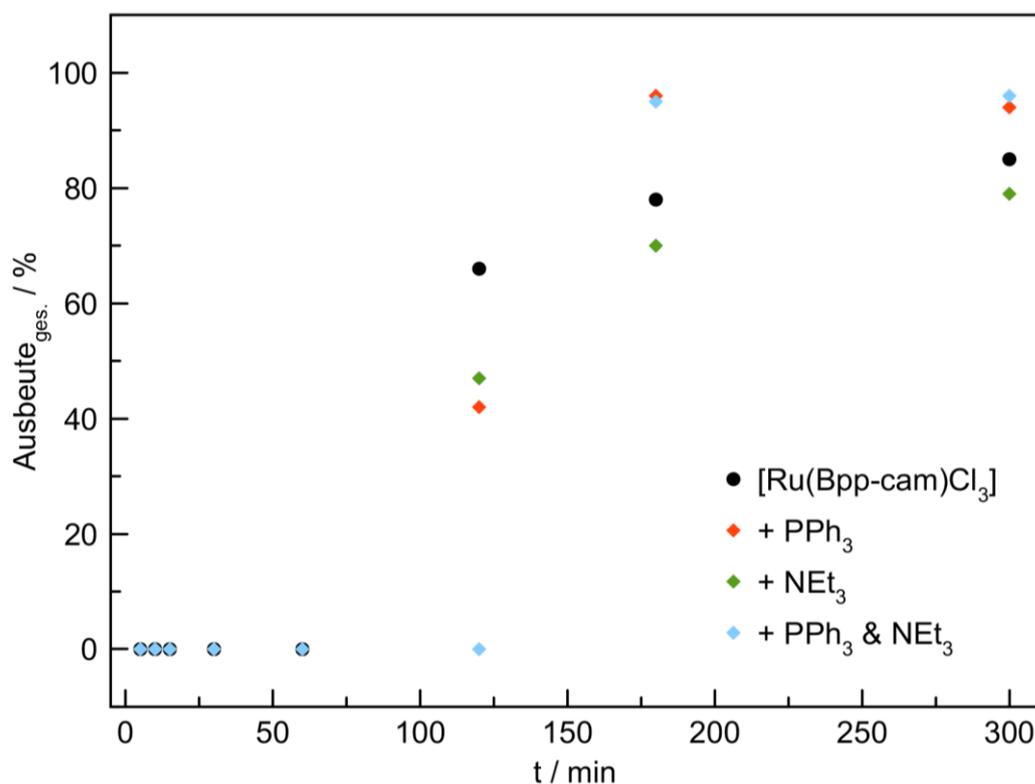
Abb. 127: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch [Ru(Bpp-cam)Cl₃] **17**.

Darüber hinaus wurde der Einfluss der gleichzeitigen Zugabe von Triethylamin als Reduktionsmittel und Triphenylphosphan als möglicher Ligand untersucht. Ziel war hierbei die Bildung eines deutlich aktiveren Ruthenium(II)komplexe *in situ*. Exemplarisch wurden hierbei Reaktionstemperaturen von 40 °C und 50 °C untersucht. Zu bedenken ist hierbei allerdings die ambivalente Eigenschaft des Triethylamins sowohl als Reduktionsmittel für das Metallzentrum als auch als mögliche Base. Schon nach kurzer Zeit infolge der Zugabe des Propan-2-ols und damit dem Beginn der Reaktion entstanden teils dunkelrote bis violettfarbene Reaktionslösungen. Diese stellten sich bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C nach etwa zehn Minuten ein, während der Farbumschlag bei der Reaktionstemperatur von 40 °C erst nach etwas mehr als zwei Stunden auftrat.

Die erzielte Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C in Abhängigkeit der Zugabe von Triphenylphosphan und Triethylamin ist grafisch in Abb. 128 gezeigt. Hieraus ist zu erkennen, dass unter Zugabe dieser Substanzen die Ausbeute gegenüber der bloßen Verwendung des Ruthenium(III)komplexes nach drei Stunden deutlich gesteigert wurde. Jedoch führte bereits die Zugabe von Triphenylphosphan alleine zu einer Erhöhung der Ausbeute. Allerdings erfolgte auch hier erst ein Umsatz nach einer Reaktionsdauer von drei Stunden, was auf eine Aktivierungsphase hinweist. Darüber hinaus ist aus Tab. 11 ersichtlich, dass Triethylamin alleine keinen zusätzlichen Einfluss auf das Reaktionsgeschehen zu haben schien. Die Bildung eines Ruthenium-Phosphan-Komplexes wurde nicht ausgeschlossen, war aber wegen der geringen Substanzmenge nicht verifizierbar. Ferner spräche die Farbänderung der Reaktionslösung für die mögliche Bildung eines derartigen Komplexes. Ein Einfluss der Zugabe auf die Enantioselektivität der Reaktion wurde analytisch ausgeschlossen: Bei dem gebildeten 1-Phenylethanol handelte es sich wiederum um ein Racemat (*e.e.* = 0 %).

Tab. 11: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 40 °C.

Reagens	Ausbeute / %								
	nach Zeit / min								
	5	10	15	30	60	120	180	300	1440
ohne	<1	<1	<1	<1	<1	66	78	85	94
PPh_3	<1	<1	<1	<1	<1	42	96	94	95
NEt_3	<1	<1	<1	<1	<1	47	70	79	93
PPh_3 & NEt_3	<1	<1	<1	<1	<1	<1	95	96	96



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$, 5.00 μmol PPh_3 , 50.0 μmol NEt_3 , 40 °C.

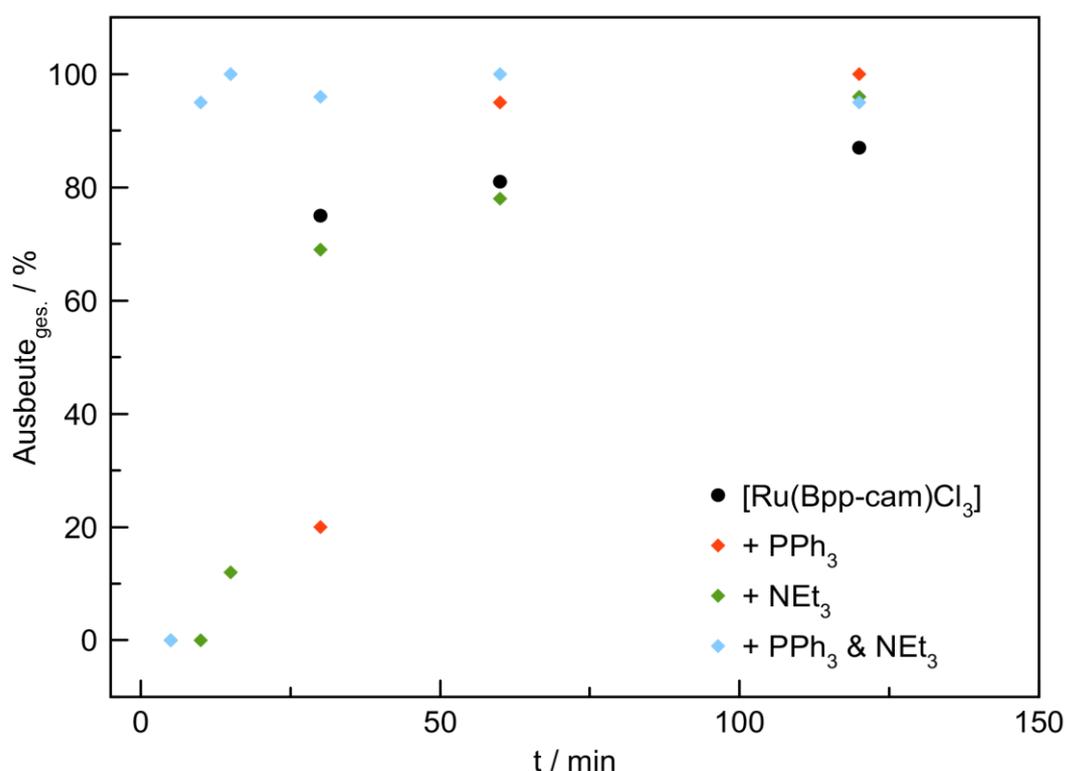
Abb. 128: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf die Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ bei $T = 40^\circ\text{C}$.

Eine Erhöhung der Reaktionstemperatur um 10 K unter Zugabe von Triphenylphosphan, bzw. Triethylamin führte zu einer Veränderung der Kinetik. Die erzielten Gesamtausbeuten im zeitlichen Verlauf sind in Tab. 12 aufgeführt und in Abb. 129 grafisch aufgetragen. Unter Verwendung beider Zusätze wurde bereits nach einer Reaktionsdauer von zehn Minuten ein Umsatz von 95 % erreicht. Die erfolgte Farbänderung der Reaktionsmischung legte die Bildung eines zumindest intermediär vorhandenen Ruthenium(II)komplexes nahe. Wurden hingegen nur

Triphenylphosphan oder nur Triethylamin zur Reaktionsmischung gegeben, hatte dies zunächst keinen Einfluss. Das Amin führte zu keiner signifikanten Beeinflussung der Reaktion. Wohingegen das Phosphan die Transferhydrierung zunächst zu hemmen schien. Womöglich koordinierte dieses zunächst an einer freigewordenen Koordinationsstelle am Metallzentrum intermediär. Weder der Einsatz von Triphenylphosphan, noch Triethylamin oder deren Kombination führten zu einer Enantioselektivität während der Transferhydrierung. Somit wurde auch bei diesen Experimenten lediglich das Racemat (*e.e.* = 0 %) des 1-Phenylethanol erhalten.

Tab. 12: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 50 °C.

Reagens	Ausbeute / %							
	nach Zeit / min							
	5	10	15	30	60	120	1080	1440
ohne	<1	<1	<1	75	81	87	95	>99
PPh_3	<1	<1	<1	20	95	>99	>99	96
NEt_3	<1	<1	12	69	78	96	>99	>99
PPh_3 & NEt_3	<1	95	>99	96	>99	95	>99	>99



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$,
5.00 μmol PPh_3 , 50.0 μmol NEt_3 , 50 °C.

Abb. 129: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf die Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ bei $T = 50^\circ\text{C}$.

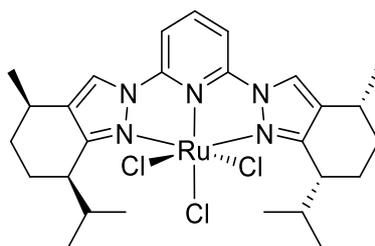
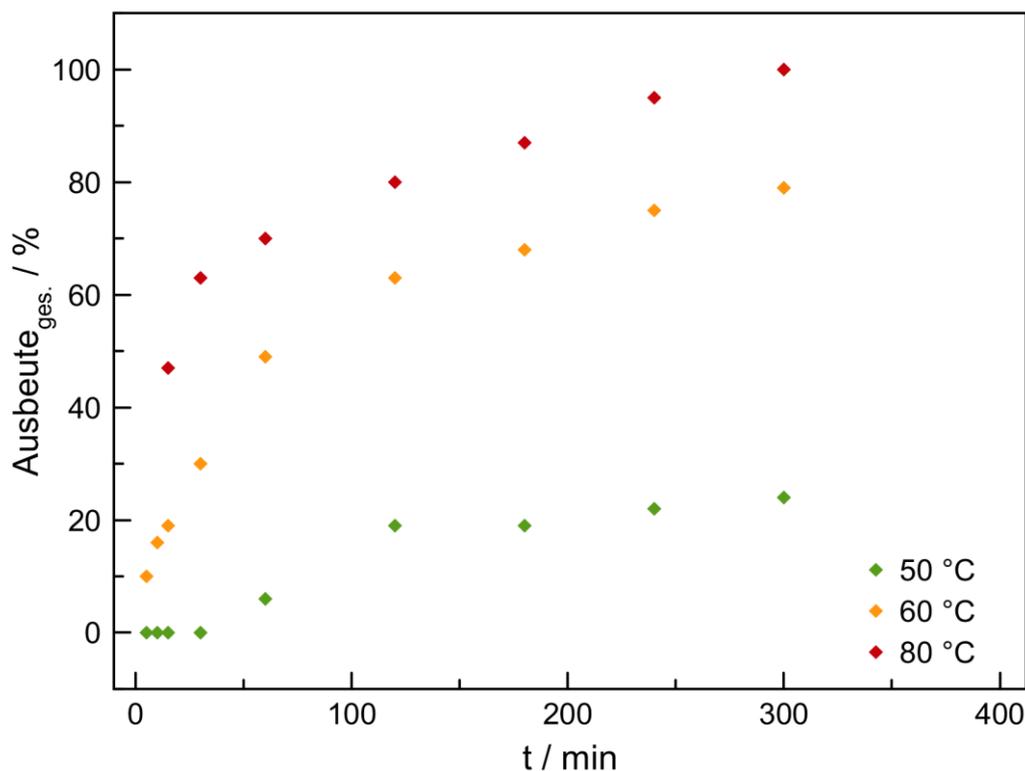
3.5.2. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18**

Abb. 130: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ **18**.

Analog zu dem campherylfunktionalisierten Ruthenium(III)komplex wurde die in Abb. 130 gezeigte menthylbasierte Verbindung **18** für entsprechende Katalyseexperimente eingesetzt. Die sperrigeren Isopropylgruppen sorgten für eine stärkere Abschirmung des Metallzentrums im Vergleich zum durch Campher funktionalisierten Komplex. Zunächst wurde der Einfluss unterschiedlicher Reaktionstemperaturen auf den Umsatz des Acetophenons, sowie der Enantioselektivität untersucht. Nach der Standardmethode wurden Substrat, Base und der Katalysator $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ vorgelegt und die Wasserstoffquelle zugegeben. Es wurden Temperaturen zwischen 50 °C und 80 °C untersucht. Die Gesamtausbeuten im zeitlichen Verlauf sind aus Tab. 13 ersichtlich und in Abb. 131 grafisch aufgetragen.

Tab. 13: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min									
	5	10	15	30	60	120	180	240	300	1440
50		<1	<1	<1	6	19	19	22	24	47
60	10	16	19	30	49	63	68	75	79	85
80	<1	<1	47	63	70	80	87	95	>99	>99



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$.

Abb. 131: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$.

Wie aus Abb. 131 zu entnehmen ist, führte eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu signifikant höheren Gesamtausbeuten an 1-Phenylethanol. Während bei 50 °C selbst nach drei Stunden Reaktionsdauer nur 24 % Umsatz an Acetophenon erzielt wurde, zeigte sich bei 80 °C zu diesem Zeitpunkt eine Ausbeute an 1-Phenylethanol von >99 %. Selbst nach 24 h wurde die Ausbeute an 1-Phenylethanol bei der Reaktionstemperatur von 50 °C nur mit 47 % bestimmt. Die Reaktion scheint bei niedriger Temperatur ein Gleichgewicht zu erreichen, welches nicht weiter auf die Seite der Produkte zu verschieben ist. Lediglich bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wurde eine signifikant hohe Selektivität bezüglich eines Enantiomers des 1-Phenylethanol beobachtet. Das (S)-Enantiomer lag hierbei deutlich im Überschuss vor. Die nachfolgende Tab. 14 listet diese und die erzielten Überschüsse des (S)-Enantiomers auf. Nach einer Stunde wurde der mit 53 % größte Überschuss des (S)-Enantiomers erreicht. Die darauffolgende Abnahme der Selektivität war womöglich auf die Entstehung ebenfalls katalytisch aktiver Rutheniumnanopartikel zurückzuführen. Diese sind in der Lage eine nicht-enantioselektive Transferhydrierung, bzw. die Racemisierung des gebildeten 1-Phenylethanol zu ermöglichen und eine kontinuierliche Abnahme des Enantiomerenüberschusses zu bewirken.^[125–128]

Tab. 14: Ausbeuten und Enantiomerenüberschuss im zeitlichen Verlauf bei T = 80 °C, katalysiert durch [Ru(Bpp-men)Cl₃].

Zeit / h	Y _{ges.} / %	Y _(S) / %	Y _(R) / %	e.e. (S) / %
0.5	63	47	16	48
1	70	53	16	53
2	80	56	24	41
24	100	63	37	25

Auch bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C wurde eine Enantioselektivität beobachtet. Die Einzelausbeuten der Enantiomere sowie deren Überschüsse im zeitlichen Verlauf sind aus Tab. 15 zu entnehmen. Der erzielte Enantiomerenüberschuss lag mit durchschnittlich 13 % deutlich unter der zuvor beschriebenen bei 80 °C. Die geringen Schwankungen sind im Rahmen der experimentell bedingten Abweichungen tolerierbar. Die höhere Reaktionstemperatur von 80 °C bewirkte zwar einen zunächst eine höhere Selektivität bezüglich des (S)-Enantiomers und damit einen Enantiomerenüberschuss von bis zu 53 %, führte jedoch anschließend zur anteiligen Zersetzung des Katalysators und der damit einhergehenden Entstehung von Rutheniumnanopartikeln, welche zur Racemisierung des gebildeten Produktes führten. Wohingegen eine um 20 K geringere Reaktionstemperatur einen konstanten Enantiomerenüberschuss von durchschnittlich 13 % über fünf Stunden bewirkte.

Tab. 15: Ausbeuten und Enantiomerenüberschuss im zeitlichen Verlauf bei T = 60 °C, katalysiert durch [Ru(Bpp-men)Cl₃].

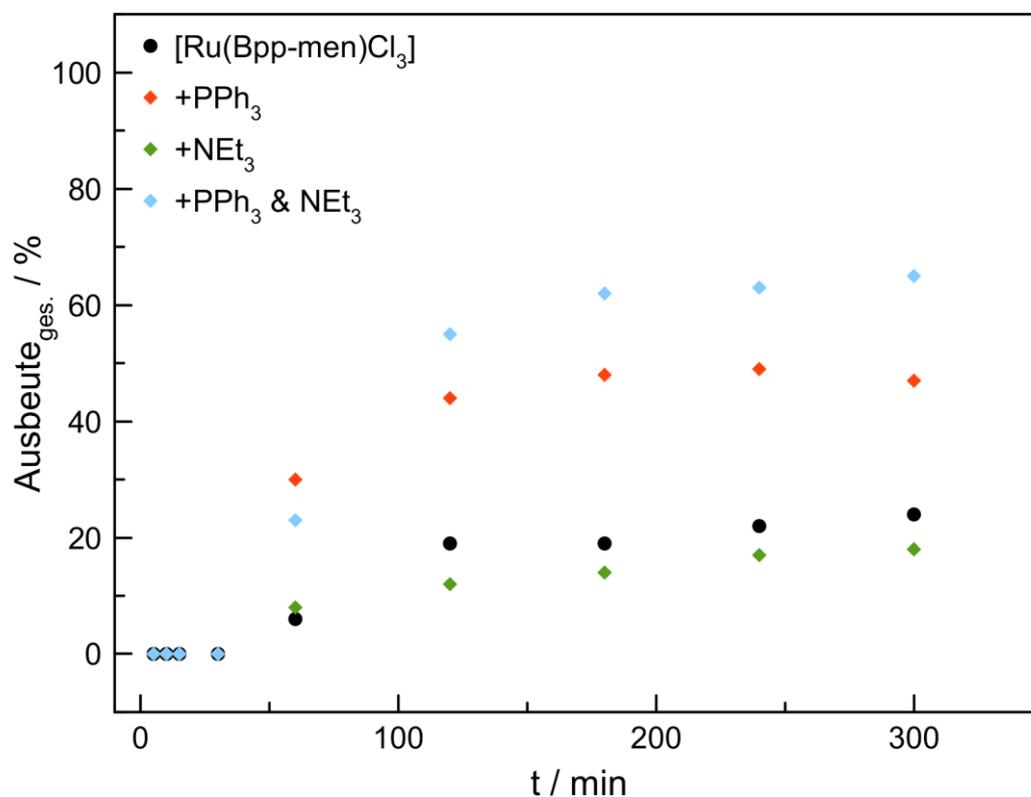
Zeit / min	Y _{ges.} / %	Y _(S) / %	Y _(R) / %	e.e. (S) / %
5	10	6	4	15
10	16	9	7	14
15	19	11	8	15
30	30	17	13	13
60	49	28	21	14
120	63	35	27	13
180	68	39	29	15
240	75	41	33	11
300	79	44	35	10

Bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C war ebenso zwischen einer und drei Stunden eine Selektivität bezüglich des (S)-Enantiomers (*e.e.* ≈ 13 %) feststellbar. Es ist anzunehmen, dass eine weitere Erniedrigung der Reaktionstemperatur auf 40 °C zu keiner nennenswerten Verbesserung führen würde, die Gesamtausbeute aber deutlich geringer ausfiele. Insgesamt wäre es denkbar, dass der einer Gleichgewichtsreaktion unterliegende Mechanismus für eine Racemisierung sorgte.

Mit diesem als Katalysator eingesetzten Komplex wurden ebenfalls Experimente zur Untersuchung des Einflusses zugegebenen Triphenylphosphans, bzw. Triethylamins durchgeführt. Exemplarisch wurde eine Reaktionstemperatur von 50 °C gewählt. Allen in Abb. 132 dargestellten Reaktionsverläufen ist gemein, dass ein Umsatz erst ab einer Reaktionszeit von einer Stunde feststellbar war. Dies ist konsistent mit der Beobachtung der Entstehung teils rotviolettfarbener Reaktionslösungen zu diesem Zeitpunkt. Ferner muss für das Experiment der Blindprobe mit [Ru(Bpp-men)Cl₃] ebenfalls eine Aktivierung zuvor erfolgt sein, da auch bei diesem erst nach einer Stunde ein Umsatz feststellbar war. Die Entstehung einer katalytisch aktiven Komplexspezies bedarf bei dieser Temperatur also deutlich mehr Zeit, als beispielsweise bei 80 °C. Die Zugabe einer Kombination von Triphenylphosphan und Triethylamin sorgte für eine deutliche Steigerung der Ausbeute im Vergleich zu den anderen Experimenten. Die Überlegenheit dieser Methode zeigte sich auch nach 24 h, als eine Ausbeute von 93 % bestimmt wurde. In den übrigen Telexperimenten näherten sich die Ausbeuten von 1-Phenylethanol 50 % an. Insgesamt scheint die Zugabe der Kombination aus Triethylamin und Triphenylphosphan zu einer deutlichen Ausbeutesteigerung zu führen (vgl. Tab. 16). Erklärbar wäre dies mit der *in situ* Bildung eines Ruthenium(II)komplexes, welcher eine deutlich höhere katalytische Aktivität aufweist, als die Verbindung mit der Oxidationsstufe +III. Bemerkenswert ist hierbei, dass auch das Phosphan alleine bereits zu höheren Umsätzen führte. Die Zugabe von Triethylamin alleine war hingegen für die Reaktion nachteilig und führte zu etwas geringeren Ausbeuten im Vergleich zu den Experimenten mit dem Komplex alleine. Ein Einfluss auf die Enantioselektivität wurde durch diese Zusätze nicht festgestellt.

Tab. 16: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ unter Zugabe von Reagenzien bei 50 °C.

Reagens	Ausbeute / %									
	nach Zeit / min									
	5	10	15	30	60	120	180	240	300	1440
ohne	<1	<1	<1	<1	6	19	19	22	24	47
PPh_3	<1	<1	<1	<1	30	44	48	49	47	51
NEt_3	<1	<1	<1	<1	8	12	14	17	18	53
PPh_3 & NEt_3	<1	<1	<1	<1	23	55	62	63	65	93



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$,
5.00 μmol PPh_3 , 50.0 μmol NEt_3 , 50 °C.

Abb. 132: Einfluss von Triphenylphosphan & Triethylamin auf Reaktion mit dem Katalysator $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ bei $T = 50^\circ\text{C}$.

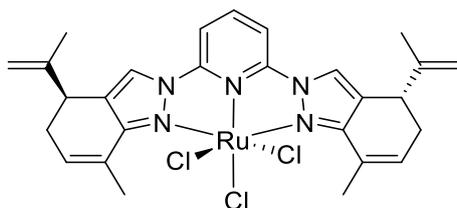
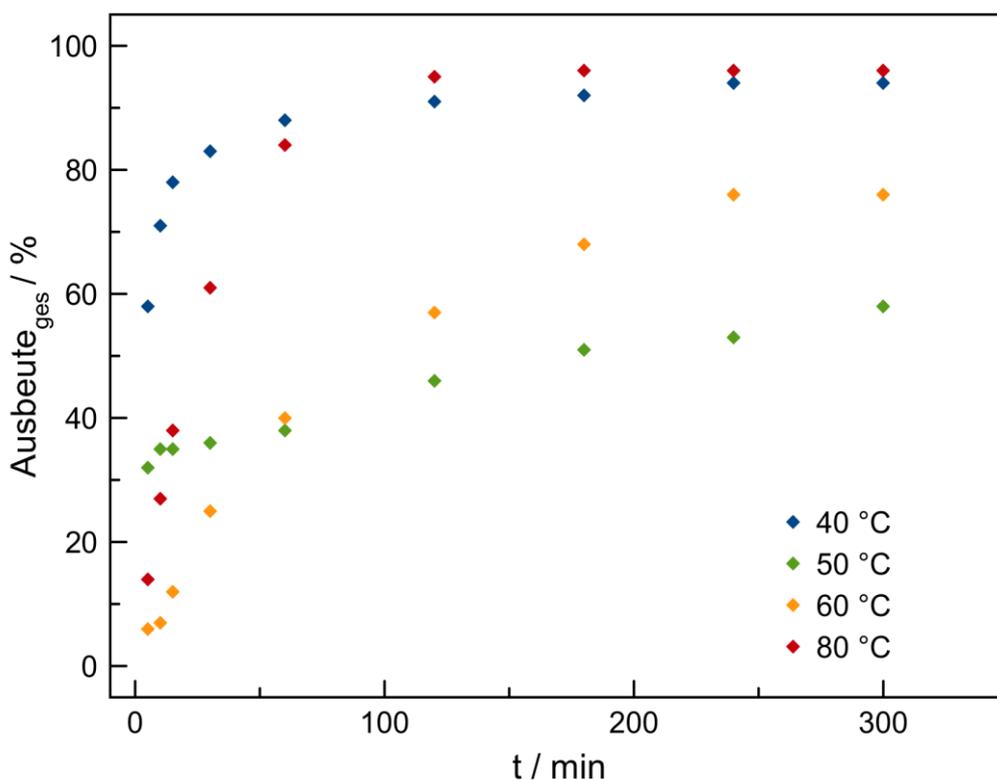
3.5.3. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19**

Abb. 133: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19**.

Im Gegensatz zum Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ befinden sich die Isopropylengruppen des in Abb. 133 gezeigten Komplexes vom Metallzentrum abgewandt orientiert. Dies äußerte sich in der katalytischen Aktivität des Komplexes, da das Rutheniumzentrum so nur etwas von den wenig sperrigen Methylgruppen abgeschirmt wurde und daher deutlich leichter zugänglich für das Substratmolekül Acetophenon war. Der Verlauf der ermittelten Ausbeuten (s. Abb. 124) an 1-Phenylethanol unter Verwendung des Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19** war nicht homogen konsistent mit den übrigen durchgeführten Experimenten. Obgleich das Experiment mit analogem Ergebnis reproduzierbar war. Es wurden allerdings nur Racemate (*e.e.* = 0 %) erhalten.

Tab. 17: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min									
	5	10	15	30	60	120	180	240	300	1440
40	58	71	78	83	88	91	92	94	94	95
50	32	35	35	36	38	46	51	53	58	83
60	6	7	12	25	40	57	68	76	76	89
80	14	27	38	61	84	95	96	96	96	97



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$.

Abb. 134: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-car})\text{Cl}_3]$ **19**.

3.5.4. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20**

Das in Abb. 135 gezeigte unsymmetrisch substituierte Rückgrat des Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam-al sorgte einerseits durch die Methylgruppen der Campherylpyrazol- und Dimethylpyrazoleinheit für eine gewisse sterische Abschirmung des Metallzentrums. Ferner war das Vorhandensein nur eines Stereozentrums interessant bezüglich des Einflusses auf die Enantioselektivität der Reaktion.

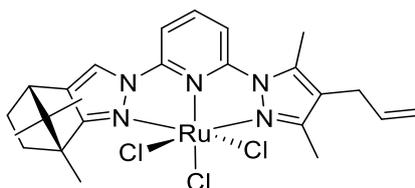
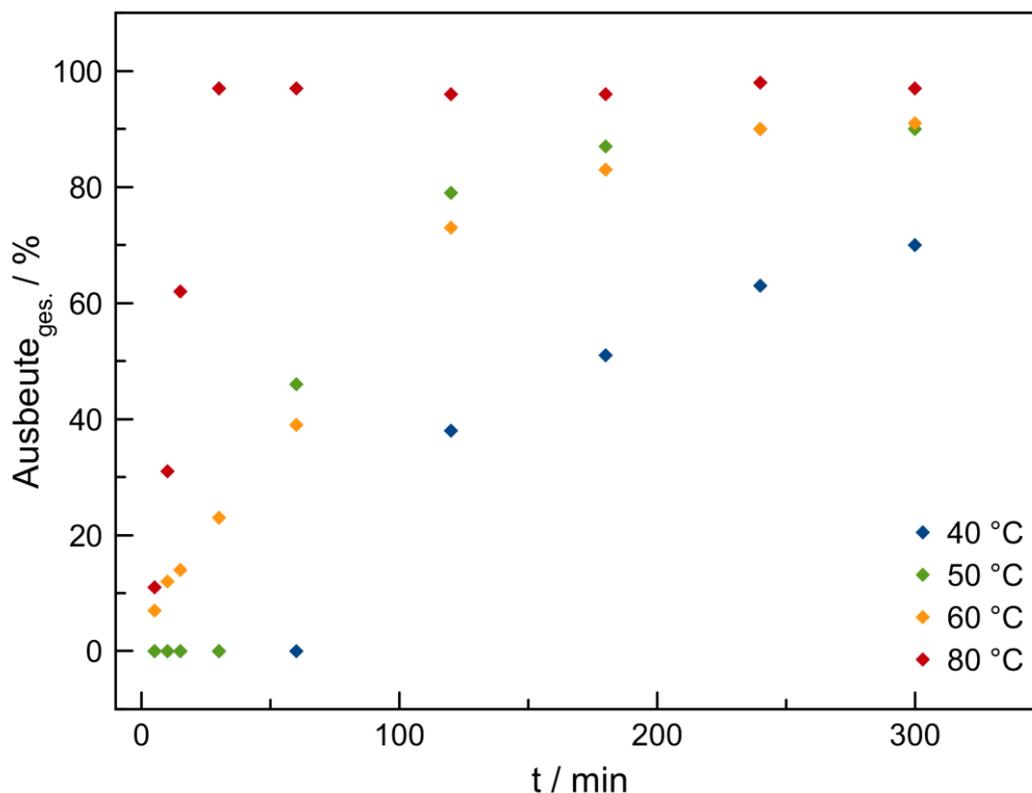


Abb. 135: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20**.

Aus dem in Abb. 136 gezeigten Diagramm der Gesamtausbeuten an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf über fünf Stunden geht hervor, dass bei der niedrigsten Reaktionstemperatur von 40 °C zunächst eine Art Aktivierungsphase innerhalb der ersten zwei Stunden stattzufinden scheint. Erst danach stieg der Umsatz von Acetophenon sprunghaft an. Die Bildung der katalytisch aktiven Rutheniumspezies war unter milden Reaktionsbedingungen zwar möglich, erforderte aber deutlich mehr Zeit. Ein ähnliches Verhalten ist bei einer um 10 K höheren Temperatur von 50 °C zu beobachten. Auch hier fand zunächst innerhalb der ersten Stunde die Aktivierungsphase statt, sodass erst nach 60 Minuten ein Umsatz festgestellt wurde, allerdings auch hier wiederum sprunghaft von 0 % auf 46 % (vgl. Tab. 18). Demgegenüber wurden bei den höheren Reaktionstemperaturen von 60 °C und 80 °C bereits innerhalb der ersten fünf Minuten Umsätze des Acetophenons detektiert. Deutlich erkennbar ist zudem der steile Anstieg des Umsatzverlaufs bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C. Hierbei wurde schon innerhalb von 30 Minuten ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht. Im Vergleich zu den Katalyseexperimenten unter Einsatz des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_3]$ wurde nun eine höhere Turnover Frequenz erreicht. Zurückzuführen ist diese erhöhte katalytische Aktivität wahrscheinlich durch die weniger sperrige Koordinationsumgebung am Metallzentrum. Diese erlaubte eine einfachere Koordination des Substratmoleküls und spätere Dissoziation des gebildeten Produkts. Eine Selektivität bezüglich eines Enantiomers des gebildeten 1-Phenylethanol ließ sich nicht feststellen. Es wurde das Racemat gebildet (e.e. = 0 %).

Tab. 18: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / %									
	nach Zeit / min									
	5	10	15	30	60	120	180	240	300	1440
40	<1	<1	<1	<1	<1	38	51	63	70	95
50	<1	<1	<1	<1	46	79	87	90	90	94
60	7	12	14	23	39	73	83	90	91	97
80	11	31	62	97	97	96	96	98	97	99



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$.

Abb. 136: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam-al})\text{Cl}_3]$ **20**.

Für die durch Ruthenium(III)komplexe katalysierten Transferhydrierexperimente lässt sich insgesamt feststellen, dass jeder der eingesetzten katalytische Aktivität aufwies. Die Zugabe einer Kombination von Triethylamin und Triphenylphosphan führte möglicherweise zur intermediären Bildung von Ruthenium(II)komplexen, welche eine deutlich höhere Aktivität mit sich brachten. Ferner wurde die Temperaturabhängigkeit der Reaktion deutlich. Des Weiteren wurde gezeigt, dass die höchste kontinuierliche Enantioselektivität unter Einsatz des sterisch anspruchsvollen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ bei 60 °C erzielt wurde. Die sperrigen Isopropylgruppen sorgten hierbei wahrscheinlich für eine ausreichende Abschirmung des Metallzentrums. Eine Temperatur von 80 °C führte dagegen möglicherweise unter Bildung von Rutheniumnanopartikeln zur Racemisierung des gebildeten Phenylethanol. Die Verwendung deutlich eines deutlich weniger sterisch abgeschirmten Metallzentrums sorgte für eine Zunahme der katalytischen Aktivität.

3.5.5. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21**

Der in Abb. 137 gezeigte Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ wurde zu Beginn dieser Arbeit nach der in Kapitel 3.3.1 beschriebenen Synthesemethode dargestellt. Dieser Komplex stand auf Grund seiner schlechten Reproduzierbarkeit nur für wenige Katalyseexperimente zur Verfügung.

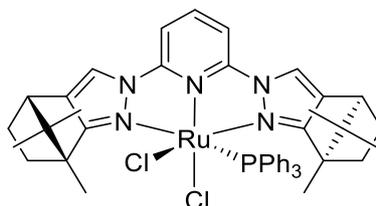
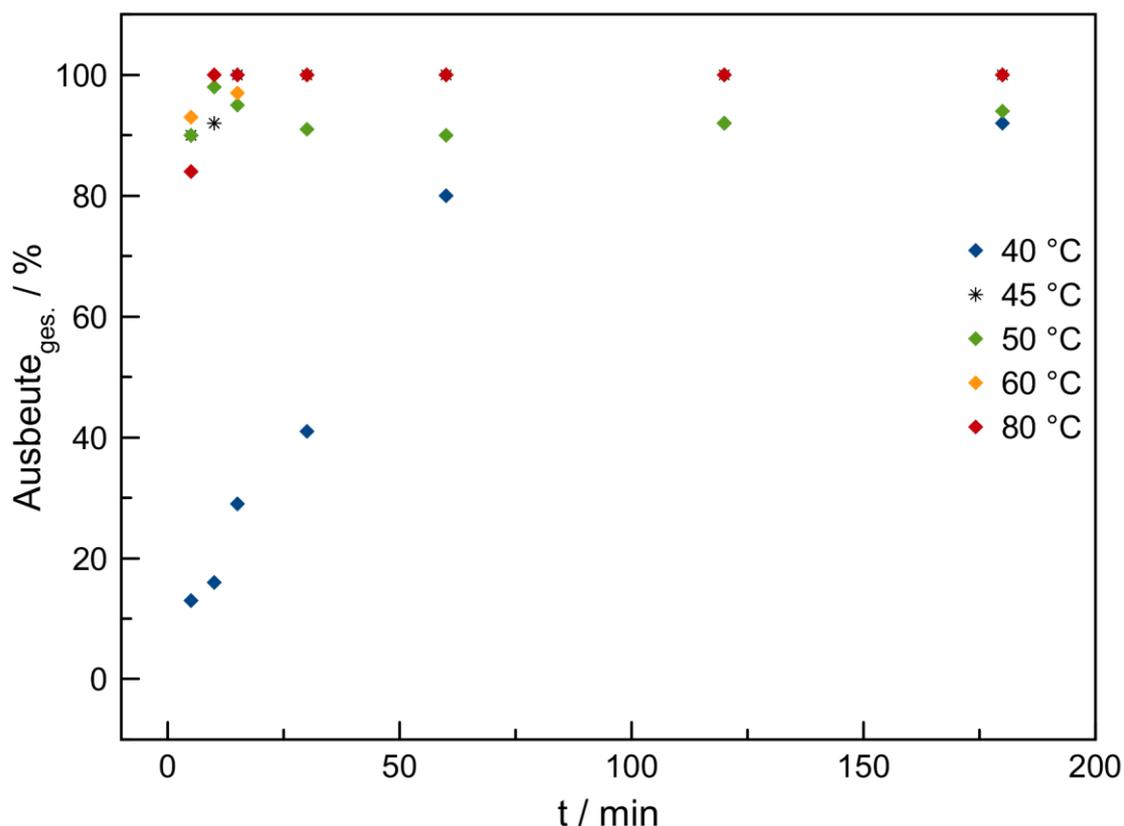


Abb. 137: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21**.

Zunächst wurde die Katalysatoraktivität in Abhängigkeit unterschiedlicher Temperaturen untersucht. Die Ausbeute an 1-Phenylethanol wurde hierfür in zeitlicher Abhängigkeit bestimmt (s. Tab. 19). Aus Abb. 138 geht deutlich die hohe katalytische Aktivität des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ bei der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol hervor. Während bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C der Umsatz über drei Stunden kontinuierlich bis auf 90 % anstieg, wurde bei einer Erhöhung der Reaktionstemperatur von lediglich 5 K dieser Wert bereits nach fünf Minuten erreicht. Womöglich kam es bei der Reaktionstemperatur von 40 °C zunächst zu einer allmählichen Dissoziation des Phosphanliganden und anschließend eines Chloridoliganden. Diese Prozesse könnten bei der erhöhten Reaktionstemperatur einerseits deutlich schneller ablaufen, andererseits könnte der Katalyseprozess an sich beschleunigt worden sein.

Tab. 19: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min								
	5	10	15	30	60	120	180	300	1440
40	13	16	29	41	80	92	92	90	95
45	90	92	>99	>99	>99	>99	>99	>99	>99
50	90	98	95	91	90	92	94	99	99
60	93	>99	97	>99	>99	>99	>99	>99	>99
80	84	>99	>99	>99	>99	>99	>99	99	>99



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$.

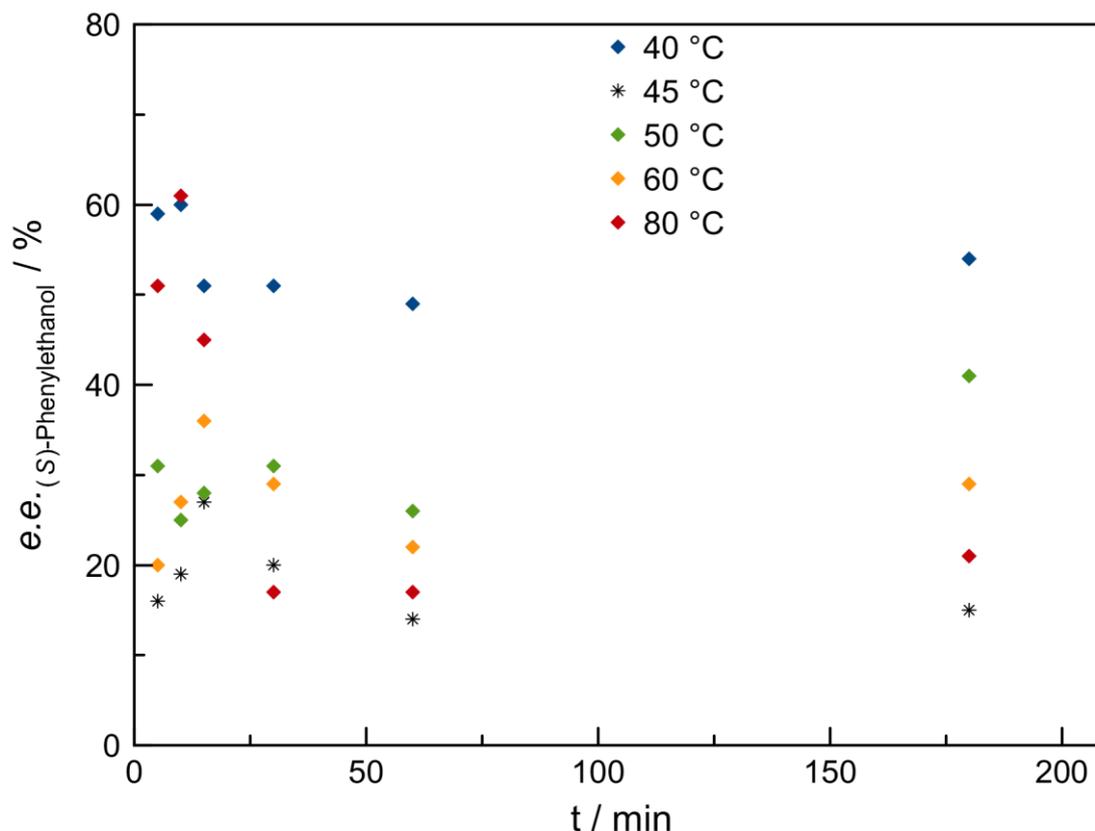
Abb. 138: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21**.

Hinsichtlich der Untersuchung der Enantioselektivität der Reaktion wurde überwiegend das (S)-Enantiomer des 1-Phenylethanol detektiert. In Tab. 20 sind die Enantiomerenüberschüsse des (1S)-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf für unterschiedliche Reaktionstemperaturen dargestellt. Aus dem in Abb. 139 gezeigten Vergleich der erzielten Enantiomerenüberschüsse an (1S)-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf bei unterschiedlichen Temperaturen geht hervor, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Enantioselektivität der Reaktion bewirkte. Hierfür ließen sich mehrere Ursachen in Betracht ziehen. Einerseits wurde bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C nach kurzer Zeit die Bildung eines feinen schwarzen Feststoffs im Reaktionsgefäß beobachtet. Dabei handelte es sich wahrscheinlich um Rutheniumnanopartikel, welche aus der Zersetzung des Rutheniumkomplexes stammten. Diese wären selbst in der Lage Transferhydrierungen durchzuführen, welche allerdings wiederum nicht enantioselektiv abliefen.^[125–128] Während bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C das Verhältnis der beiden Enantiomere zunächst bei 60 % liegt, erfolgte nach 15 Minuten eine erhöhte Bildung des (R)-Enantiomers, sodass der Enantiomerenüberschuss auf 50 % gesenkt wurde. Dieser blieb infolge

allerdings konstant. Ferner war eine Abnahme des Überschusses an (S)-Enantiomer bei allen Reaktionstemperaturen generell im zeitlichen Verlauf feststellbar. Nach 24 h wurde in allen Proben eine weitere deutliche Abnahme der Enantiomerenüberschüsse detektiert. Dies spräche für eine anteilige Zersetzung des Katalysators. Andererseits handelt es sich bei der Reaktion um eine Gleichgewichtsreaktion. Eine Racemisierung hierdurch ist denkbar. Die jeweiligen Enantiomerenüberschüsse im zeitlichen Verlauf sind in Tab. 20 aufgeführt. Unter Verwendung des Komplexes [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] als Katalysator ließen sich unter Vernachlässigung der Enantioselektivität der Reaktion bereits bei 60 °C innerhalb kürzester Zeit vollständige Umsätze erzielen. Die höchste Selektivität bezüglich des (1S)-Phenylethanol wurde dagegen mit durchschnittlich 50 % unter milden Reaktionsbedingungen (T = 40 °C) erreicht. Dies erforderte allerdings zunächst eine Aktivierungsphase. Durch eine kontinuierliche Entfernung des gebildeten Alkohols wäre eine Unterbindung der Verringerung des Enantiomerenüberschusses denkbar.

Tab. 20: Enantioselektivität von [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	<i>e.e.</i> / %							
	nach Zeit / min							
	5	10	15	30	60	180	300	1440
40	59	60	51	51	49	54	48	18
45	16	19	27	20	14	15	9	5
50	31	25	28	31	26	41	37	25
60	20	27	36	29	22	29	25	21
80	51	61	45	17	17	21	23	12



1.00 mmol Acetophenon, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μ mol KOH, 5.00 μ mol [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃].

Abb. 139: Enantiomerenüberschüsse im zeitlichen Verlauf bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen unter Verwendung von [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] **21**.

Neben Acetophenon als Modellsubstrat wurde die katalytische Aktivität von [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] mit weiteren Acetophenonderivaten getestet, um den Einfluss von Substituenten zu untersuchen. Hierbei wurden sowohl elektronische als auch sterische Variationen des Ketons betrachtet. In Abb. 140 sind die Strukturformeln der hierfür verwendeten Verbindungen dargestellt. Diese waren (von links nach rechts): Acetophenon, 4-Isobutylacetophenon, 2,4,6-Triisopropylacetophenon, 4-Methoxyacetophenon und 4-Chloracetophenon.

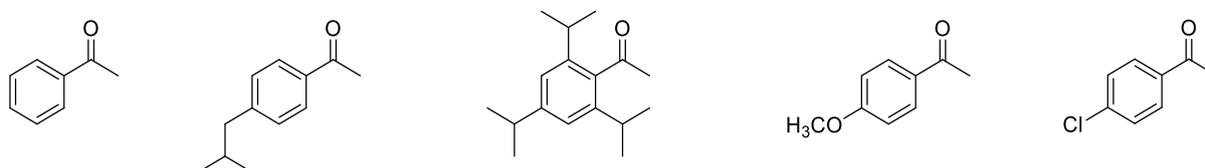
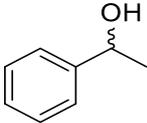
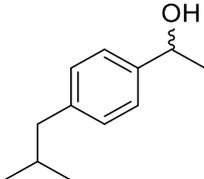
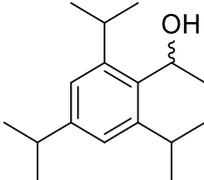
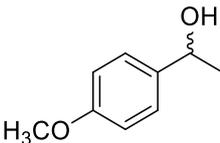
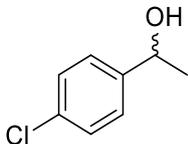


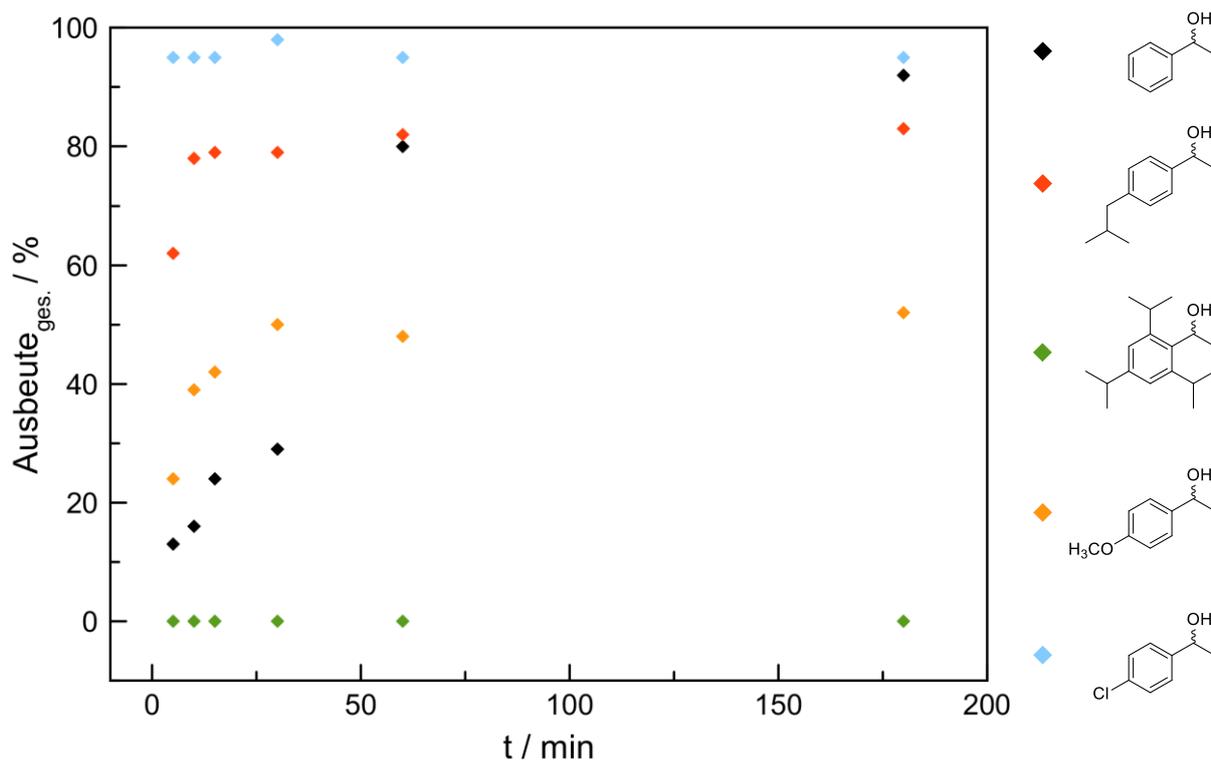
Abb. 140: Strukturformeln unterschiedlicher Derivate von Acetophenon.

Nachfolgend sind die Gesamtausbeuten der bei der Transferhydrierung der in Abb. 140 gezeigten Acetophenonderivate entstandenen Alkohole im zeitlichen Verlauf bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C am als Katalysator eingesetzten Komplex [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] in Abb. 141 gezeigt. Daraus gehen deutliche Unterschiede in

der Reaktivität der Substrate hervor. Während 4-Chloracetophenon bereits nach fünf Minuten Reaktionsdauer nahezu vollständig umgesetzt wurde, war bei dem sterisch anspruchsvollsten 2,4,6-triisopropylsubstituierten Keton auch nach 24 h kein Umsatz bestimmbar. Zudem wird deutlich, dass bei Verwendung von 4-Methoxyacetophenon zunächst schneller eine geringfügig höhere Ausbeute gegenüber unsubstituiertem Acetophenon erreicht wurde. Allerdings war bereits nach 30 Minuten das Gleichgewicht erreicht, sodass die Ausbeute des 1-(4-Methoxy)-phenylethanol bei durchschnittlich 50 % stagnierte, wohingegen diese beim unsubstituierten Acetophenon nach drei Stunden über 90 % erreichte. 4-Isobutylacetophenon dagegen wurde innerhalb der ersten 15 Minuten zu den jeweiligen Alkoholen mit einer Gesamtausbeute von 80 % hydriert. Danach war das Gleichgewicht erreicht und keine weitere signifikante Ausbeutensteigerung feststellbar.

Tab. 21: Ausbeuten verschiedener Phenylethanol-derivate bei T = 40 °C im zeitlichen Verlauf.

Produkt	Ausbeute / %						
	nach Zeit / min						
	5	10	15	30	60	180	1440
	13	16	24	29	80	92	90
	62	78	79	79	82	83	84
	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	24	39	42	50	48	52	54
	95	95	95	98	95	95	96

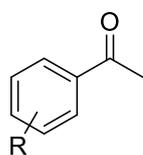


1.00 mmol Substrat, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$, 40 $^\circ\text{C}$.

Abb. 141: Ausbeuten verschiedener 1-Phenylethanol-derivate im zeitlichen Verlauf nach Katalyse an $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **21** bei $T = 40$ $^\circ\text{C}$.

Zum Verständnis dieses unterschiedlichen Reaktionsverhaltens sind die Verbindungen entsprechend ihrer sterischen und elektronischen Eigenschaften gemäß Tab. 22 zu charakterisieren. Beispielsweise kollidieren die sperrigen Isopropylgruppen von 2,4,6 Triisopropylacetophenon mit dem sterischen Anspruch der Champheryl-funktionalisierung im Rückgrat des Bispyrazolylpyridinliganden. Eine Koordination dieses Substrates am Rutheniummetallzentrum war daher nicht möglich, weshalb kein entsprechendes Produkt detektiert wurde. Dagegen weist eine in *para*-Position befindliche Isobutylgruppe eine gewisse Flexibilität auf und befindet sich räumlich weit genug entfernt vom reaktionsbestimmenden Carbonylkohlenstoffatom. Entsprechend wurde dieses Substrat erfolgreich umgesetzt, wenn auch nur anteilig bis zur Erreichung des Gleichgewichts. Neben diesen sterischen Eigenschaften weisen die Ketone ebenso elektronische Unterschiede auf (s. Tab. 22).

Tab. 22: Vergleich der elektronischen Eigenschaften unterschiedlicher Substituenten.



Substituent R	Effekt
-H	0
- <i>i</i> bu	+I
- <i>i</i> Pr	+I
-OMe	+M (-I)
-Cl	-I (+M)

Nimmt man den Einfluss eines Wasserstoffatoms als Substituenten am aromatischen Ring eines Acetophenonderivates als internen Nullpunkt an, so wird diesem kein Effekt hinsichtlich der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit zugeschrieben. Eine Isobutylgruppe in 4-Position am aromatischen Ring sorgt wegen ihres positiven Induktiven Effekts allerdings für eine Erhöhung der Elektronendichte am Carbonylkohlenstoffatom, was die Reaktivität für die Transferhydrierung herabsetzt. Dieser Einfluss wird durch das Vorhandensein gleich dreier elektronenschiebender Isopropylgruppen (positiver Induktiver Effekt), dazu noch in *ortho*- und *para*-Positionen deutlich verstärkt. Dem gegenüber stehen elektronenziehende Methoxygruppen und Chlorsubstituenten. Deren negativer Induktiver Effekt sorgt für ein partial positiv geladenes α -Kohlenstoffatom und beschleunigt damit die Hydrierung. Allerdings muss hierbei zusätzlich der Mesomere Effekt dieser Substituenten beachtet werden. Während beim Chlorsubstituenten der negative Induktive Effekt überwog und somit die Reaktionsgeschwindigkeit massiv erhöhte, hatte bei Vorliegen der Methoxygruppe der +M-Effekt mehr Einfluss, was zu einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute gegenüber dem Referenzsubstrat Acetophenon führte. Zusätzlich ist hierbei die Position am aromatischen Ring entscheidend. Je näher sich die funktionelle Gruppe am Carbonylkohlenstoffatom befindet, desto größer ist deren Einfluss auf die Reaktivität, bzw. die Reaktionsgeschwindigkeit anzunehmen.

Die sterischen und elektronischen Eigenschaften der Substrate ließen sich anhand der erzielten Ausbeuten der entsprechenden 1-Phenylethanol-derivate gut nachvollziehen. Die bei diesen Reaktionen erreichten Enantioselektivitäten ließen sich auf Grund unzureichender chromatographischer Separierbarkeit der Enantiomere nicht hinreichend bestimmen. Insofern war ein möglicher Einfluss der Substituenten diesbezüglich nicht zuverlässig feststellbar.

3.5.6. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit [Ru(Bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl **22**

Der durch Reduktion der Ruthenium(III)-verbindung erhaltene monokationische Rutheniumkomplex [Ru(Bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl (s. Abb. 142) wurde ebenfalls auf seine katalytische Aktivität und die dabei erreichte Enantioselektivität hin untersucht.

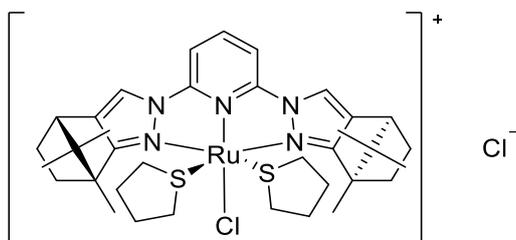


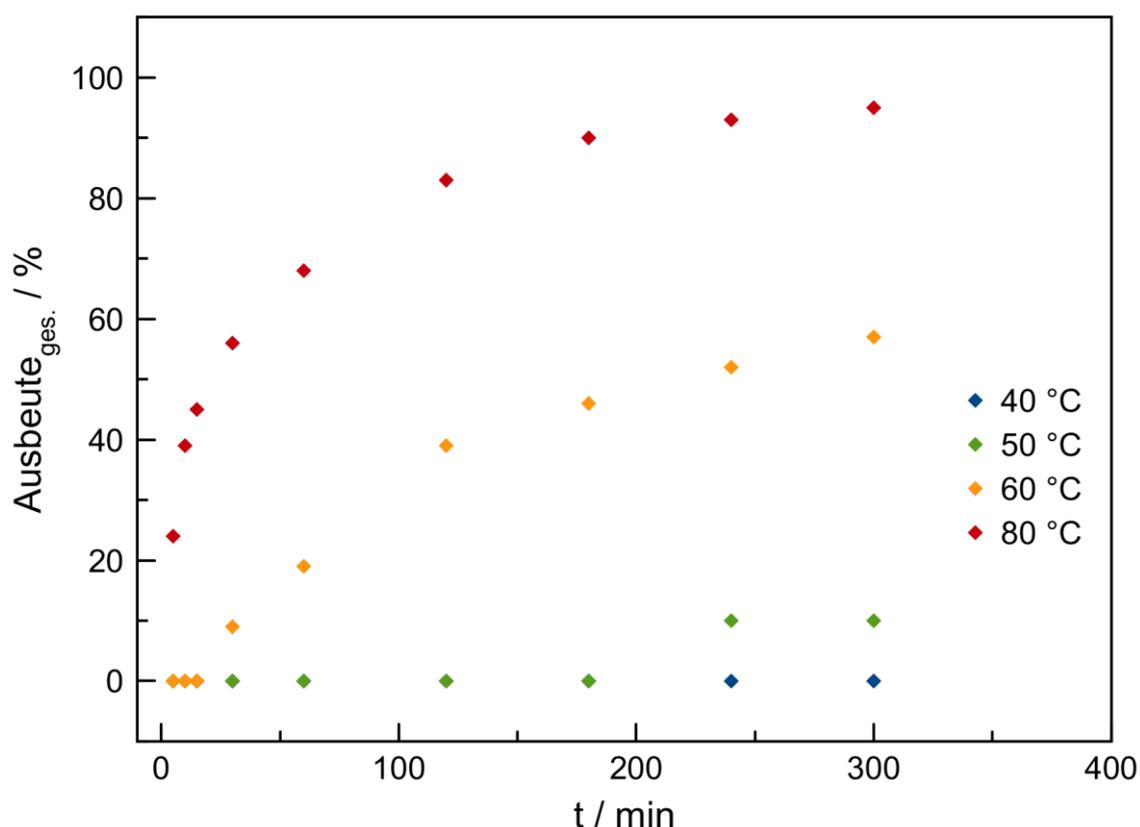
Abb. 142: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl **22**.

Nach der Standardmethode wurde das Modellsubstrat Acetophenon durch Transferhydrierung bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen zu 1-Phenylethanol umgesetzt. Die dabei erzielten Gesamtausbeuten im zeitlichen Verlauf sind in Tab. 23 aufgeführt und in Abb. 143 grafisch dargestellt.

Tab. 23: Katalytische Aktivität von [Ru(Bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min								
	5	10	15	30	60	120	180	240	300
40	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
50	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	10	10
60	<1	<1	<1	9	19	39	46	52	57
80	24	39	45	56	58	83	90	93	95

Aus den in Abb. 143 dargestellten Reaktionsverläufen geht die Korrelation der bei der Transferhydrierung erzielten Ausbeuten an 1-Phenylethanol mit der vorliegenden Reaktionstemperatur hervor. Während bei 40 °C auch nach fünf Stunden Reaktionsdauer kein Umsatz feststellbar war, kam es bei einer um 10 K erhöhten Reaktionstemperatur nach einer vierstündigen Aktivierungsphase des Katalysators zur Bildung des Alkohols. Bei einer erneuten Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C wurde die Aktivierungsphase des Katalysators auf unter 30 Minuten verkürzt. Anschließend folgte ein exponentieller Anstieg der Ausbeute über fünf Stunden, bis auf 57 %. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C wurde hingegen bereits nach fünf Minuten eine Ausbeute von 24 % und nach drei Stunden eine Ausbeute des 1-Phenylethanol von über 90 % erreicht. Die Aktivierung des Katalysators schien hier unmittelbar nach Zugabe des vortemperierten Propan-2-ols stattzufinden, woraufhin, die Katalysereaktion sofort ungehindert ablief.



1.00 mmol Substrat, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$.

Abb. 143: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22**.

Die Aktivierung selbst und anschließende Transferhydrierung könnten demnach wie in Abb. 144 postuliert stattfinden: Die Dissoziation einer der beiden THT-Liganden führt zunächst zur Bildung einer freien Koordinationsstelle. Diese Dissoziation ist elektronisch gehindert, da das Metallzentrum in der Oxidationsstufe +II durch die σ -Donorfunktionalität des THT-Liganden stabilisiert wird. Die Dissoziation desselben führt zu einer geringeren Elektronendichte am Metallzentrum und damit zu einer Abnahme der Stabilität. Dann könnte eine Umlagerung zwischen dem verbleibenden THT-Liganden und dem Chloridoliganden erfolgen. Einen Hinweis auf die gehinderte Dissoziation und nachfolgende Rotation könnten die bei den kationischen Komplexen beobachteten Aktivierungsphasen sein. An der freien Koordinationsstelle wird das zuvor deprotonierte Isopropanolatmolekül koordiniert. Die folgende β -Hydrideliminierung an diesem führt nach Abspaltung des Ketons und der Dissoziation des *trans* zum N_{Pyridin} ständigen Chloridoliganden zur Ausbildung eines Metall-Hydrid-Komplexes. Die nun freie Koordinationsstelle, *cis*-ständig zu einem der beiden N_{Pyrazol} -Atome, wird durch das koordinierende Substrat besetzt, auf welches das Hydrid übertragen wurde. Im letzten Schritt des Zyklus folgt die Abspaltung des nun erhaltenen Alkoxids, welches dann protoniert wird. Die Koordination des Substrates geschieht vorzugsweise entweder von der *Re*- oder der *Si*-Seite an das Metallzentrum, wodurch die Konfiguration des letztlich entstandenen Alkohols bestimmt wird.

Da bei dem in Abb. 144 gezeigten Reaktionsmechanismus der Komplex die notwendige Stereoinformation im Ligandenrückgrat aufweist, sollte es erwartungsgemäß zu einer entsprechenden Selektivität bei den Katalyseexperimenten gekommen sein. Allerdings reicht die sterische Abschirmung des katalytisch aktiven Metallzentrums vermutlich nicht aus, um die selektive Bildung eines Enantiomers zu dirigieren. Diese Hypothese wurde empirisch bestätigt, da bei keinem der mit diesem Komplex durchgeführten Experimente ein $e.e \neq 0\%$ erreicht wurde und stets Racemate von 1-Phenylethanol vorlagen. Der Vergleich mit den unter Verwendung des ähnlichen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ durchgeführten Experimenten (s. Kapitel 3.5.5) zeigte, dass durch die Koordination des chiralen Bispyrazolylpyridinliganden am Metallzentrum durchaus eine Enantioselektivität der katalytischen Reaktion möglich wäre. Allerdings wies dieser Komplex keine C_2 -Symmetrie auf, sondern war C_i -symmetrisch.

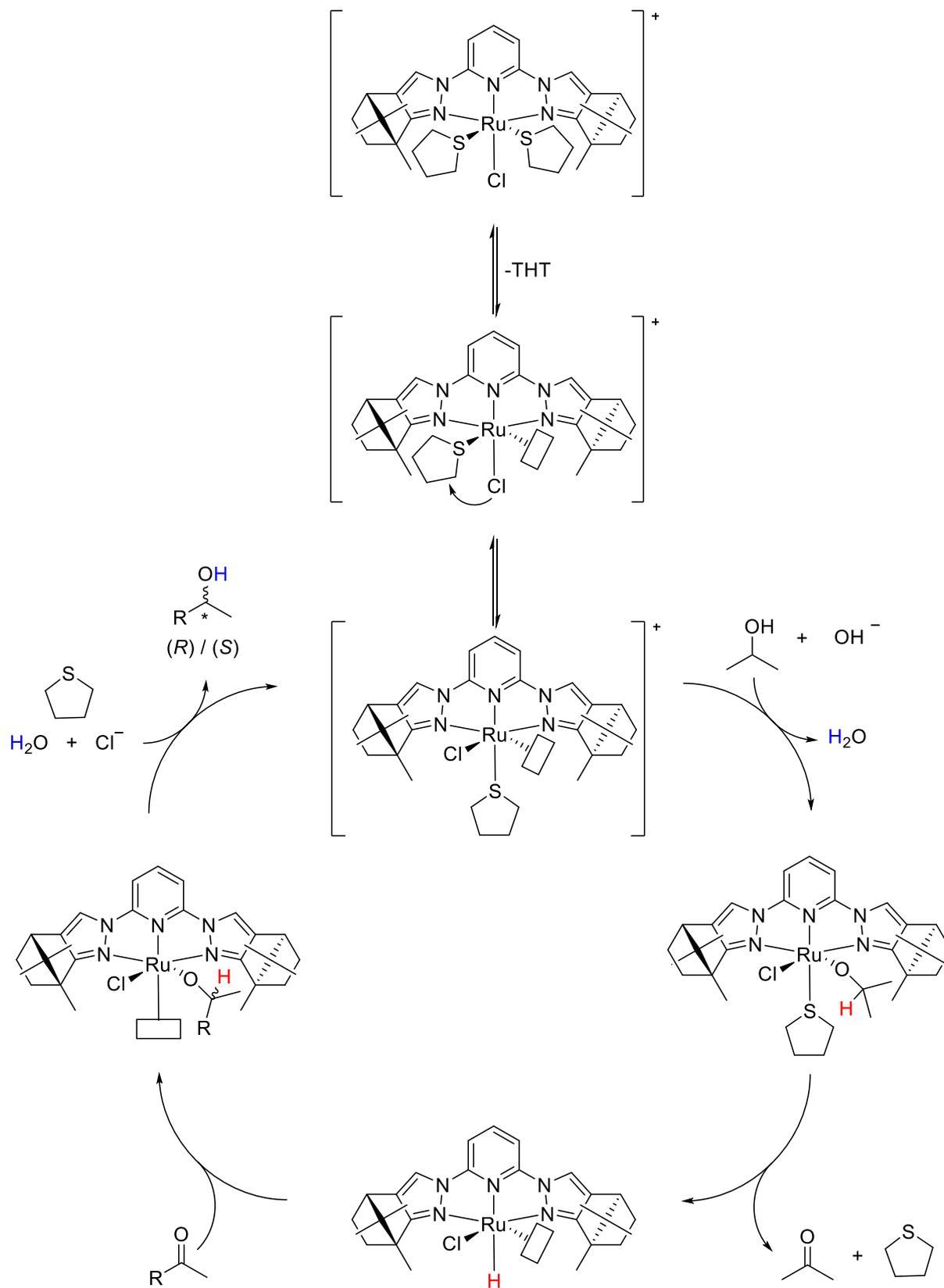


Abb. 144: Postulierter monohydridischer *inner-sphere* Reaktionsmechanismus für die Aktivierung und Transferhydrierung an $[Ru(Bpp-cam)Cl(THT)_2]Cl$ **22**.

Die generell geringere katalytische Aktivität des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ lässt sich auf die notwendige Koordination der THT-Liganden am Metallzentrum zurückführen. Die Affinität des Rutheniumzentrums zum Schwefelatom und die im Gegensatz zu Triphenylphosphanliganden geringere Sterik des THT-Moleküls erforderten daher eine erhöhte Reaktionstemperatur von mindestens $60\text{ }^\circ\text{C}$, um innerhalb von 30 Minuten überhaupt einen Umsatz feststellen zu können. Wohingegen beim Einsatz des neutralen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ selbst unter milden Reaktionsbedingungen bei einer Reaktionstemperatur von $40\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb der ersten fünf Minuten ein Umsatz beobachtet wurde. Die Dissoziation des Phosphanliganden erfolgte durch seinen größeren sterischen Anspruch und der Stabilisierung des Metallzentrums durch die zwei Chloridliganden mit π -Donorfunktion deutlich rascher. Zudem ist eine erhöhte Empfindlichkeit der kationischen Komplexe denkbar, was zur Zersetzung unter Entstehung katalytisch aktiver Rutheniumnanopartikel führte, welche die Reaktion nicht enantioselektiv durchlaufen würden.

Demnach ließen sich für den zweifach von THT koordinierten monokationischen Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ weder eine Enantioselektivität (e.e. = 0 %), noch eine besonders hervorzuhebende katalytische Aktivität erreichen. Für letztere wurden im Vergleich zu vorausgegangen Experimenten deutlich geringere Ausbeuten im zeitlichen Verlauf erreicht.

3.5.7. Katalytische enantioselektive Transferhydrierung mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24**

Der in Abb. 145 gezeigte Ruthenium(II)komplex mit chiralem menthylfunktionalisiertem Bispyrazolylpyridinrückgrat weist durch ebendiesen Liganden einen deutlich höheren sterischen Anspruch im Vergleich zur analogen campherylfunktionalisierten Verbindung auf.

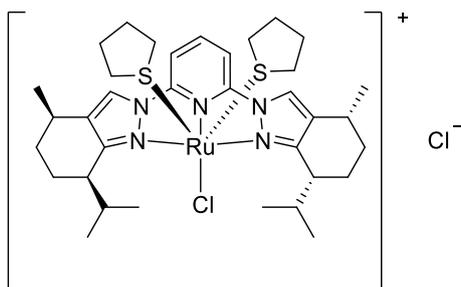


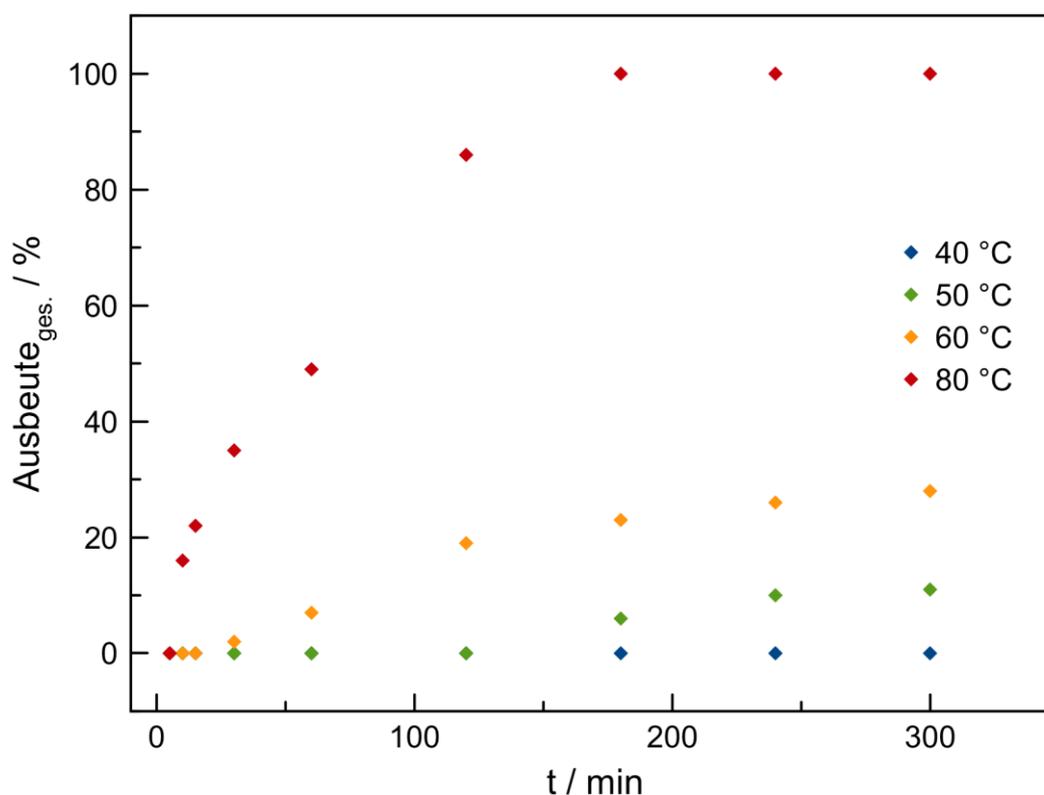
Abb. 145: Strukturformel des als Katalysator eingesetzten Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24**.

Analog zu den vorausgegangenen Experimenten wurde auch dieser Komplex auf seine Eignung als Katalysator zur Transferhydrierung untersucht. Als Modellsubstrat diente Acetophenon, welches nach der Standardmethode umgesetzt wurde. Aus den in Abb. 146 dargestellten zeitlichen Verläufen der Gesamtausbeuten von 1-Phenylethanol in Korrelation der jeweiligen Reaktionstemperatur geht eindeutig die Temperaturabhängigkeit der Reaktion hervor. Während bei einer Reaktionstemperatur von 40 °C selbst nach fünf Stunden kein Produkt erhalten wurde, war die Aktivierungsphase des Komplexes nach drei Stunden bei 50 °C abgeschlossen (s. Tab. 24). Eine Temperaturerhöhung um weitere 10 K auf 60 °C führte zu einer halbstündigen Aktivierungsphase. Wohingegen bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C bereits nach zehn Minuten ein sprunghafter Anstieg der Ausbeute zu verzeichnen war. Im Vergleich zum Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ war bei niedrigen Temperaturen ein ähnliches Reaktionsverhalten und eine vergleichbar lange Aktivierungsphase zu beobachten. Nahezu identisch dagegen war der Zeitraum der Aktivierungsphase für eine gewählte Reaktionstemperatur von 60 °C. Allerdings war die innerhalb fünf Stunden erzielte Ausbeute an 1-Phenylethanol mit dem Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24** mit lediglich 30 % geringer (vgl. 57 % mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22**). Auch die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatur von 80 °C war geringer im Vergleich zur sonst analogen Verbindung $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **22**. Ursächlich für die insgesamt geringere katalytische Aktivität war wahrscheinlich das gegenüber dem analogen campherfunktionalisierten

Komplex deutlich sperrigere Ligandenrückgrat. Die Menthylgruppen schirmen das Metallzentrum sichtlich ab. Dies hinderte möglicherweise das Substrat an der Koordination am Rutheniumzentrum. Letztlich muss der gebildete Alkohol ebenfalls dissoziieren, was durch die sterisch anspruchsvollen Isopropylgruppen erschwert wurde.

Tab. 24: Katalytische Aktivität von $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen.

Temperatur / °C	Ausbeute / % nach Zeit / min								
	5	10	15	30	60	120	180	240	300
40	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
50	<1	<1	<1	<1	<1	<1	6	10	11
60	<1	<1	<1	2	7	19	23	26	28
80	<1	16	22	35	49	86	>99	>99	>99



1.00 mmol Substrat, 3.80 mL Propan-2-ol, 100 μmol KOH, 5.00 μmol $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$.

Abb. 146: Einfluss der Temperatur auf die Gesamtausbeute an 1-Phenylethanol im zeitlichen Verlauf, katalysiert durch $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]\text{Cl}$ **24**.

Die ermittelten Gesamtausbeuten setzten sich dabei gleichmäßig paritätisch aus (*R*)- und (*S*)-Enantiomer des 1-Phenylethanol zusammen. Somit wurden auch bei diesen Experimenten durchweg Racemate mit *e.e.* = 0 % erhalten. Ursächlich wäre auch hier die geringere Stabilität des kationischen Komplexes im Vergleich zu einer analogen Neutralverbindung. Durch die ionischen Eigenschaften wird die Hydrophilie der Verbindung erhöht, was eine Zersetzung beschleunigen könnte, die letztlich in der Entstehung katalytisch aktiver Rutheniumnanopartikel münden könnte.

3.5.8. Zusammenfassung des Unterkapitels

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Rutheniumkomplexe mit chiral funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden erwiesen sich als katalytisch aktiv bei der Transferhydrierung von Acetophenon und seinen Derivaten unter den gewählten Reaktionsbedingungen. Die eingesetzten Ruthenium(III)komplexe, welche ursprünglich lediglich als Vorläuferkomplexe zur Synthese von Ruthenium(II)komplexen dienen sollten, zeigten selbst schon hohe katalytische Aktivität, sogar unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. Die Zugabe von Triphenylphosphan und Triethylamin führte wahrscheinlich *in situ* zur Bildung von Ruthenium(II)komplexen und zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität der Komplexe. Während der Komplex [Ru(Bpp-cam)Cl₃] **17** lediglich zur Bildung eines Racemats führte, wurde mit [Ru(Bpp-men)Cl₃] **18** eine Selektivität bezüglich des (*S*)-Enantiomers von 1-Phenylethanol beobachtet. Während hierbei eine Reaktionstemperatur von 80 °C eine kontinuierliche Abnahme des Enantiomerenüberschusses von anfänglich rund 50 % bei einer Ausbeute von 70 % nach 24 h zu einer Gesamtausbeute von 100 %, bei lediglich *e.e.* = 25 % bewirkte. Die Absenkung der Reaktionstemperatur auf 60 °C führte hingegen zu einem konstanten Enantiomerenüberschuss, allerdings nur von 13 %.

Bei Verwendung des Ruthenium(II)komplexes [Ru(Bpp-cam)Cl₂PPh₃] **21** wurde im Vergleich zu den Ruthenium(III)komplexen eine höhere katalytische Aktivität festgestellt und auch die Enantioselektivität war signifikant größer. Unter milden Reaktionsbedingungen von 40 °C war ein Enantiomerenüberschuss von rund 50 % erzielbar. Hohe Reaktionstemperaturen führten dagegen wahrscheinlich zur Zersetzung des Katalysators und der Entstehung von Rutheniumnanopartikeln, was zur Racemisierung des gebildeten Alkohols führte.

Die Variation elektronischer und sterischer Eigenschaften am aromatischen Ring des Substrates Acetophenon zeigten deutlich die Einflüsse der Substituenten auf den Reaktionsverlauf. Die kationischen Komplexe mit THT-Liganden [Ru(Bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl **22** und [Ru(Bpp-men)Cl(THT)₂]Cl **24** wiesen dagegen eine geringere katalytische Aktivität auf. Ihre Aktivierungsphase war deutlich länger als bei den übrigen Komplexen. Ursächlich hierfür war eventuell die hohe Affinität des Metallzentrums zum Schwefelatom. Ferner ließen sich lediglich Racemate von 1-Phenylethanol erhalten. Es ließen sich potentiell zwei mögliche Koordinationsstellen am Metallzentrum im ersten Schritt durch Dissoziation einer der beiden THT-Liganden schaffen. Dies führte schließlich zur Entstehung des (*R*)- und (*S*)-Produktes im Verhältnis 1 : 1. Die monokationischen symmetrischen zweifach von THT koordinierten Komplexe eigneten sich nicht zur enantioselektiven katalytischen Transferhydrierung. Stattdessen sollte der Ansatz neutraler C₁-symmetrischer Komplexe weiterverfolgt werden.

3.6. Nickel- und Palladiumkomplexe

Neben der Komplexierung von Ruthenium mit den aus Kapitel 3.2 bekannten chiralen Bispyrazolylpyridinliganden sollten weitere Übergangsmetalle eingesetzt werden, um chirale Komplexe darzustellen. Hierzu sollten aus der zehnten Gruppe die Elemente Nickel und Palladium eingesetzt werden.

Nickel(II)komplexe in oktaedrischer Koordinationsumgebung von zwei 2,2':6',2''-Terpyridin-Liganden wurden erstmals 1965 beschrieben.^[129] Die Darstellung eines durch das Olefin Cyclooctadien koordinierten Nickelkomplexes gelang 1966 Wilke *et al.*, welcher zur Kopplung von Arylhalogeniden eingesetzt werden kann.^[130] Ein ähnliches Konzept verfolgten Vannucci *et al.* bei der Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplung.^[131] Im Vergleich zum üblicherweise verwendeten Element Palladium bietet Nickel einen deutlichen Kostenvorteil. Zusätzlich zu den ökonomischen Vorteilen wurde mit Nickelkomplexen die Aktivierung sonst wenig reaktiver Arylchloride und auch zahlreicher C,O-Bindungen erreicht.^[132,133,134] Selbst stereoselektive Suzuki-Miyaura-Kupplungen wurden mit chiralen Nickelkomplexen realisiert.^[134,135] Allerdings sind Nickelverbindungen gegenüber Palladiumkomplexen deutlich sensitiver bezüglich der eingesetzten Basen und Lösungsmittel.^[136] Ferner finden Nickelkomplexe Verwendung zur Ethylenpolymerisation.^[137] Insbesondere dürften Nickelverbindungen im Zusammenhang mit dem von W. Keim entwickelten *Shell Higher Olefin Process* bekannt sein.^[138]

Mit dem 3d-Element Nickel sollten in Anlehnung an die zuvor dargestellten Rutheniumkomplexe durch Umsetzung entsprechender zweiwertiger Salze mit den chiralen Liganden Bpp-cam **3**, bzw. Bpp-men **9** trigonal bipyramidale Komplexe synthetisiert werden. Hierzu wurde zunächst Nickelchlorid-Hexahydrat mit den chiralen Liganden in Methanol suspendiert und die Reaktionsmischung über Nacht refluxiert (s. Abb. 147). Nach Einengen der Reaktionsmischung und Kristallisation durch langsames Eindiffundieren von Diethylether bei 4 °C wurden röntgentaugliche, blaue bis lilafarbene Kristalle erhalten. Bereits die Elementaranalyse der Verbindungen ließ den Schluss zu, dass es sich hierbei nicht um die erwarteten Komplexe handelte. Stattdessen bewirkten die elektronenreichen Bispyrazolylpyridinliganden eine Dissoziation, den Verbleib der Chloridionen als Gegenionen und damit eine oktaedrische Koordination durch zwei Äquivalente der chiralen Bispyrazolylpyridinliganden.

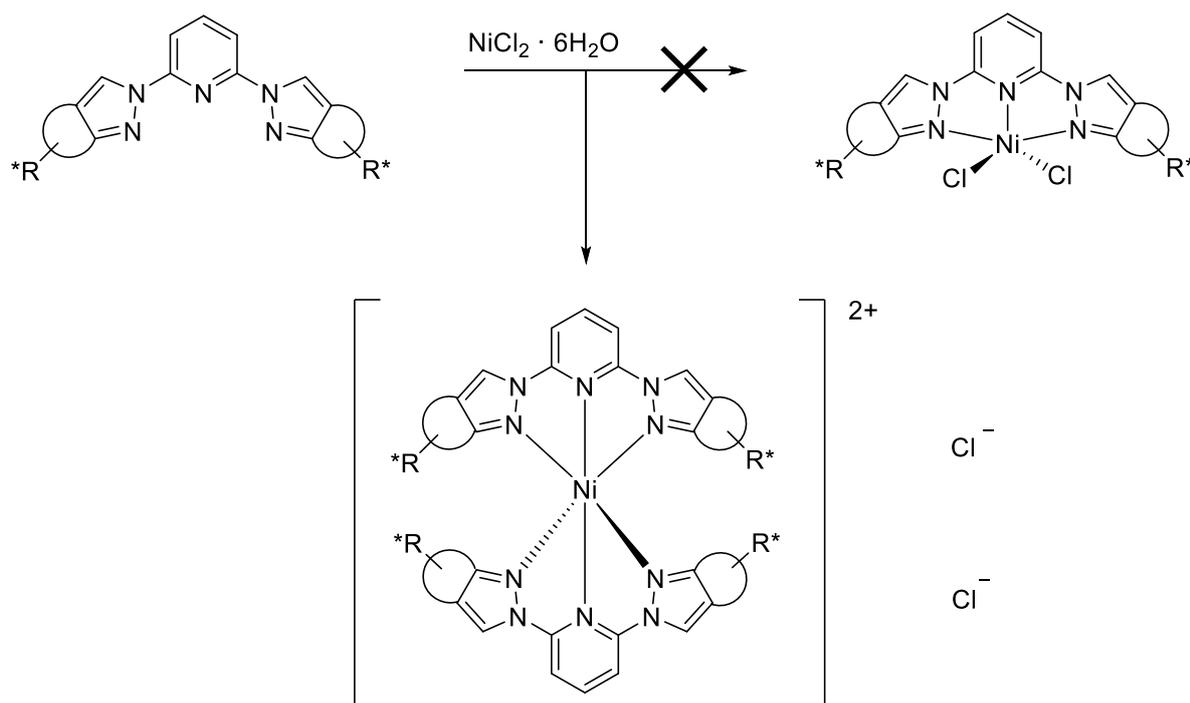


Abb. 147: Allgemeines Reaktionsschema zur Umsetzung der chiralen Bpp-Liganden mit $NiCl_2 \cdot 6H_2O$.

Interessanterweise ergaben sich durch die Metallzentren mit d^8 -Elektronenkonfiguration zusammen mit den Bispyrazolopyridinliganden folglich 20-Valenzelektronenkomplexe. Die Besetzung der antibindenden e_g^* -Orbitale (d_z^2 und $d_{x^2-y^2}$) durch die zwei zusätzlichen Elektronen führte zum paramagnetischen Charakter und möglicherweise über einen längeren Zeitraum zu einer gewissen Instabilität dieser Komplexe. Jedoch erwiesen sich die Verbindungen als Feststoff und in Lösung, selbst unter nicht inerten Bedingungen über mehrere Wochen, als durchaus stabil. Vergleichbare 20-Valenzelektronenkomplexe, beispielsweise mit Terpyridinliganden in $[Ni(Terpy)_2]Cl_2$ sind in der Literatur kaum beschrieben.^[139] Dagegen sind mit Monochelatliganden fünffachkoordinierte Nickelkomplexe durchaus bekannter und beispielsweise 1962 durch Hogg *et al.* mit $[Ni(Terpy)Cl_2]$ beschrieben.^[140] Darüber hinaus kann aus der Reihe der Metallocene der Komplex $[NiCp_2]$ genannt werden, welcher durch Fischer *et al.* erstmals 1953 auch durch Erhalt einer Kristallstruktur beschrieben wurde.^[141] Dieser Sandwichkomplex weist ebenfalls 20 Valenzelektronen auf, ist aber im Gegensatz zu den hier erhaltenen oktaedrisch von Bispyrazolopyridin koordinierten Nickelkomplexen vergleichsweise oxidationsempfindlich.^[142]

Ein von zwei Terpy-Liganden oktaedrisch koordiniertes Nickel(II)zentrum $[\text{Ni}(\text{Terpy})_2]^{2+}$ ließe sich als Photokatalysator zur Reduktion von CO_2 nutzen.^[143] Dadurch ließe sich einerseits durch Photovoltaik gewonnene Energie in chemischer Form speichern und andererseits zur Synthese wichtiger Ausgangsstoffe nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren verwenden.^[143,144]

Zur gezielten Synthese der hier gezeigten Komplexe wurde im Anschluss an diese Erkenntnisse die Synthesemethode um die Zugabe von Natriumtetraphenylborat und Anpassung der Stöchiometrie erweitert. Dieses wurde nach dreistündigem Refluxieren von Nickelchlorid-Hexahydrat zusammen mit dem jeweiligen chiralen Liganden im Anschluss zugesetzt. Hierbei kam es sofort zum Ausfallen eines bläulichfarbenen, bzw. blauen Feststoffs, bei dem es sich um die nun oktaedrisch koordinierten Zielkomplexe handelte. Die Suspension wurde filtriert, der Feststoff mit Methanol gewaschen und aus Nitromethan oder Acetonitril kristallisiert.

Die vergleichsweise großen Tetraphenylboratanionen führten zu verbesserten Kristallisationseigenschaften gegenüber der kleineren Chloridionen der Anfangsexperimente. Zudem führte der Austausch der Gegenionen durch die Zugabe von Natriumtetraphenylborat zur Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite des Produktes, da selbiges aus der Reaktionsmischung ausfiel.

3.6.1. Synthese von [(Bis(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)-pyridin)nickel(II)]bis(tetraphenylborat) **26**

Nach der zuvor beschriebenen Synthesemethode wurde der Ligand gemäß des in Abb. 148 gezeigten Reaktionsschemas mit Nickel(II)chlorid-Hexahydrat umgesetzt. Durch Kältekristallisation wurden anschließend röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten. Der Komplex mit durch Campher funktionalisiertem Bispyrazolylpyridinligandenrückgrat $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ wurde als blasslilafarbener Feststoff analysenrein mit einer Ausbeute von 42 % isoliert.

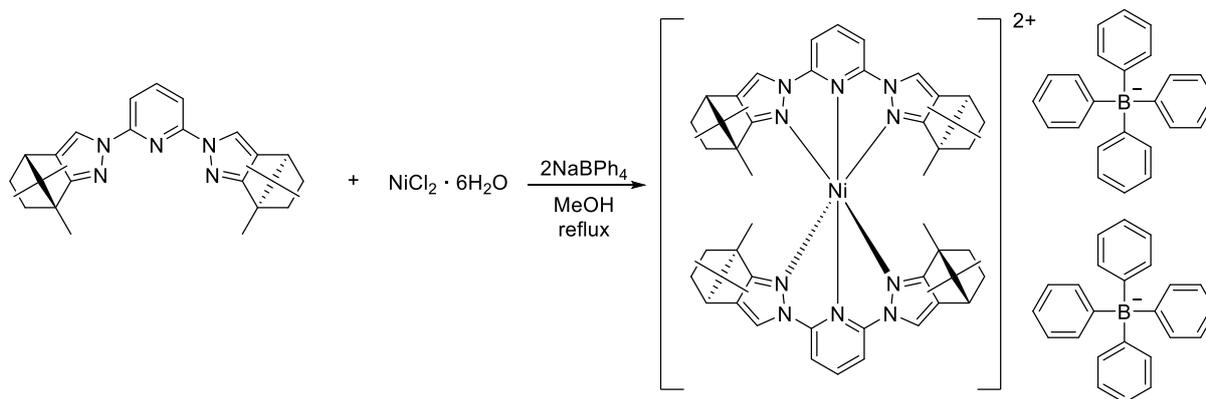


Abb. 148: Reaktionsschema zur Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ **26**.

Die in Abb. 149 gezeigte Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ kristallisierte im orthorhombischen Kristallsystem *Fddd*. Dabei besitzt der Komplex D_{2h} -Symmetrie, welche von den zwei am Nickel(II)metallzentrum koordinierenden Bispyrazolylpyridinliganden erzeugt wird. Aus der Struktur geht auch der sterische Anspruch der chiralen Campherfunktion im Ligandenrückgrat hervor. Deren Methylgruppen sind fehlgeordnet.

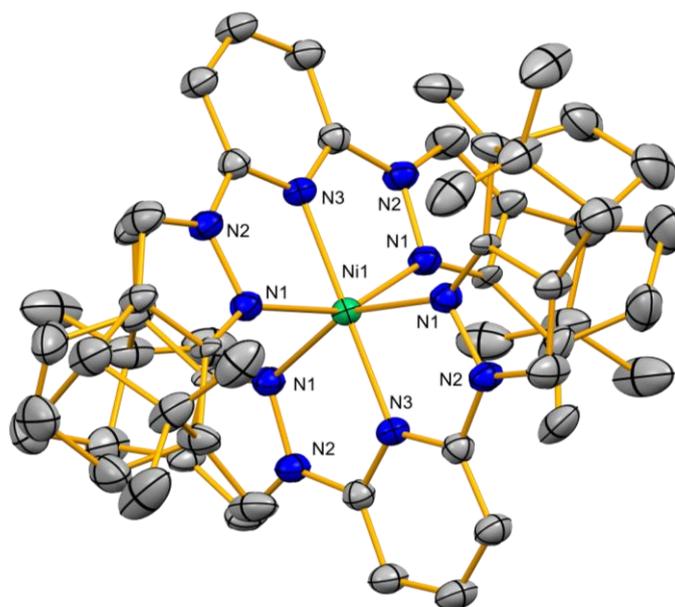


Abb. 149: Struktur von $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ **26** im Festkörper.

Aus den in Tab. 25 aufgeführten Bindungsparametern ist deutlich die oktaedrische Komplexgeometrie ersichtlich. Der Winkel entlang der $N_{\text{Pyridin}}-\text{Ni}-N_{\text{Pyridin}}$ -Bindungen ist gänzlich linear mit 180° . Die hohe Symmetrie der Verbindung wird darüber hinaus erkennbar. Die als Chelatliganden koordinierenden Bispyrazolylpyridinmoleküle bewirken auf Grund ihrer starken σ -Donoreigenschaften eine starke Ligandenfeldaufspaltung. Das mit 49 pm vergleichsweise kleine Nickelkation besitzt eine d^8 -Elektronenkonfiguration mit ungepaarten Elektronen.^[95] Auf Grund des paramagnetischen Charakters des Komplexes war eine NMR-spektroskopische Untersuchung nicht zielführend.

Tab. 25: Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ **26** im Einkristall.

Bindungslänge / Å			
Ni1–N1	2.122(2)	N1–N2	1.396(3)
Ni1–N3	2.005(3)		
Bindungswinkel / °			
N3–Ni1–N3	180.0	N1–Ni1–N1	154.40(11)
N1–Ni1–N3	102.77(6)		

Die in Abb. 150 dargestellten ESI-Massespektren zeigten im positiven Kanal das zur Zielverbindung gehörige Fragment mit $m/z = 456$. Die Simulation des zum Fragment mit $m/z = 456$ gehörigen Isotopenmusters stimmte mit den experimentell erhaltenen Daten überein und verifiziert den Erhalt des Komplexes.

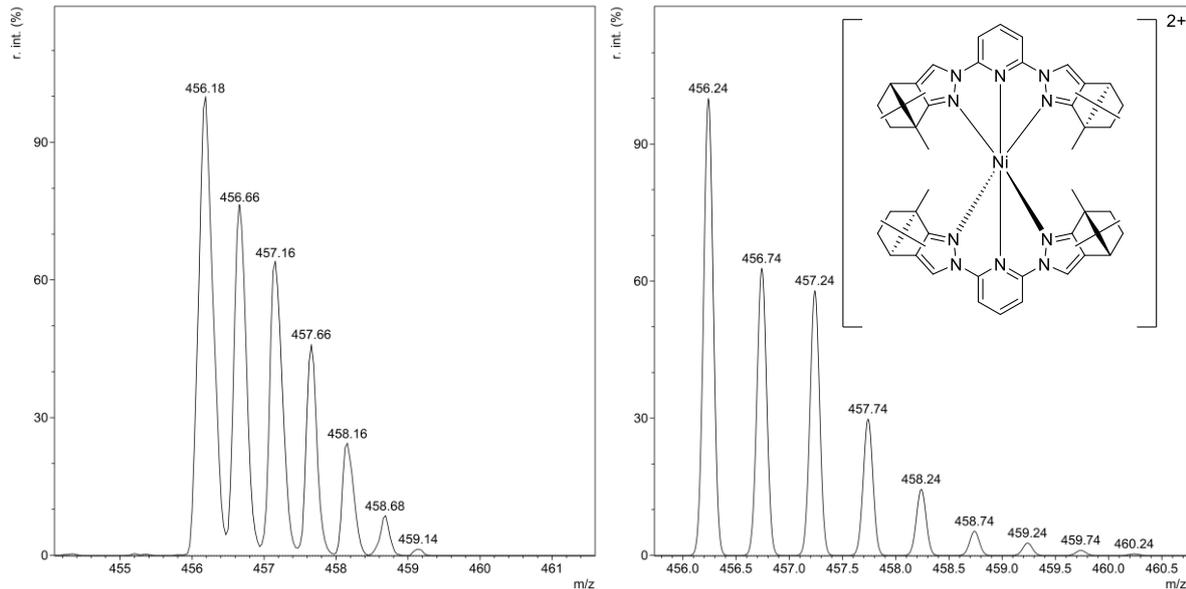


Abb. 150: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.

Durch FT-IR-spektroskopische Charakterisierung ließen sich signifikante Unterschiede zwischen freiem Ligand und dem dargestellten Komplex erkennen. Die zur symmetrischen $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung gehörige Bande bei 1621 cm^{-1} des Komplexes war gegenüber des freien Liganden (1593 cm^{-1}) deutlich hypsochrom verschoben. Durch die Koordination des Metallzentrums kam es zum „Erstarren“ des Ligandengerüsts, was zur Anregung der Schwingung entsprechend mehr Energie erforderte.

3.6.2. Synthese von [(Bis(2,6-Bis((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin)nickel(II)]bis(tetraphenylborat) **27**

Auch die aus Abb. 151 ersichtliche Umsetzung des Liganden Bpp-men mit Nickelchlorid-Hexahydrat und anschließender Zugabe von Natriumtetraphenylborat zum Austausch der Gegenionen führte zu einem oktaedrischen Komplex $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$, bei welchem das Metallzentrum von zwei Bispyrazolylpyridinliganden koordiniert wurde und die Chloridionen als Gegenionen verblieben.

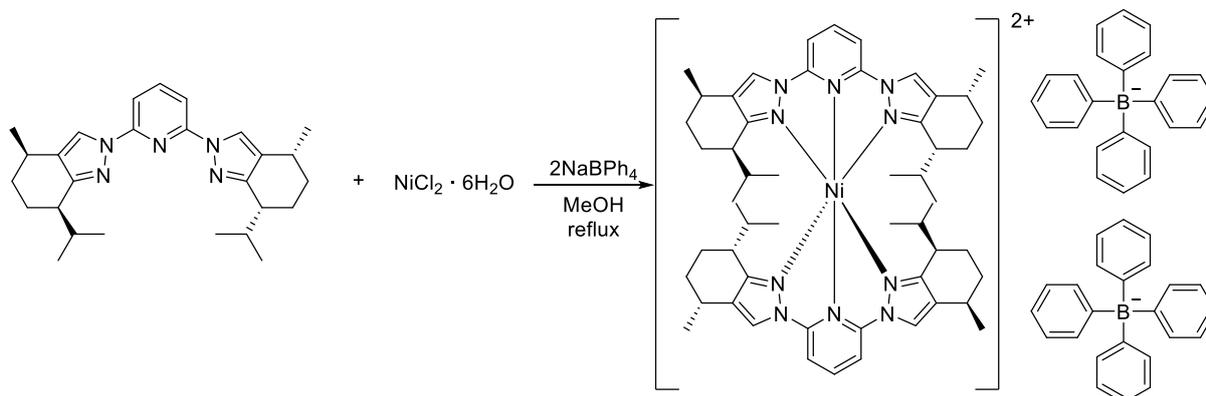


Abb. 151: Reaktionsschema zur Synthese des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ **27**.

Nach Kristallisation aus Acetonitril wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle als dunkelblauer Feststoff analysenrein mit einer Ausbeute von 70 % isoliert. Die in Abb. 152 gezeigte Festkörperstruktur des Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ weist wie der zuvor gezeigte Nickelkomplex **26** ein orthorhombisches Kristallsystem, allerdings in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ auf. Dabei besitzt das Molekül eine D_2 -Symmetrie. Die Methyl- und Isopropylgruppen des chiralen Liganden sind sichtbar sperrig und schirmen das Metallzentrum ab.

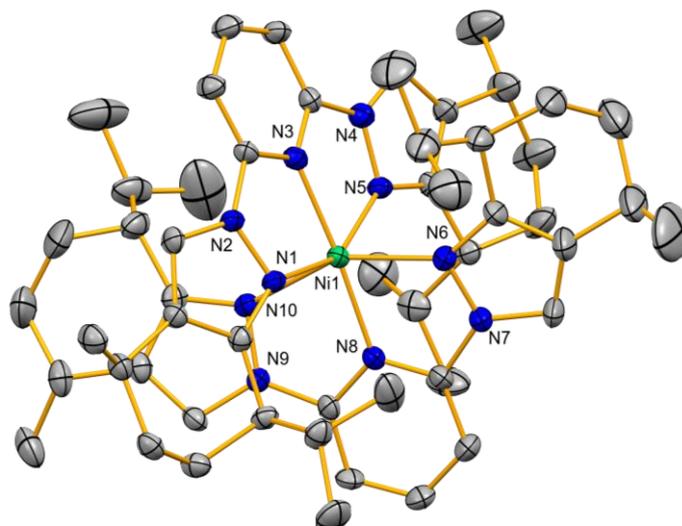


Abb. 152: Struktur von $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ **27** im Festkörper.

Die in Tab. 26 aufgeführten Geometrieparameter verdeutlichen die verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des Komplexes um das Nickelmetallzentrum. Im Gegensatz zum zuvor gezeigten Komplex $[\text{Ni}(\text{Bpp-cam})_2](\text{BPh}_4)_2$ ist nun der Winkel entlang der $N_{\text{Pyridin}}\text{-Ni-}N_{\text{Pyridin}}$ -Bindungen nicht ganz linear mit 175.97° . Weiterhin finden sich teilweise Unterschiede in den Bindungswinkeln von bis zu 4° . Wahrscheinlich ist diese verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie durch das äußerst sterisch anspruchsvolle chirale Ligandenrückgrat mit Methyl- und Isopropylgruppen bedingt.

Tab. 26: Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ **27** im Einkristall.

Bindungslänge / Å			
Ni1–N3	1.999(3)	Ni1–N8	1.992(3)
Ni1–N1	2.172(2)	Ni1–N6	2.150(3)
Ni1–N5	2.135(3)	Ni1–N10	2.194(3)
Bindungswinkel / °			
N3–Ni1–N8	175.97(10)		
N1–Ni1–N5	154.99(10)	N6–Ni1–N10	154.46(10)
N8–Ni1–N5	104.44(10)	N3–Ni1–N6	106.60(10)
N3–Ni1–N5	77.71(10)	N8–Ni1–N6	77.01(10)
N5–Ni1–N6	87.75(11)	N1–Ni1–N10	83.52(10)
N6–Ni1–N1	100.48(10)	N8–Ni1–N1	100.44(10)
N3–Ni1–N1	77.30(10)	N8–Ni1–N10	77.45(10)
N3–Ni1–N10	98.90(10)	N5–Ni1–N10	99.21(10)

Der in Abb. 153 links dargestellte Ausschnitt des ESI-Massenspektrums zeigte im positiven Kanal ein Fragment mit $m/z = 460$, welches dem dikationischen Komplex ohne Gegenionen zuzuordnen war. Die experimentell erhaltenen Daten zeigten eine gute Übereinstimmung mit der Simulation des für dieses Fragment erwarteten Isotopenmusters. Eine fünffachkoordinierte Spezies war dagegen nicht feststellbar.

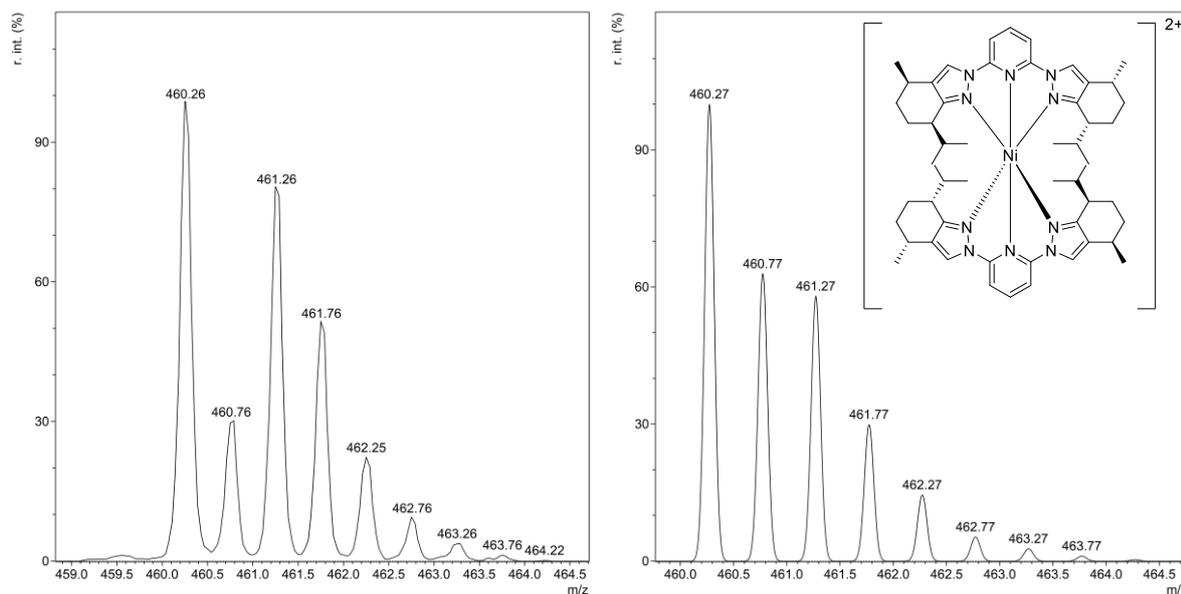


Abb. 153: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.

Beim Vergleich der FT-IR-Spektren des erhaltenen Komplexes $[\text{Ni}(\text{Bpp-men})_2](\text{BPh}_4)_2$ mit dem freien Liganden Bpp-men waren signifikante Verschiebungen der Banden der symmetrischen $\text{C}=\text{C}$ -Valenzschwingung (1604 cm^{-1}) zu höheren Wellenzahlen (1618 cm^{-1}) zu beobachten. Darüber hinaus war die Bande der symmetrischen $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingungen (1483 cm^{-1}) hypsochrom gegenüber der des freien Liganden (1457 cm^{-1}) verschoben. Dies resultierte wie bei Komplex **26** aus dem „erstarrten“ Ligandenrückgrat.

3.6.3. Synthese von [(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin)(chlorido)palladium(II)](hexafluorophosphat) **28**

Zur Erweiterung der Reihe der Übergangsmetallkomplexe sollten neben dem 3d-Element Nickel aus der gleichen Nebengruppe die entsprechenden Komplexe mit dem 4d-Element Palladium dargestellt werden. Wie in der Einleitung zu Kapitel 3.6 bereits erwähnt, sind Palladiumverbindungen besonders interessant für C,C-Kreuzkupplungen, wie der Suzuki-Miyaura-Reaktion.^[132] Darüber hinaus findet sich Palladium als äußerst reaktives Metall in zahlreichen weiteren Katalysatoren wieder.^[145]

Hierzu wurde die Komplexvorstufe Bis(acetonitril)palladiumdichlorid zusammen mit Kaliumhexafluorophosphat und den jeweiligen chiralen Bispyrazolylpyridinliganden bei Raumtemperatur in einer Mischung aus Chloroform und Ethanol für zwei Stunden gerührt (s. Abb. 154). Lediglich bei Einsatz des Liganden Bpp-cam konnte nach Filtration ein gelber Feststoff isoliert werden. Dieser wurde durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des gelben Feststoffs aus Aceton kristallisiert. Hierdurch wurden röntgenstrukturtaugliche dunkelgelbe Einkristalle analysenrein mit einer Ausbeute von 54 % isoliert. Unter Verwendung der übrigen Liganden konnten nach analoger Vorgehensweise keine Zielkomplexe dargestellt werden.

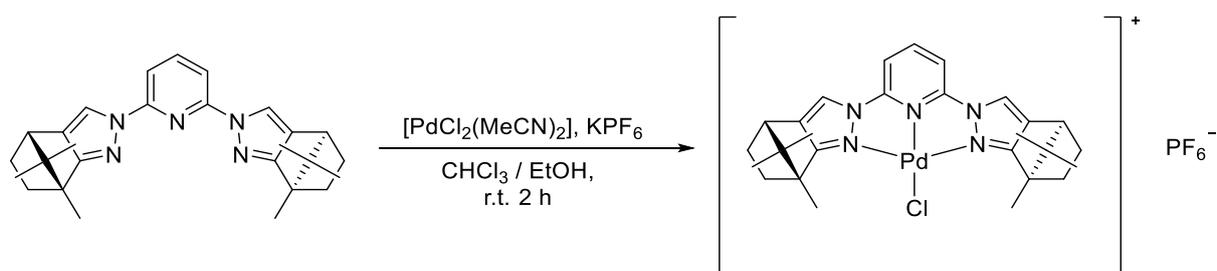


Abb. 154: Reaktionsschema zur Synthese von [Pd(Bpp-cam)Cl]PF₆.

Die Elementaranalyse wies ein Äquivalent Aceton auf, welches konsistent mit den übrigen analytischen Daten im Komplex vorhanden war. Im Gegensatz zu den davor erläuterten Nickelkomplexen wurde hier ein vierfach koordiniertes Metallzentrum in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung erhalten.

Das in Abb. 155 dargestellte ^1H -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Signale des Palladiumkomplexes. Die Signale der aromatisch gebundenen Protonen des Bispyrazolylpyridinliganden H^{13} (8.25 ppm), H^{10} (8.15 ppm) und H^{12} (7.67 ppm) sind erwartungsgemäß am weitesten ins Tieffeld verschoben, während die aliphatisch gebundenen Protonen Signale mit geringerer chemischer Verschiebung aufweisen. Deutlich zu erkennen ist das Singulettsignal des Acetonmoleküls, welches im kristallinen Feststoff vorhanden ist.

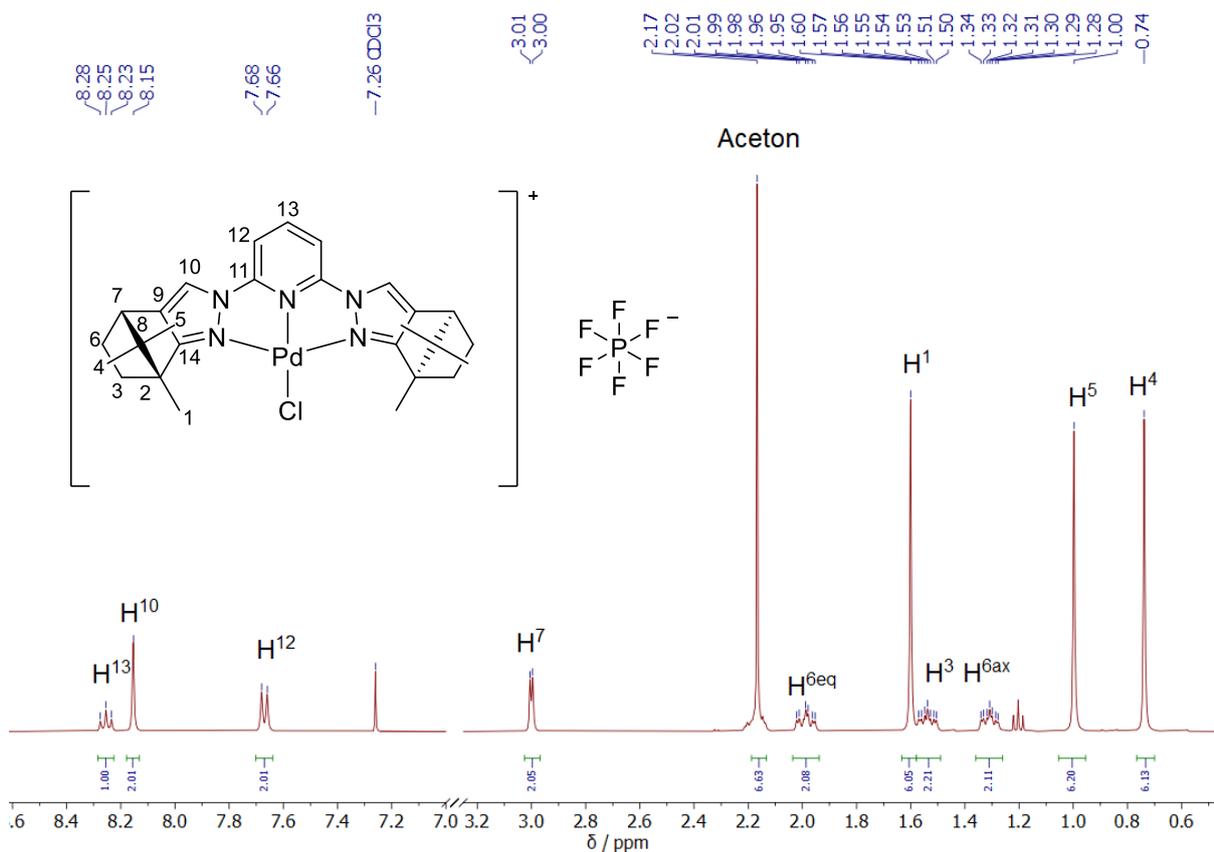


Abb. 155: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ **28**.

Beim in Abb. 156 gezeigten Vergleich der chemischen Verschiebung der Signale des freien Bispyrazolylpyridinliganden mit denen des Komplexes lässt sich feststellen, dass das Triplettssignal des in *para*-Position am Pyridinring gebundenen Protons im Komplex um etwa 0.5 ppm weiter ins Tieffeld verschoben ist. Auch ist erkennbar, dass das Singulettssignal der Methylgruppe im Komplex im Vergleich zum freien Liganden ebenfalls etwas entschirmt wird (0.3 ppm). Dies ist durch den benachbarten Chloridoliganden erklärbar. Dieser koordiniert in unmittelbarer Nähe und in nahezu einer Ebene dieser Protonen und führt zu deren elektronischer Entschirmung.

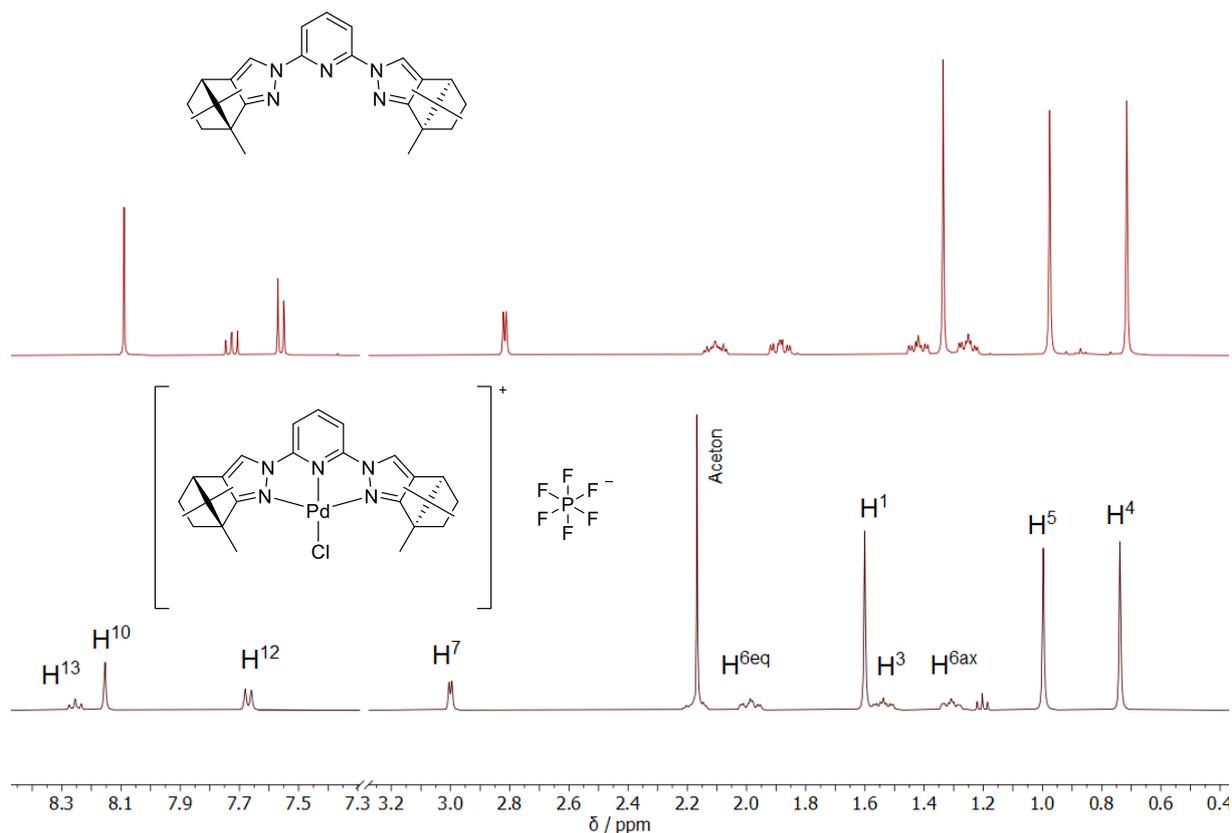


Abb. 156: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) des freien Liganden Bpp-cam (oben) und des Komplexes [Pd(Bpp-cam)Cl]PF₆ **28** (unten).

Die Koordination des elektronenreichen Metallzentrums lässt sich auch im ¹⁵N-NMR-Spektrum (s. Abb. 157) erkennen. Die Koordination des 4d-Metallzentrums durch das Pyridinstickstoffatom und die Pyrazolstickstoffatome führt zu deren deutlich stärker Abschirmung im Vergleich zum freien Liganden (s. Abb. 44). Alle Signale weisen eine chemische Verschiebung von 10 ppm (N^b) bis 64 ppm (N^a) hin zu höherem Feld im Vergleich zum freien Liganden auf. Der Chloridoligand wirkt als π -Donorligand, stabilisiert das Palladium(II)metallzentrum und sorgt durch den *trans*-Einfluss für eine zusätzliche Abschirmung des Pyridinstickstoffatoms N^a. Im Vergleich zum Rutheniumkomplex [Ru(bpp-cam)Cl(THT)₂]Cl weist der quadratisch planare Palladiumkomplex mit d⁸-Elektronenkonfiguration ein besetztes d_{z²}-Orbital am Metallzentrum auf, was die koordinierenden Stickstoffatome entsprechend zusätzlich abschirmt. Dagegen liegt am Rutheniummetallzentrum lediglich eine d⁶-Elektronenkonfiguration vor.

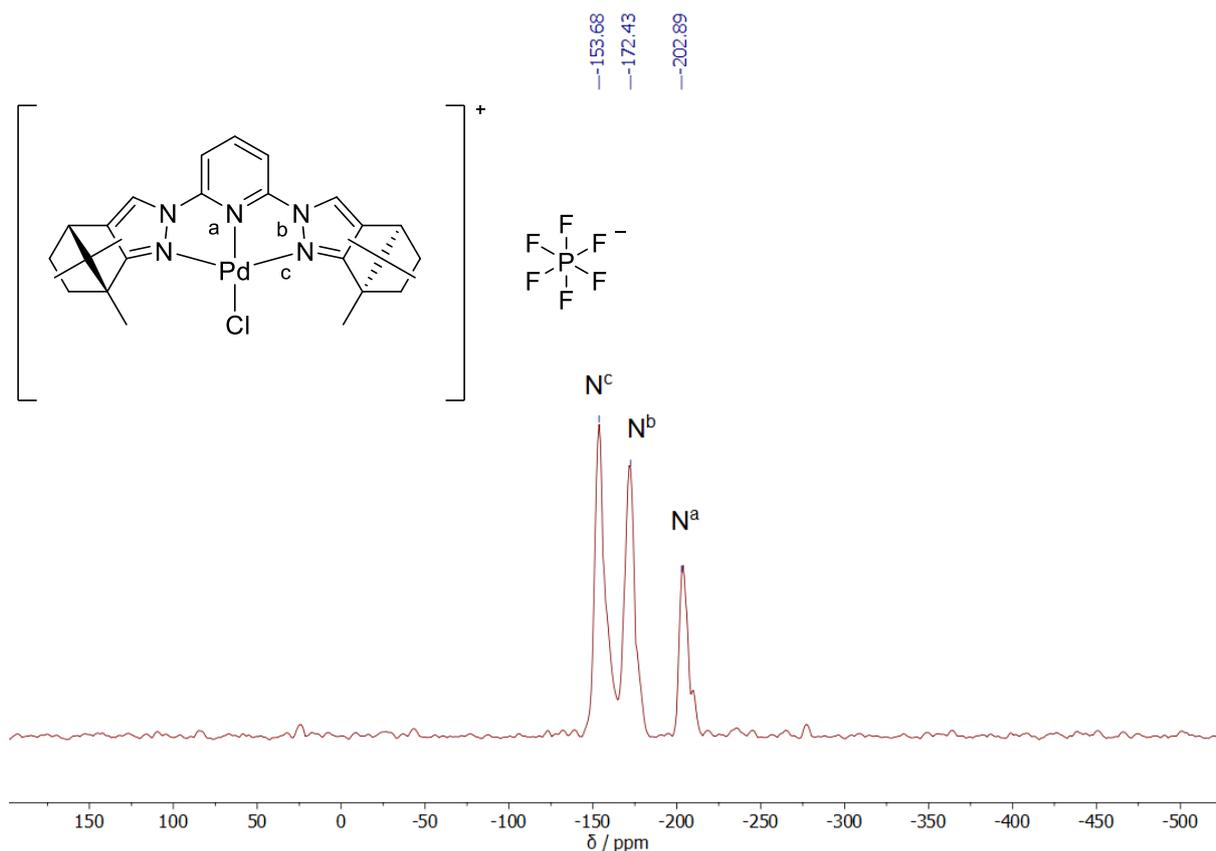


Abb. 157: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.6 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) des Komplexes $[Pd(Bpp-cam)Cl]PF_6$ **28**.

Die Untersuchung mittels ESI-Massenspektrometrie lieferte das in Abb. 158 gezeigte Fragment mit $m/z = 568$, welches dem kationischen Palladiumkomplex zuzuordnen war. Die experimentell erhaltenen Daten stimmten dabei gut mit dem simulierten Isotopenmuster für dieses Fragment überein.

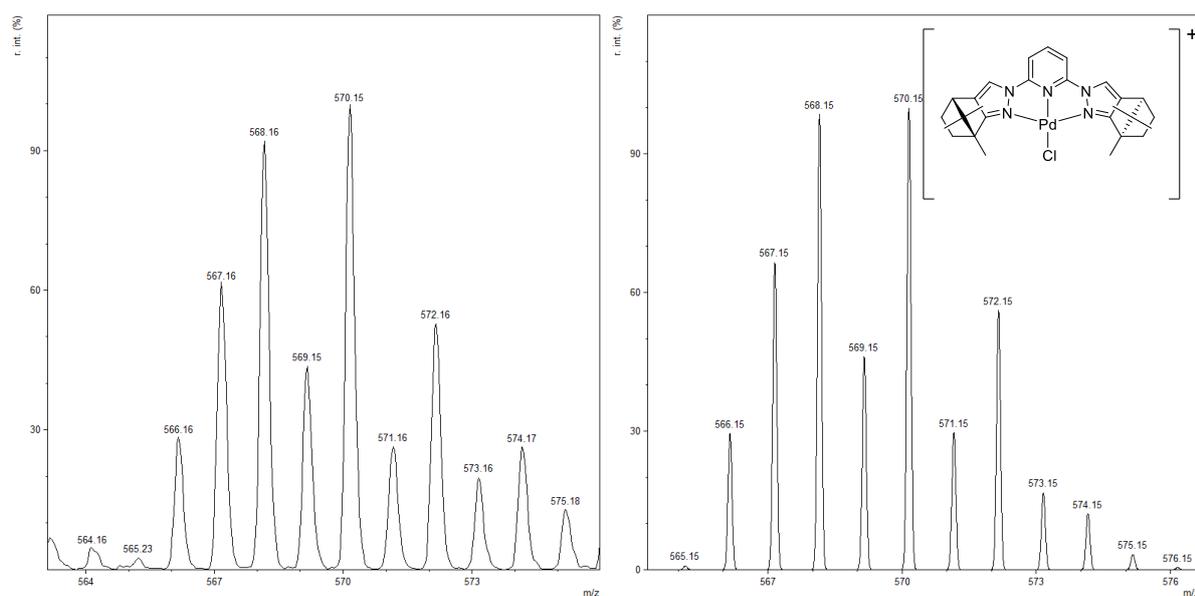


Abb. 158: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[Pd(Bpp-cam)Cl]^+$ Experiment links / Simulation rechts.

Beim Vergleich der FT-IR-spektroskopischen Eigenschaften des Palladiumkomplexes mit jenen des freien Liganden Bpp-cam ließen sich insbesondere Unterschiede der C=N-Valenzschwingungsbanden erkennen. Während diese im freien Liganden bei 1593 cm^{-1} feststellbar waren, wurde diese Bande im Palladiumkomplex bei 1620 cm^{-1} erzeugt. Durch die Koordination des Palladiummetallzentrums und die eingegangenen σ -Donorbindungen wurde also eine höhere Frequenz zur Anregung benötigt. Die Bande der symmetrischen C,H-Deformationsschwingung trat im Komplex bei 1375 cm^{-1} auf, wogegen diese im freien Liganden schon bei 1362 cm^{-1} zu beobachten war. Die entsprechenden Spektren sind im digitalen Anhang zu dieser Arbeit beigefügt.

Die durch Kältekristallisation aus Aceton / Diethylether erhaltenen Einkristalle waren röntgenstrukturtauglich, wodurch die in Abb. 159 gezeigte Molekülstruktur aufgeklärt wurde. Die Struktur im Festkörper unterliegt dem monoklinen Kristallsystem $P2_1$ und weist eine C_2 -Symmetrie entlang der N_{Pyridin}-Pd-Cl-Bindungen auf. Des Weiteren ließ sich ein Äquivalent eines Acetonmoleküls erkennen, welches im Kristall eingeschlossen war und sich auch schon durch die vorausgegangenen Charakterisierungsmethoden nachweisen ließ. Das Palladiummetallzentrum besitzt dabei eine d^8 -Elektronenkonfiguration und eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsgeometrie. Somit handelt es sich bei dem 16-Valenzelektronenkomplex um eine diamagnetische Verbindung. Eine Auswahl an Bindungsparametern zu dieser Struktur ist nachfolgend aufgeführt. Die Orientierung der Methylgruppen in Richtung des Chloridoliganden ist außerdem ersichtlich. Diese wirkte sich auf die Entschirmung dieser Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Komplexes aus. (vgl. Abb. 156).

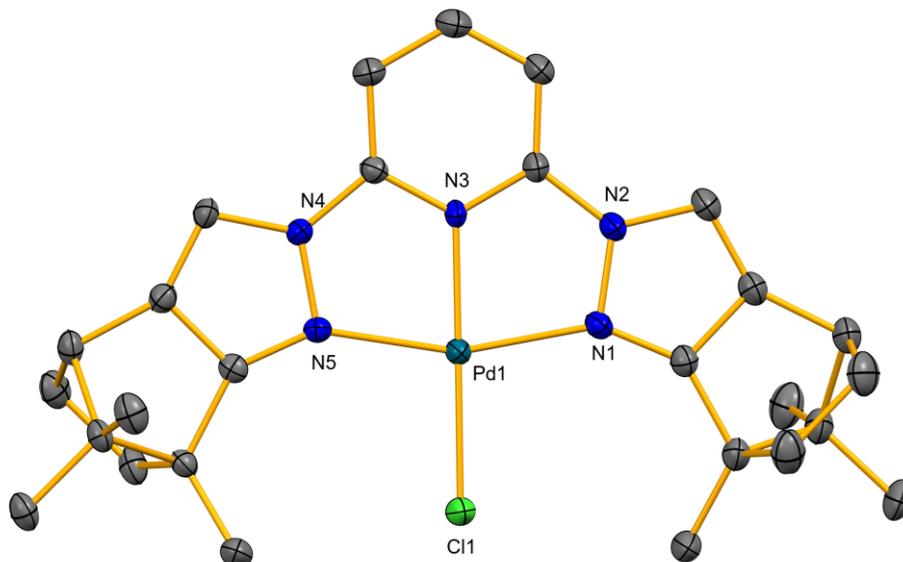


Abb. 159: Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ **28** im Festkörper.

Aus Tab. 27 gehen die Kristallstrukturparameter des Komplexes $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ hervor. Es lässt sich erkennen, dass es sich um eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsgeometrie handelt, da der Winkel entlang der $N_{\text{Pyridin}}-\text{Pd}-\text{Cl}$ -Bindungen zwar nahezu linear ist, mit 160.78° zwischen den Pyrazolstickstoffatomen und dem Metallzentrum jedoch keine lineare Anordnung zulässt. Ferner lässt sich erkennen, dass die Bindung zwischen dem Chloridoliganden und dem Zentralion um 0.2 \AA länger ist, als die Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem Pyridinstickstoffatom.

Tab. 27: Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ **28** im Einkristall.

Bindungslänge / \AA			
Pd1–N1	2.050(2)	Pd1–Cl1	2.2614(8)
Pd1–N3	1.949(3)		
Pd1–N5	2.040(2)		
Bindungswinkel / $^\circ$			
N1–Pd1–Cl1	99.89(7)	N5–Pd1–Cl1	99.33(10)
N1–Pd1–N5	160.78(10)	N3–Pd1–Cl1	178.96(10)
N1–Pd1–N3	80.47(10)	N5–Pd1–N3	80.31(10)

3.6.4. Zusammenfassung des Unterkapitels

Die Komplexbildungsreaktionen der 3d und 4d Metalle Nickel, bzw. Palladium lieferten mit den chiralen Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam **3** und Bpp-men **9** Übergangsmetallkomplexe. Unter Verwendung von Nickelsalzen wurden wider Erwarten keine fünffach koordinierten Metallzentren erhalten. Stattdessen kam es zur Bildung oktaedrischer 20-Valenzelektronenkomplexe, welche unter anderem mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert wurden. Die Umsetzung einer Palladiumvorstufe mit Bpp-cam lieferte einen verzerrt quadratisch planaren 16-Valenzelektronenkomplex **28**. Die Bindungseigenschaften wurden mittels Kristallstrukturanalyse sowie mittels ^{15}N -NMR-Spektren untersucht und die elektronischen Eigenschaften aufgezeigt. Diese Komplexe sind in zukünftigen Experimenten auf ihre katalytischen Eigenschaften und deren Eignung, z.B. zur Olefinpolymerisation oder enantioselektive Kreuzkupplungen, zu untersuchen.

3.7. Dikationische Rutheniumkomplexe

In Anlehnung an die Vorarbeiten von P. Weingart zur Synthese Bispyrazolylpyridin-koordinierter Rutheniumkomplexe sollten diese reproduziert und gemäß Abb. 160 in kationische Verbindungen überführt werden.^[74,84] Durch den Erhalt eines dikationischen Rutheniumkomplexes ergaben sich am Metallzentrum zwei freie Koordinationsstellen. Diese standen für anschließende Koordinationsexperimente weiterer Liganden zur Verfügung. Beispielsweise könnten sich neben monodentaten Liganden wie DMSO auch Chelatliganden wie Acetate koordinieren lassen. Diese Eigenschaften sollen in diesem Kapitel näher untersucht werden.

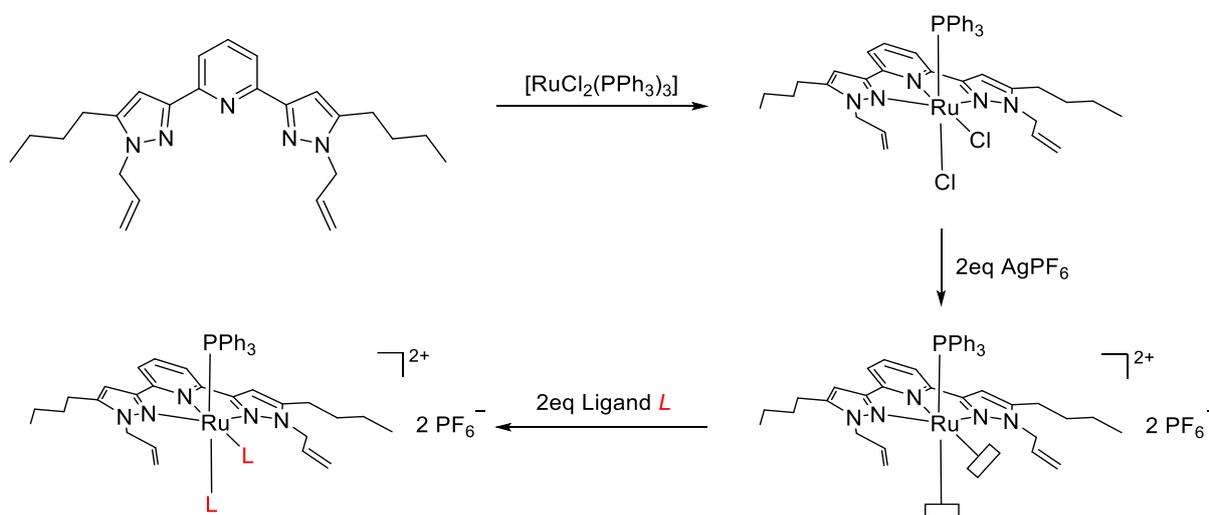


Abb. 160: Reaktionsschema zur Komplexierung und Synthese des dikationischen Rutheniumkomplexes.

3.7.1. Ligandsynthese

Die Synthese des Bispyrazolylpyridinliganden ist literaturbekannt und folgte den im Arbeitskreis Thiel bekannten Vorschriften.^[70,73,74,80,84,85] Im Gegensatz zu den eingangs in dieser Dissertation verwendeten chiralen Liganden mit einem Grundgerüst aus 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin handelte es sich nun um ein aus 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin bestehendes Rückgrat. Der Syntheseweg verlief daher nicht über die nukleophile Substitution am Pyridinring durch zwei Pyrazoleinheiten (s. Kapitel 1.6). Die Daten zur Charakterisierung der Zwischenprodukte mittels NMR-Spektroskopie sind im digitalen Anhang beigefügt.



Abb. 161: Vergleich der Strukturformeln verschiedener Isomere von Bispyrazolylpyridin.

Stattdessen diente 2,6-Pyridindicarbonsäure als Ausgangsverbindung (s. Abb. 162). Diese wurde mittels Fischer-Veresterung in Gegenwart katalytischer Mengen an konzentrierter Schwefelsäure in Ethanol unter kontinuierlicher Wasserabscheidung mit einer Ausbeute von 76 % umgesetzt.^[146]

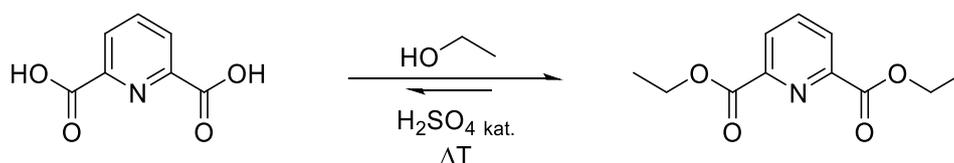


Abb. 162: Reaktionsschema zur Fischer-Veresterung von 2,6-Pyridindicarbonsäure **30**.

Die anschließende Claisen-Schmidt-Kondensation erfolgte durch Deprotonierung mit Natriumhydrid und darauffolgender Substitution mit 2-Hexanon am Carbonylkohlenstoffatom.^[147] Das in Abb. 163 gezeigte Zwischenprodukt wurde nicht separat isoliert und charakterisiert.

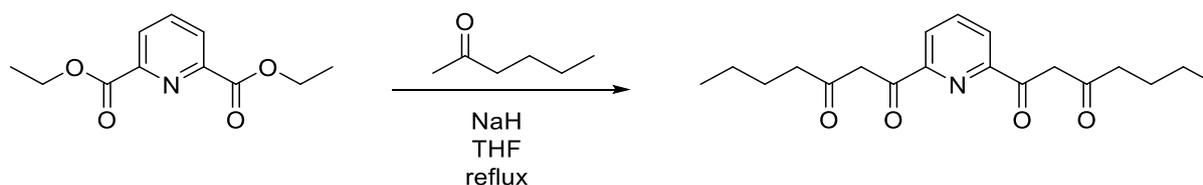


Abb. 163: Reaktionsschema zur Darstellung des Tetraketons mittels Claisen-Schmidt-Kondensation.

Das so erhaltene Tetraketon wurde nach sauer wässriger Aufarbeitung und Umkristallisation mittels Kondensation durch Hydrazin-Monohydrat mit einer Ausbeute von 66 %, bezogen auf den eingesetzten Ester, nach dem in Abb. 164 gezeigten Syntheschema cyclisiert.^[148]

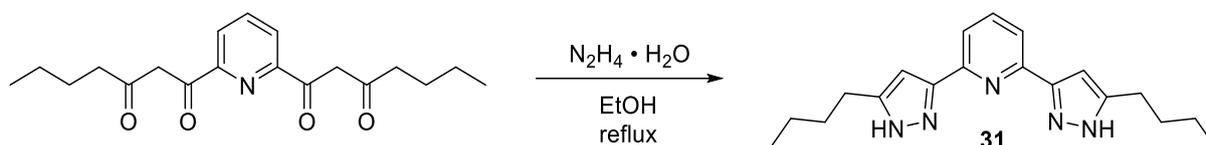


Abb. 164: Syntheschema von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin **31** durch Cyclisierung.

Die abschließende Einführung von Allylketten an den Pyrazolstickstoffatomen erfolgte durch Deprotonierung dieser und Umsetzung mit Allylbromid. Diese erst nachträglich durchgeführte *N*-Allylierung ermöglicht eine hohe Regioselektivität gegenüber einer während des Ringschlusses der durch Allylhydrazinverbindungen durchgeführten Reaktion.^[71,84,149] Hierdurch wurde eine Ausbeute von 97 % erreicht und der Ligand analysenrein als farbloser Feststoff isoliert.

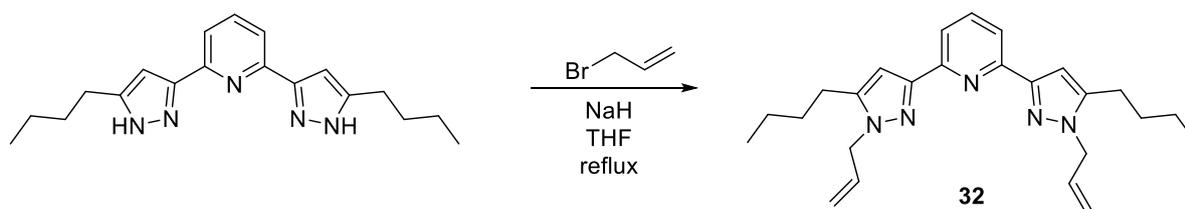


Abb. 165: Reaktionsschema der *N*-Allylierung zur Darstellung von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin **32**.

Theoretisch wäre an dieser Stelle ebenso die Einführung anderer Substituenten denkbar, um zum Beispiel elektronische Eigenschaften durch elektronenreiche funktionelle Gruppen zu variieren. Denkbar wäre zudem die Verwendung sperriger Reste, wie Isopropyl-, *tert.*-Butyl- oder gar Isobutylgruppen. Auch die Einbringung chiraler Substituenten an diesem Stickstoffatom wäre zum Beispiel im Hinblick auf enantioselektive Katalysereaktionen mit daraus erhaltenen Komplexen von besonderem Interesse. So erfolgte beispielsweise in einer vorausgegangenen Arbeit die Einführung eines chiralen, auf Menthon basierten Substituenten an einem Bispyrazolylpyridinderivat (s. Abb. 166).^[150]

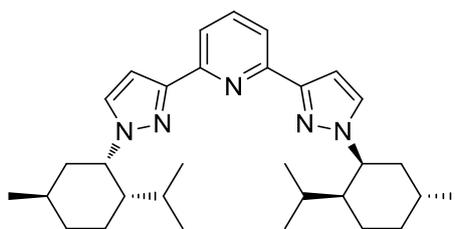


Abb. 166: Struktur von 2,6-Bis(1-((1*S*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl)-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin.

Aus früheren Experimenten war bekannt, dass sich die für eine Anwendung in der enantioselektiven Katalyse notwendige Stereoinformation in unmittelbarer Nachbarschaft zur Koordinationsstelle des Metallzentrums befinden sollte.^[67,80,150]

Die Funktionalisierung durch die Allylkette brachte ein weiteres π -Elektronensystem in den Liganden ein. Dieses ermöglicht beispielsweise im Rahmen der Komplexbildung die Koordination des Metallzentrums und dirigiert es in die *N,N,N*-Bindungstasche. Hierzu sei an die aus Kapitel 3.3.1 bekannte Problematik der Synthese chiraler Ruthenium(II)komplexe mit den Liganden Bpp-cam **3**, Bpp-men **9** und Bpp-car **12** ohne das Vorhandensein einer solchen Olefineinheit erinnert. Darüber hinaus kann die Allylgruppe intermediär auftretende 16-Valenzelektronenkomplexe, etwa die Übergangszustände in Katalysereaktionen, durch Koordination stabilisieren.^[84] Ferner können freie Koordinationsstellen am Metallzentrum in kationischen Komplexen durch die Koordination der Olefineinheit temporär oder permanent besetzt werden.

Das in Abb. 167 dargestellte ¹H-NMR-Spektrum des allylfunktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden zeigt die erwarteten Signale.^[73,84] Die am Pyridinring gebundenen Protonen H² (7.87 ppm) und H¹ (7.72 ppm) sowie das am Pyrazolring gebundene Wasserstoffatom H⁵ (6.88 ppm) erzeugen die am weitesten ins Tieffeld verschobenen Signale. Wogegen die endständigen Protonen der Butylkette H¹⁰ bei einer chemischen Verschiebung von 0.96 ppm das am weitesten ins Hochfeld verschobene Signal erzeugen.

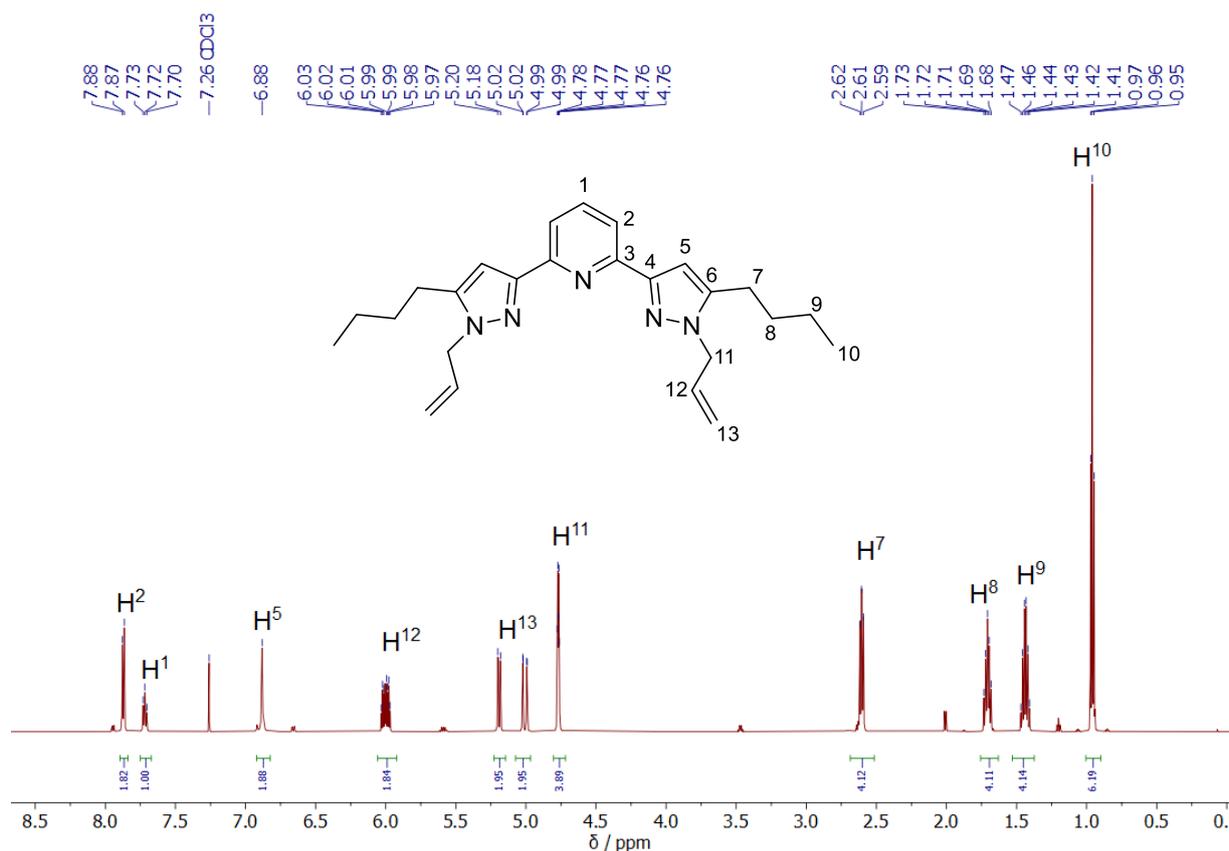


Abb. 167: ¹H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl₃, 20 °C) von 2,6-Bis-(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin **32**.

3.7.2. Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin(dichlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) **33**

Die anschließende Komplexierung eines Ruthenium(II)metallzentrums durch Umsetzung des Liganden 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)-pyridin **32** mit Tris-(triphenylphosphan)ruthenium(II)dichlorid durch Rühren in Dichlormethan für drei Stunden bei Raumtemperatur führte nach Fällen aus Diethylether zum neutralen Ruthenium(II)komplex **33**.

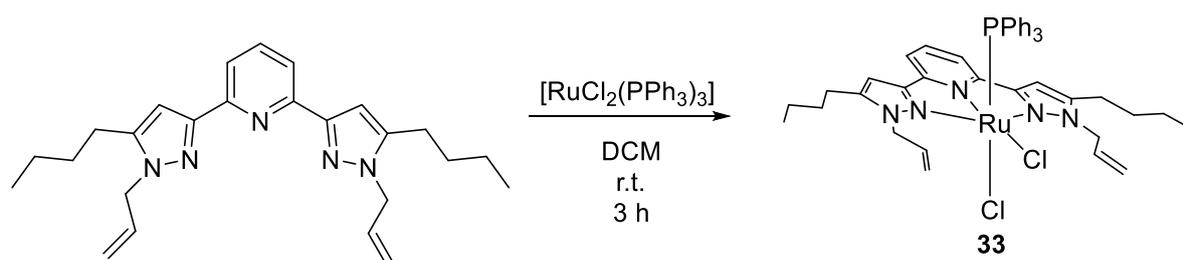


Abb. 168: Reaktionsschema zur Synthese des Rutheniumkomplexes [Ru(Bpp-bu-al)Cl₂PPh₃] **33**.

Dieser wurde mit einer Ausbeute von 73 % als dunkelroter Feststoff analysenrein isoliert. Das in Abb. 169 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gibt bereits Aufschluss über die Koordinationsgeometrie am Rutheniummetallzentrum. So lässt sich deutlich die komplexe Signalmultiplizität des auf H^7 (2.53 ppm–2.58 ppm) zurückzuführenden Multiplettsignals erkennen. Die beiden Protonen sind auf Grund ihrer Diastereotopizität chemisch nicht äquivalent. Daher ist für diese kein Triplettssignal zu erkennen. Auch für H^{11} (4.18 ppm–4.24 ppm) wäre ein Dublettsignal zu erwarten. Im freien Liganden hingegen waren diese Protonen homotop. Beim Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums mit dem des freien Liganden fällt außerdem auf, dass die Signale der an den aromatischen Ringen gebundenen Protonen H^1 , H^2 und H^5 im Komplex deutlich ins Hochfeld verschoben sind.

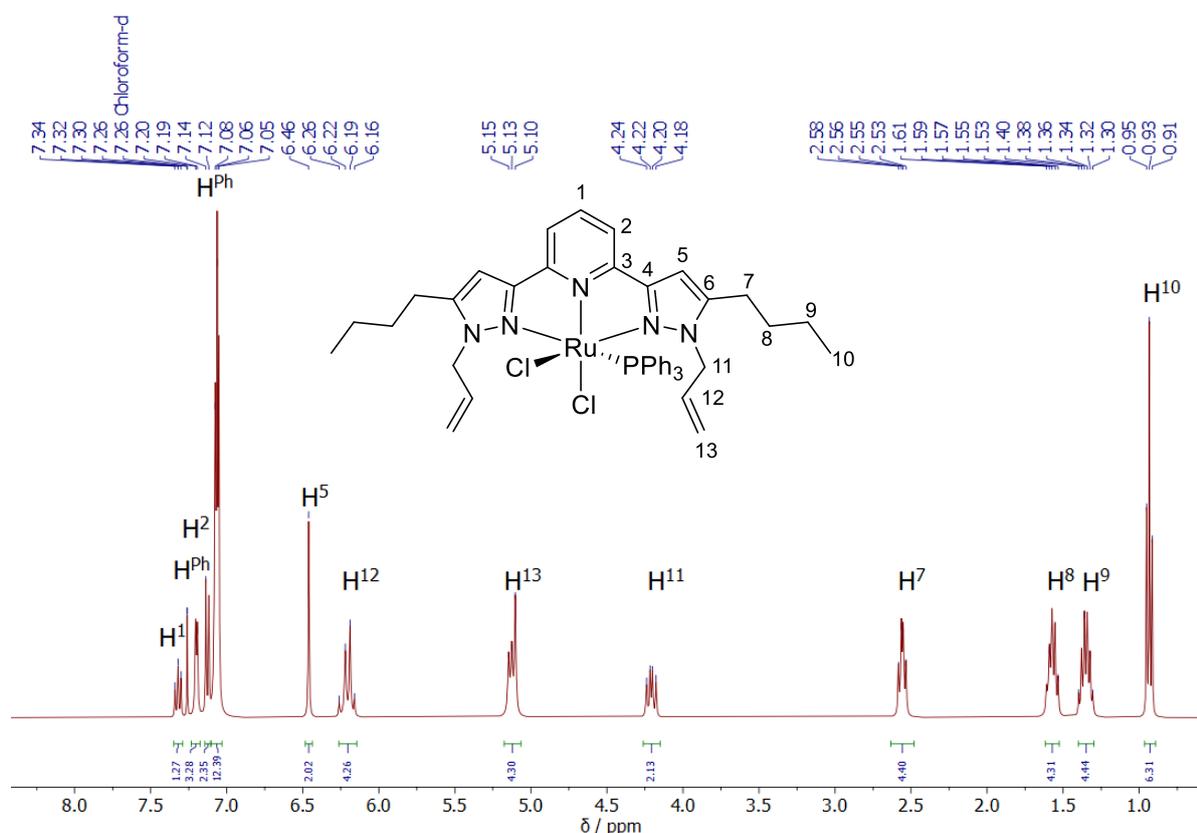


Abb. 169: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) des Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **32**.

Der Rutheniumkomplex lässt sich als oktaedrisch koordiniert beschreiben, wobei die zwei Chloridoliganden *cis*-ständig zueinander sind. Der Triphenylphosphanligand koordiniert nicht *trans* zum Pyridinstickstoffatom, sondern ist *cis*-ständig zu diesem orientiert. Hieraus resultiert dann die für die Diastereotopizität der Protonen verantwortliche C_s -Symmetrie.

Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war nur ein einziges Singulettsignal mit einer chemischen Verschiebung von 42.8 ppm zu erkennen. Diese ist charakteristisch für derartige Rutheniumkomplexe und deckte sich mit den Angaben aus anderen Arbeiten.^[73,74,84,85]

Bei der Komplexierung war die eingeführte Allylgruppe von enormer Bedeutung, da diese nach Dissoziation eines Triphenylphosphanliganden am Metallzentrum koordinierte und dieses in die Bindungstasche dirigierte. So konnte P. Weingart durch Verwendung von Propyl-, statt Allylgruppen zeigen, dass eine Komplexierung ohne Olefineinheit von Ruthenium(II)metallzentren nicht durchführbar war.^[84]

Der synthetisierte Rutheniumkomplex erwies sich in vorausgegangen Arbeiten in der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenonderivaten als äußerst reaktiv.^[73,74,81,84,85,151]

3.7.3. Synthese von [(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(triphenylphosphan)-ruthenium(II)]bis(hexafluorophosphat) **34**

Der im vorausgegangenen Kapitel vorgestellte Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **33** wurde in Dichlormethan unter Zugabe zweier Äquivalente Silberhexafluorophosphat für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt (s. Abb. 170). Das ausgefallene Silberchlorid wurde abfiltriert und die Zielverbindung mit Diethylether gefällt. Diese wurde mit einer Ausbeute von 82 % als orangebrauner Feststoff analysenrein isoliert.

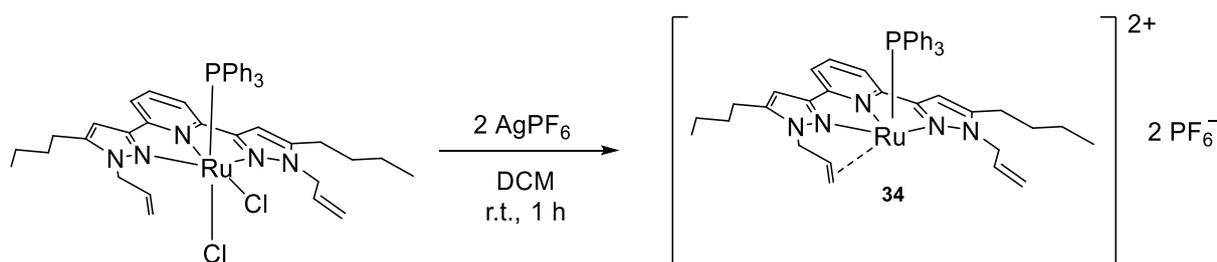


Abb. 170: Reaktionsschema zur Darstellung des dikationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **34**.

Die Triebkraft der Reaktion war hierbei die Bildung des schwer löslichen Silberchlorids, welches aus der Reaktionsmischung ausfiel und die Bildung des dikationischen Rutheniumkomplexes beschleunigte. Das Rutheniummetallzentrum mit d^6 -Elektronenkonfiguration befände sich nach Abb. 170 in einer verzerrt trigonal

pyramidalen Koordinationsumgebung und wiese nur 14-Valenzelektronen auf. Dies hätte eine enorme Reaktivität und Hydrolyse-, bzw. Oxidationsempfindlichkeit des Komplexes zur Folge. Allerdings sorgen die Allylarme durch ihr π -System für eine gewisse Stabilisierung. Folglich ließe sich eine verzerrt quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung mit 16-Valenzelektronen annehmen.

Der Komplex wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei wurde DMSO- d_6 als Lösungsmittel verwendet, welches potentielle Eigenschaften als Donorligand aufweist und eine Koordination am Metallzentrum auf Grund der Affinität zwischen Ruthenium und Schwefel ermöglicht. Nachfolgend (Abb. 171) ist das erhaltene ^1H -NMR-Spektrum gezeigt. Gegenüber dem Neutralkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **33** weisen die Signale der an den aromatischen Ringen gebundenen Wasserstoffatome H^1 (7.96 ppm), H^2 (7.88 ppm) und H^5 (7.14 ppm) eine um bis zu 0.6 ppm größere chemische Verschiebung ins Tieffeld auf. Ferner ist ein doppelter Signalsatz für die Protonen der Olefingruppe erkennbar. So spaltet das Signal für H^{12} (5.64–5.73 ppm) in ein Multiplettsignal auf. Im Neutralkomplex war dagegen ein Quartettsignal feststellbar. Zudem sind für H^{11} (4.46 ppm) und H^{13} (5.18 ppm) zusätzliche Signalsätze erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass die beiden Olefineinheiten chemisch nicht äquivalent sind. Das im Neutralkomplex als Multiplett detektierte Signal für H^7 (2.54 ppm) ist nun als deutliches Triplettsignal zu beobachten. Erklärbar ist dies durch die Koordination eines Äquivalentes des als Lösungsmittel verwendeten DMSO, welches die zwei am Metallzentrum frei gewordenen Koordinationsstellen besetzen kann. Der zusätzliche Signalsatz der Protonen der Olefineinheiten kommt möglicherweise durch eine anteilige Koordination des Allylarmes am Metallzentrum zustande. Allerdings müsste dann wegen der Diastereotopizität der übrigen Protonen am Bispyrazolylpyridinliganden ein zusätzlicher Signalsatz für diese ebenfalls ersichtlich sein. Dies wird durch die Koordination zweier Lösungsmittelmoleküle allerdings gehemmt.

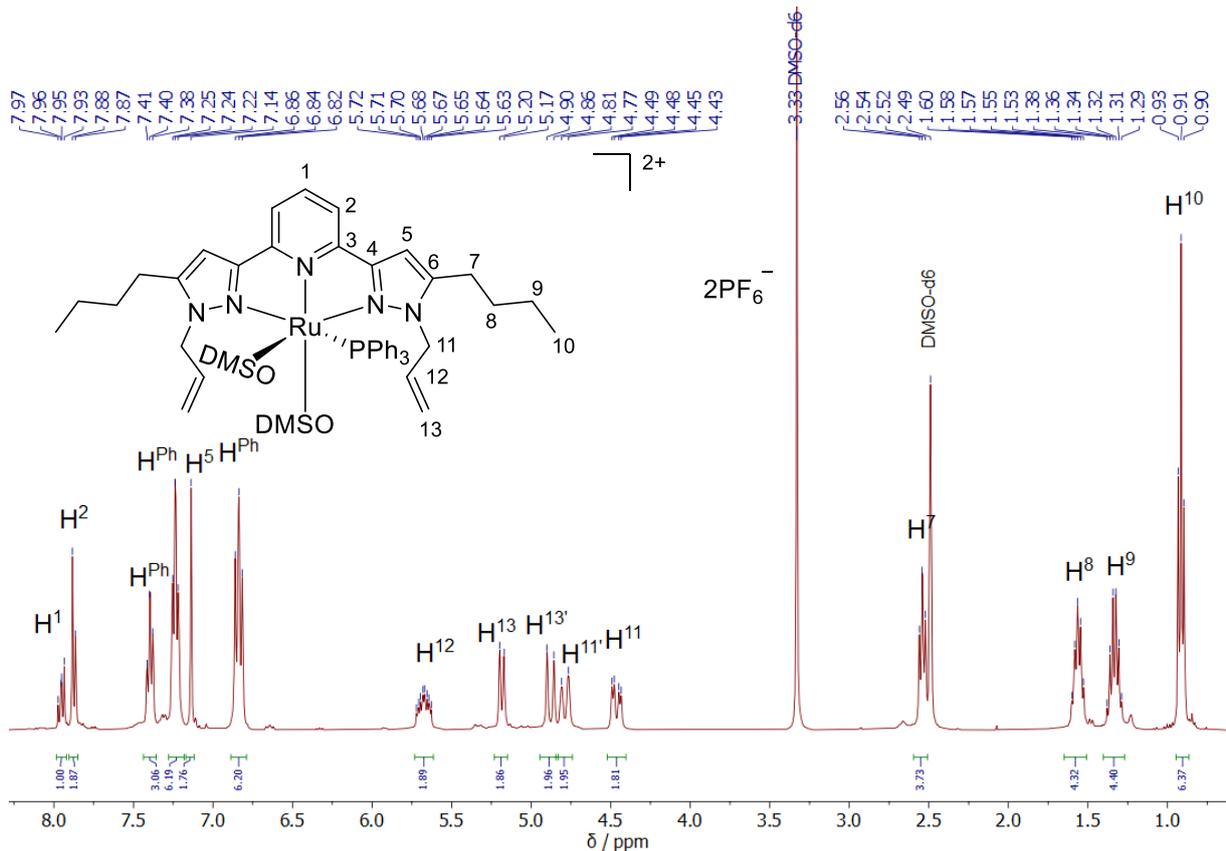


Abb. 171: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, DMSO-d_6 , 20°C) des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ 34.

Die $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR- und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren zeigten die Koordination des Phosphanliganden sowie das Vorhandensein der PF_6^- -Gegenionen. Das Singulettsignal des koordinierenden Phosphanliganden wies eine chemische Verschiebung von 46.6 ppm auf und war damit gegenüber dem Neutralkomplex um 5.80 ppm ins Tieffeld verschoben. Diese Beobachtung war kongruent mit der Tieffeldverschiebung der Signale der aromatisch gebundenen Protonen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Dies lässt sich durch das Fehlen der Chloridoliganden (π -Donoren) erklären: Die hohe Oxidationsstufe am Metallzentrum muss durch die übrigen Liganden stabilisiert werden. Die koordinierenden Stickstoffatome (σ -Donoren) übertragen Elektronendichte aus dem aromatischen Ring auf das Metallzentrum. Hierdurch erfahren die Protonen im aromatischen Ring eine Entschirmung. Auf den *cis*-ständigen Phosphanliganden wird weniger Elektronendichte übertragen, wodurch das Signal im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine Verschiebung hin zu tieferem Feld erfährt. Ferner war aus den $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR- und $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren ersichtlich, dass ein weiteres Gegenion in Form von PO_2F_2^- in der Verbindung existierte. Dies kam durch die hohe Hydrolyseempfindlichkeit des Silbersalzes zustande. Jedoch war die Intensität der Signale dieser Verunreinigung vergleichsweise gering.

Die Charakterisierung mittels ESI-Massenspektrometrie bestätigte ebenfalls den Erhalt des dikationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$. Hierbei wurde ein Fragment mit $m/z = 383$ detektiert, welches dem Komplex ohne Gegenionen zuzuordnen war. Der Vergleich mit dem simulierten Isotopenmuster zeigte eine gute Übereinstimmung und verifizierte den Komplex (s. Abb. 172).

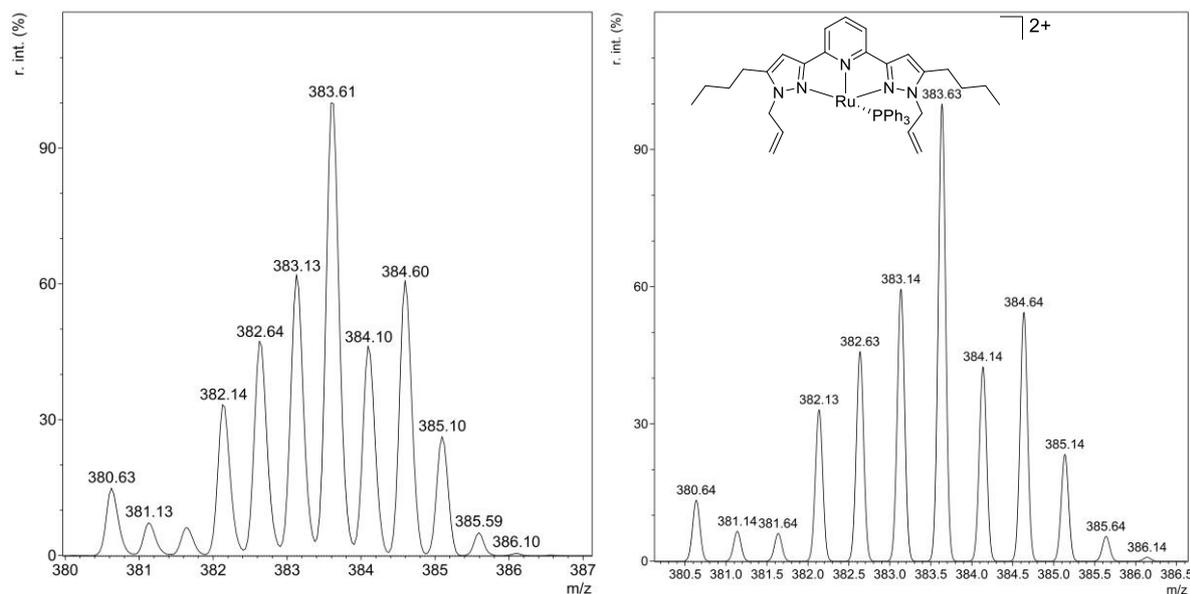


Abb. 172: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.

Der dikationische Rutheniumkomplex $[(\text{Bpp-bu-al})\text{RuPPh}_3](\text{PF}_6)_2$ weist, wie in Abb. 173 gezeigt, zwei freie Koordinationsstellen am d^6 -Metallzentrum auf, die von geeigneten Liganden besetzt werden können, was in einem 18-Valenzelektronenkomplex resultiert. Dies war anhand der Koordination des NMR-Lösungsmittels $\text{DMSO-}d_6$ bereits erkennbar. P. Weingart synthetisierte auf diesem Konzept basierend bereits Verbindungen, bei denen diese beiden Koordinationsstellen nachträglich besetzt wurden.^[84] Dieser Ansatz soll im nächsten Unterkapitel weiterverfolgt und die Koordination weiterer Liganden untersucht werden.

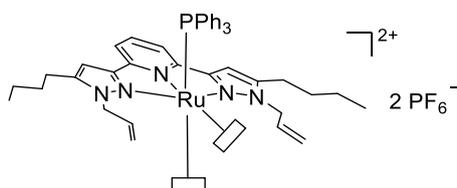


Abb. 173: Struktur des dikationischen Rutheniumkomplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **34** mit freien Koordinationsstellen.

3.7.4. Synthese von [(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(1,2-ethandiamino-*N,N'*)(triphenylphosphan)ruthenium(II)]bis(hexafluorophosphat) **35**

Im vorausgegangenen Unterkapitel wurde die Synthese des dikationischen Ruthenium(II)komplexes [Ru(Bpp-bu-al)PPh₃](PF₆)₂ **34** beschrieben. Die Dissoziation zweier Chloridoliganden und deren Austausch gegen nur schwach koordinierende PF₆⁻-Gegenionen eröffnete zwei freie Koordinationsstellen am Metallzentrum. Diese sollten zunächst unter Einbringung eines als Chelatliganden koordinierenden Moleküls besetzt werden. Hierzu wurde der Komplex [Ru(Bpp-bu-al)PPh₃](PF₆)₂ **34** in einer Lösung von Ethylendiamin in Dichlormethan gelöst und die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt (vgl. Abb. 174). Aus der aufkonzentrierten dunkelroten Lösung wurde mit Diethylether ein dunkelroter Feststoff gefällt. Nach Trocknung wurde der Zielkomplex durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Chloroform bei 4 °C kristallisiert und mit einer Ausbeute von 44 % als dunkelroter Feststoff isoliert.

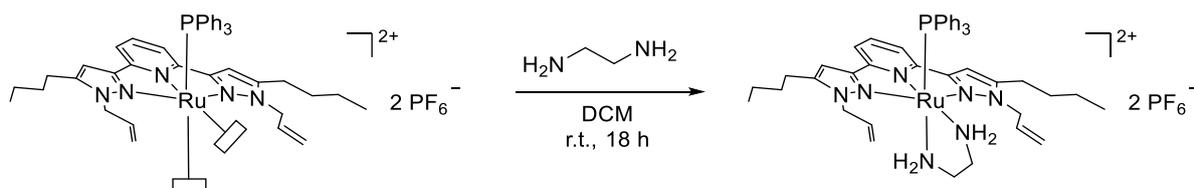


Abb. 174: Reaktionsschema zur Synthese von [Ru(Bpp-bu-al)(η^2 -en)PPh₃](PF₆)₂ **35**.

Der Ethylendiaminliganden koordiniert hierbei über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome als bidentater σ -Donor am Metallzentrum. Hierdurch wird das in der Oxidationsstufe +II befindliche Rutheniumzentrum stabilisiert. Die beiden Stickstoffatome *N_{en}* sind dabei *cis*-ständig zueinander orientiert. Das erhaltene ¹H-NMR-Spektrum (Abb. 175) der Verbindung ist sehr komplex. Es lassen sich darin kaum Feinaufspaltungen der Signale erkennen. Stattdessen handelt es sich überwiegend um Multiplettsignale. Durch die Signale des Phosphanliganden im Tieffeld kommt es teilweise zur Überlagerung mit anderen Signalen. Darüber hinaus sind für die *N-H*-gebundenen Protonen des *en*-Liganden zwei breite Singulettsignale (3.05 ppm und 2.94 ppm) sichtbar. Im Vergleich zum freien *en*-Liganden (2.59 ppm) findet eine Verschiebung ins Tieffeld statt. Durch die σ -Donorbindung der Stickstoffatome zum Metallzentrum werden diese Protonen daher entschirmt. Daneben ist ein zusätzlicher Signalsatz erkennbar, welcher auf ein anteilig enthaltenes Nebenprodukt (s. Abb. 176) zurückzuführen ist. Hierbei handelte es sich um ein Dimer

zweier kationischer Rutheniumkomplexe, welches über zwei *en*-Liganden miteinander verknüpft war.

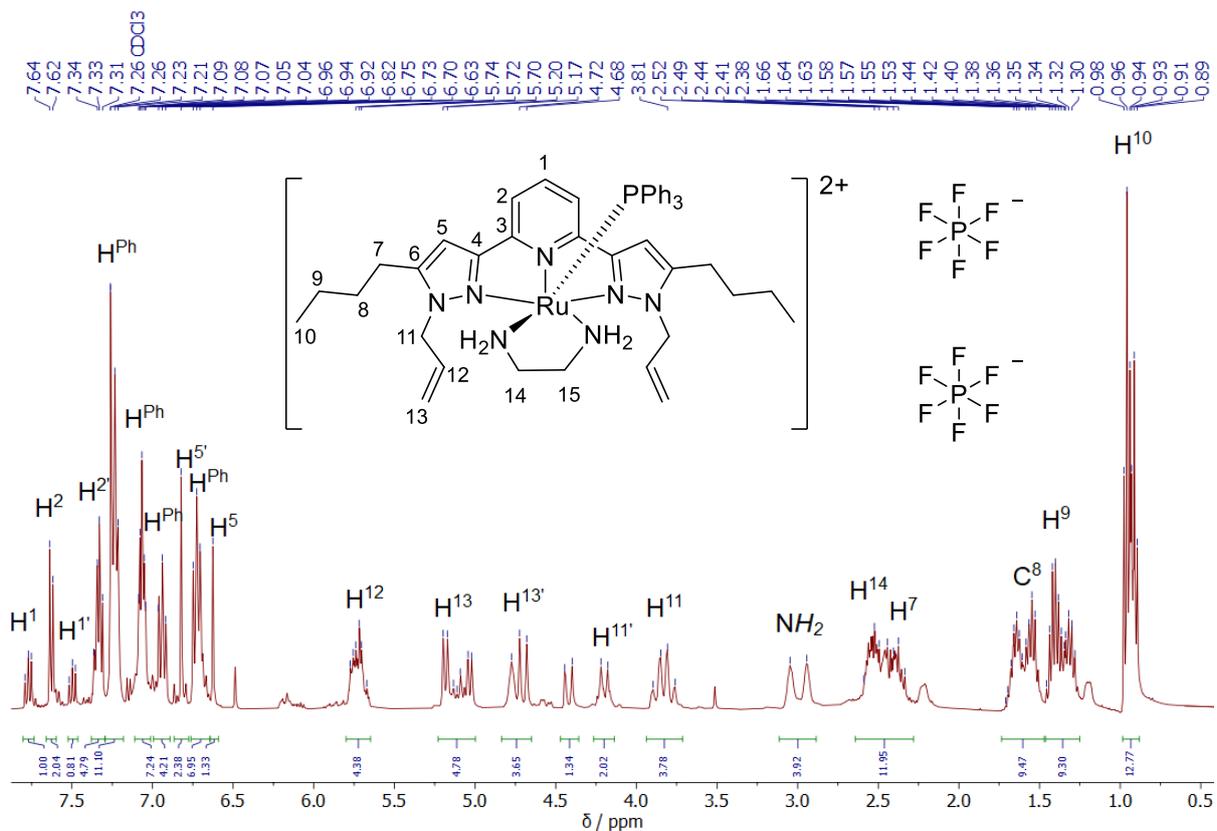


Abb. 175: 1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $CDCl_3$, 20 °C) von $[Ru(Bpp-bu-al)(\eta^2-en)PPh_3](PF_6)_2$ **35**.

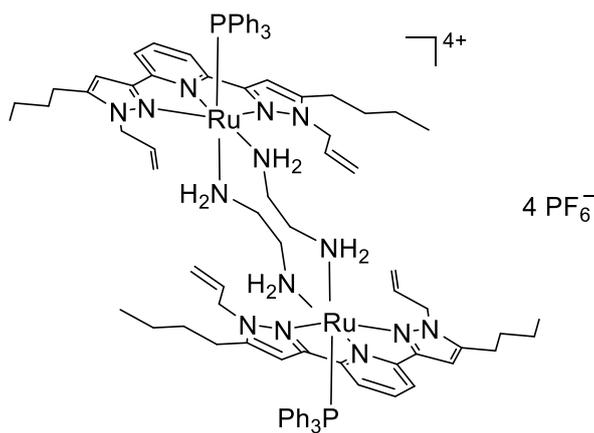


Abb. 176: Struktur des anteilig enthaltenen dimeren Nebenproduktes $[Ru(Bpp-bu-al)(\eta^2-\mu-en)PPh_3]_2(PF_6)_4$.

Ferner wurde ein ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum aufgenommen. Die Daten des ^{15}N -Kanals sind in Abb. 177 dargestellt. Für die Stickstoffatome des Bispyrazolylpyridinliganden N^{a} (-128.7 ppm), N^{b} (-154.6 ppm) und N^{c} (-170.0 ppm) existiert neben den intensivsten Signalen jeweils ein Signalsatz schwächerer Intensität. Dieser ist auf das anteilig enthaltene dimere Nebenprodukt zurückzuführen. Das von den Stickstoffatomen des Ethylendiaminliganden (N^{d} und N^{e}) verursachte Signal liegt bei einer chemischen Verschiebung von -332.3 ppm. Eine Feinaufspaltung ist hierbei nicht erkennbar, wenn auch eine unterschiedliche chemische Verschiebung für die Signale der beiden Stickstoffatome auf Grund unterschiedlicher elektronischer Umgebung durch den Einfluss der *trans*-koordinierenden Liganden zu erwarten gewesen wäre. Im Vergleich zu freiem Ethylendiamin (-366.1 ppm) ist eine deutliche Verschiebung ins Tieffeld erkennbar, welche von der σ -Donorbindung der Stickstoffatome zum Metallzentrum herrührt, was zu deren Entschirmung führt.

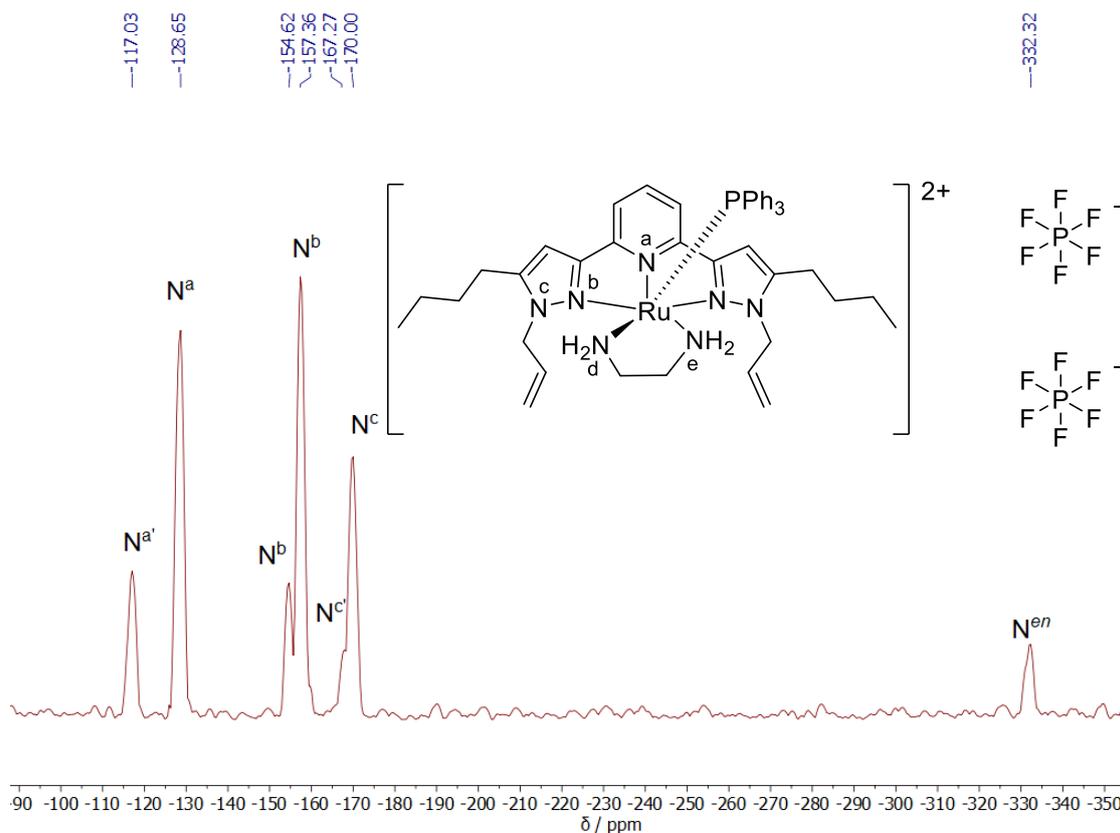


Abb. 177: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.6 MHz, CDCl_3 , 20°C) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35**.

Im $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigte sich neben dem charakteristischen Septettsignal der PF_6^- -Gegenionen (-144.2 ppm) das Singulettsignal für den Triphenylphosphanliganden bei einer chemischen Verschiebung von 40.0 ppm. Im Vergleich zum Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **34** war eine Verschiebung um über 6 ppm ins Hochfeld erkennbar. Dies war auf den nun hierzu *trans* am Metallzentrum koordinierenden *en*-Liganden zurückzuführen. Dieser überträgt Elektronendichte auf das Metallzentrum.

Durch Eindiffundieren von Diethylether in eine konzentrierte Lösung des Komplexes in Chloroform wurden röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten. Zur besseren Übersicht wurden die Gegenionen in der nachfolgenden Abbildung der Kristallstruktur ausgeblendet. Die in Abb. 178 gezeigte Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit C_{2h} -Symmetrie. Das d^6 -Rutheniummetallzentrum ist dabei verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der Phosphanligand koordiniert *cis*-ständig zum Pyridinstickstoffatom des Bispyrazolyipyridinliganden. Bei äquatorial meridionaler Koordination des Bispyrazolyipyridinliganden sind die Butylketten im Ligandenrückgrat axial orientiert. Der Ethylendiaminligand koordiniert deutlich verzerrt ebenfalls *cis*-ständig zum Phosphanligand, bzw. den Pyrazolstickstoffatomen.

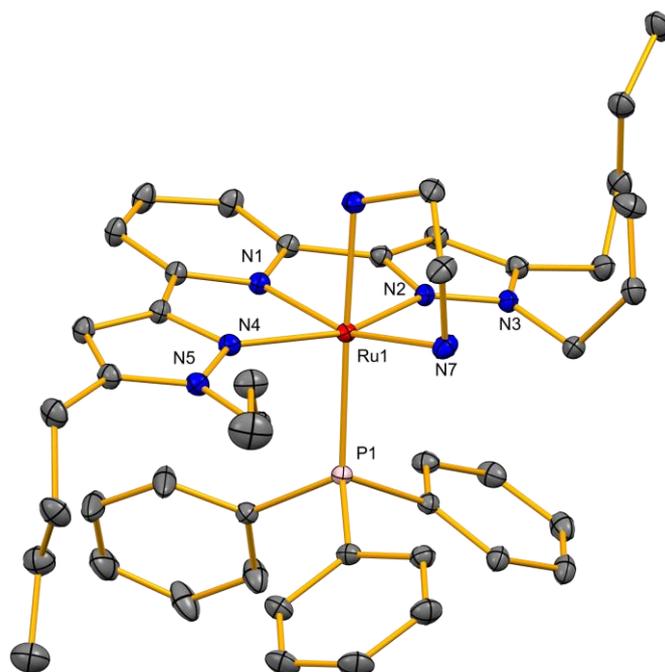


Abb. 178: Struktur von $[(\text{Bpp-bu-al})\text{Ru}(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35** im Festkörper.

Die in Tab. 8 dargestellten Bindungsparameter des Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35** verdeutlichen die stark verzerrte oktaedrische Koordinationsgeometrie beispielsweise anhand des Winkels entlang der $N_{\text{Pyridin}}\text{-Ru-}N_{\text{en}}^7$ -Bindungen von 163.39° . Dem gegenüber ist der Winkel mit 177.84° zwischen den $P\text{-Ru-}N_{\text{en}}^6$ -Bindungen nahezu linear. Die Bindungslängen zwischen dem Metallzentrum und den Stickstoffatomen des Bispyrazolylpyridinliganden sind im Vergleich zu den übrigen am Rutheniumzentrum koordinierenden Molekülen am kürzesten. Die Bindung zum Phosphanliganden ist dagegen am längsten. Dies ist auf den sterisch Anspruch dieses Moleküls zurückzuführen. Die Länge der Bindung zwischen dem Metallzentrum und dem *trans* zu N_{Pyridin} koordinierenden N_{en}^7 ist lediglich um 0.03 \AA größer als die des *cis* koordinierenden N_{en}^6 und somit vergleichbar.

Tab. 28: Ausgewählte Bindungsparameter von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35** im Einkristall.

Bindungslänge / Å			
Ru1–N1	2.0032(7)	Ru1–N6	2.1508(7)
Ru1–N2	2.0891(7)	Ru1–N7	2.1826(7)
Ru1–N4	2.0977(7)	Ru1–P1	2.3325(7)
N2–N3	1.3568(10)	N4–N5	1.3582(10)
Bindungswinkel / °			
N1–Ru1–N7	163.39(3)	N2–Ru1–P1	92.264(19)
N1–Ru1–N6	84.12(3)	N2–Ru1–N6	88.10(3)
N1–Ru1–N4	77.60(3)	N2–Ru1–N7	99.59(3)
N1–Ru1–N2	78.02(3)	N6–Ru1–P1	177.84(2)
N4–Ru1–N2	155.56(3)	N6–Ru1–N7	79.36(3)
N4–Ru1–N7	103.29(3)	N7–Ru1–P1	98.42(2)
N4–Ru1–P1	92.75(2)	N1–Ru1–P1	98.05(2)
N4–Ru1–N6	87.79(3)		
N3–N2–Ru1	140.62(5)	N5–N4–Ru1	140.06(6)

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Komplex $\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35** mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Wie in Abb. 179 zu erkennen, wurde ein Fragment mit $m/z = 413$ detektiert. Dieses war dem zweifach positiv geladenen Zielkomplex ohne PF_6^- Gegenionen zuordenbar. Die Simulation des dazugehörigen Isotopenmusters (Abb. 179, rechts) zeigte eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten.

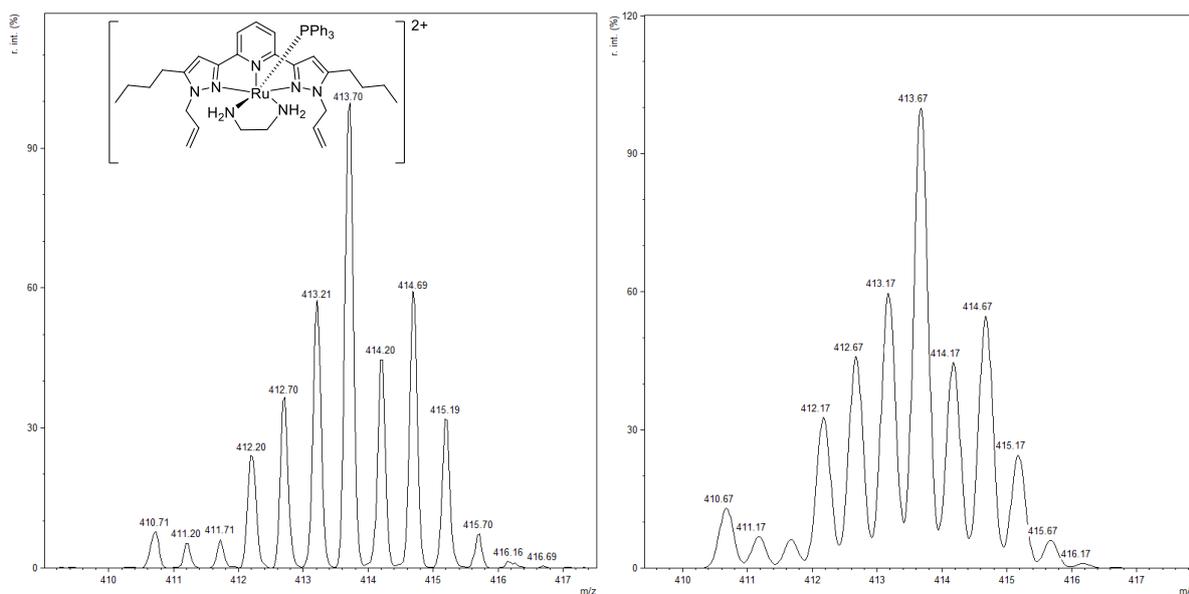


Abb. 179: Vergleich der Isotopenmuster des Fragments von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})(\eta^2\text{-en})\text{PPh}_3]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.

Auf Grund der Koordination des Ethylendiaminliganden am Rutheniummetallzentrum und der damit einhergehenden Übertragung von Elektronendichte über eine σ -Donorbindung der N_{en} -Atome kam es zu einer Entschirmung der an diese Atome gebundenen Wasserstoffatome (vgl. Abb. 175). Insofern wäre eine eingehende Untersuchung bezüglich der Acidität dieser Verbindung interessant. Unter Zugabe der Base Triethylamin wurde allerdings keine derartige Eigenschaft im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment hierzu beobachtet.

3.7.5. Untersuchung weiterer Liganden am Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35**

Die im vorausgegangenen Unterkapitel erläuterte Synthese zur Besetzung der beiden am Rutheniumzentrum des dikationischen Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ befindlichen Koordinationsstellen wurde unter Verwendung des als bidentaten Chelatliganden koordinieren Ethylendiamins durchgeführt. Neben diesem, auf einem Amin basierten Liganden, sollten weitere stickstoffhaltige Moleküle auf ihre Ligandeneigenschaften hin untersucht werden. Zusätzlich wurde die Verwendbarkeit eines Olefin-basierten Liganden getestet.

Als weiterer Chelatligand sollte Cyclooctadien eingesetzt und das Koordinationsverhalten untersucht werden. Hierzu wurde der dikationische Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **35** zunächst in Dichlormethan gelöst und mit einem Überschuss an Cyclooctadien versetzt (s. Abb. 180). Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt, am Folgetag aufkonzentriert und versucht aus Diethylether zu fällen. Bei der nachfolgend durchgeführten Charakterisierung des ausgefallenen roten Feststoffs handelte es sich allerdings um die Ausgangsverbindung. Eine Variation des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur führten ebenfalls nicht zur Zielverbindung sondern stets zum Ausgangskomplex. Wahrscheinlich ist das Cyclooctadienmolekül zu sperrig und zu wenig flexibel, um am Metallzentrum als bidentater Chelatligand zu koordinieren. Zur weiteren Untersuchung sind hierzu allerdings eingehendere Experimente durchzuführen.

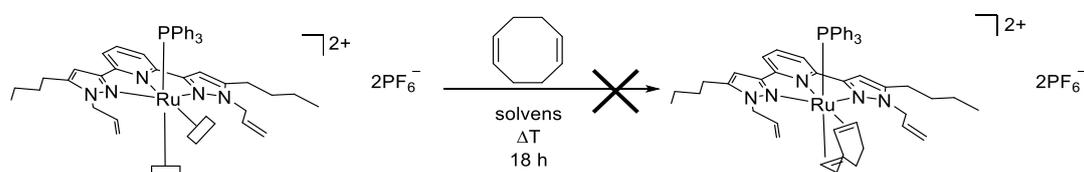


Abb. 180: Schema für die erfolglose Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ mit Cyclooctadien.

Im Gegensatz hierzu stellt das Ammoniakmolekül einen vergleichbar kleinen stickstoffhaltigen Liganden dar. Statt der sonst üblichen Bezeichnung der „Aminliganden“ beispielsweise bei der Verwendung von Diethylamin, wird beim Einsatz unsubstituierten Ammoniaks als Ligand der Begriff der „Amminkomplexe“ gebraucht.^[152] Als Beispiel hierzu ist Tetraamminkupfersulfat $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ anzuführen.

Die Koordination von Ammoniak in ähnlichen Rutheniumkomplexen mit Bipyridin- oder Terpyridinliganden ist zum Beispiel von C. Tsai *et al.* beschrieben.^[153] Isied *et al.* untersuchten das Ligandenaustauschverhalten in Ruthenium(II)aquatetraamminkomplexen.^[154] Das Ammoniakmolekül ist insbesondere interessant, da es als kohlenstofffreier Wasserstoffspeicher und damit als Energiequelle im Rahmen einer zukunftssträchtigen *Grünen Chemie* genutzt werden kann.^[155] Der für das Haber-Bosch-Verfahren benötigte Stickstoff steht in der Atmosphäre zur Verfügung, ist mittels Lindeverfahren gewinnbar, und stellt einen kostengünstigen und nachhaltig verfügbaren Wasserstoffträger dar.^[156] Das Haber-Bosch-Verfahren selbst ist allerdings durch die hohen erforderlichen Temperaturen von rund 500 °C sowie Drücken um 300 bar wenig ressourcenschonend.^[157] Auf Grund seiner großindustriellen Bedeutung (ca. 130 Mt/a) benötigt die Ammoniakproduktion etwa ein bis zwei Prozent der weltweiten Energieressourcen.^[157,158]

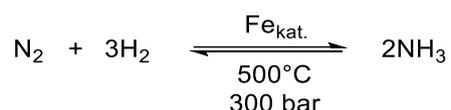


Abb. 181: Reaktionsschema zum Haber-Bosch-Verfahren.

Eine energieeffizientere Synthesemethode für Ammoniak unter mildereren Reaktionsbedingungen ist daher von enormem Interesse. Schrock *et al.* und Nishibayashi *et al.* lieferten hierzu mit einer von Molybdän- Eisen- und Cobaltkomplexen homogen katalysierten Darstellungsmethode wichtige Beiträge.^[159,160,161–163] Die Rückreaktion, also die Oxidation des Ammoniakmoleküls unter Entstehung molekularen Stickstoffs und des zukunftssträchtigen Energieträgers Wasserstoff durch Übergangsmetallkomplexe, ist hingegen wenig erforscht.^[164]

Zur Koordination von Ammoniak wurde der dikationische Komplex $\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{BARF})_2$ in Dichlormethan gelöst. Anschließend wurde mittels Kanüle gasförmiges Ammoniak in die kontinuierlich gerührte Lösung für eine Stunde injiziert. Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde in ammoniakgesättigter Atmosphäre gerührt, bevor das Lösungsmittel entfernt wurde. Der Rückstand wurde erneut mit Ammoniak begast. Das Reaktionsschema ist in Abb. 182 gezeigt.

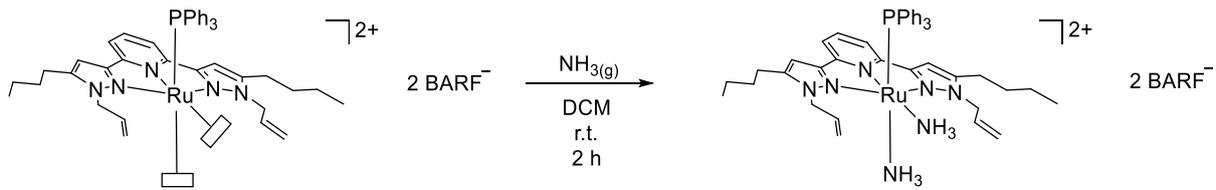


Abb. 182: Reaktionsschema zur Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{BARF})_2$ mit Ammoniak.

Die Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie, da die BARF-Gegenionen eine Isolierung des Komplexes als Feststoff verhinderten.

Das erhaltene zähflüssige Öl wurde zunächst mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht. Bei der Besetzung beider Koordinationsstellen am Metallzentrum durch Amminliganden wäre ein Fragment mit $m/z = 400$, bzw. bei lediglich einem Äquivalent ein Fragment mit $m/z = 392$ zu erwarten. Allerdings ließ sich im ESI-MS-Experiment lediglich die Ausgangsverbindung ($m/z = 383$) detektieren. Die Bedingungen des bei Raumtemperatur durchgeführten ESI-Experimentes waren vermutlich zu harsch und führten unmittelbar zur Dissoziation der Amminliganden, sodass wahrscheinlich letztlich wieder das Fragment des in Kapitel 3.7.3 erläuterten Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$ mit zwei freien Koordinationsstellen resultierte. Wie bei den später (s. S. 172 ff.) mit N_2 durchgeführten ICR-Experimenten wären hierfür wahrscheinlich deutlich tiefere Messtemperaturen erforderlich, um eine Dissoziation der bei Raumtemperaturen gasförmigen Liganden zu verhindern.

Das in Abb. 183 dargestellte $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt keine eindeutigen Signale, welche auf die Entstehung eines Amminkomplexes hindeuten. Es ist keine ausreichend hoch aufgelöste Feinaufspaltung der Signale vorhanden. Bei einer chemischen Verschiebung von 0.07 ppm ist ein intensives Singulettsignal zu erkennen, welches freiem Ammoniak zuzuordnen ist.^[165,166] Allerdings lassen sich zwei Singulettsignale bei chemischen Verschiebungen von 1.69 ppm und 2.24 ppm erkennen, welches auf einen Amminliganden hindeutet. In Rhodiumamminkomplexen wurden für den Amminliganden ähnliche chemische Verschiebungen detektiert.^[167]

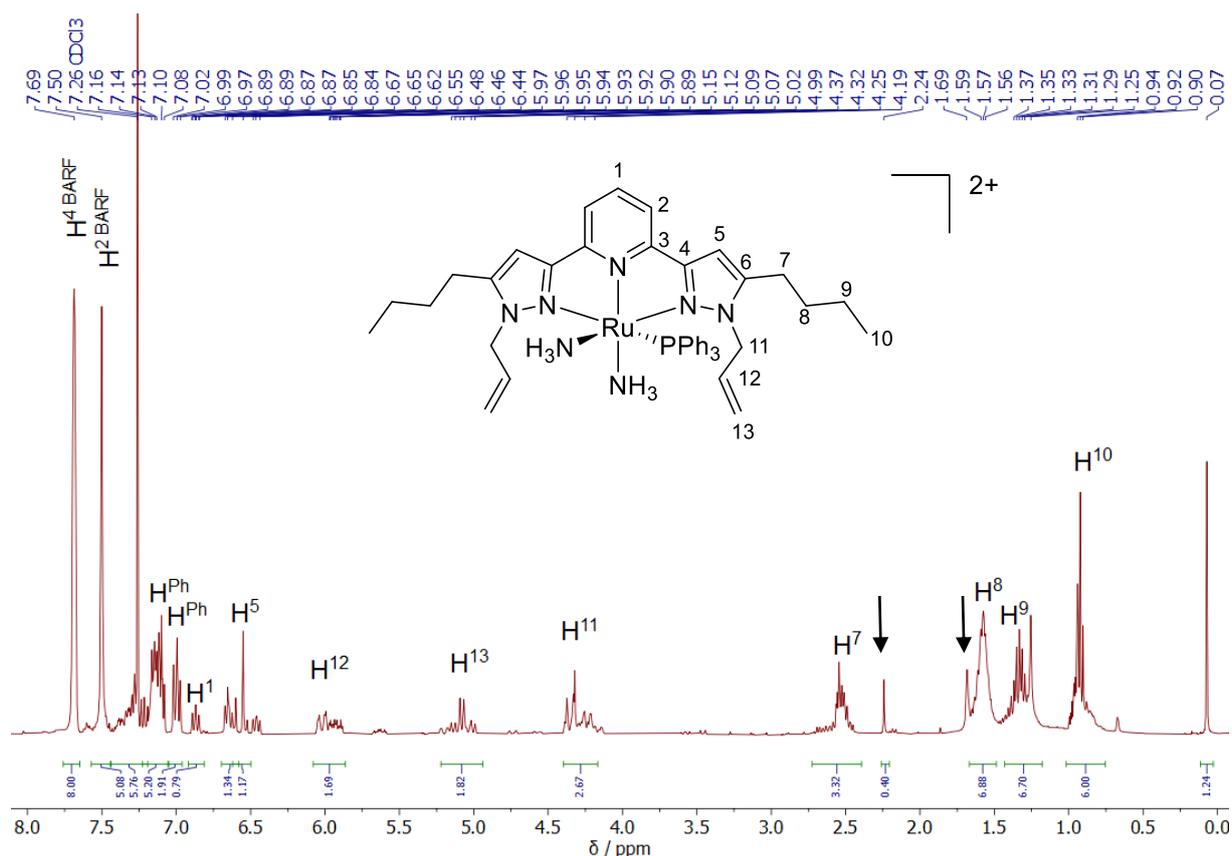


Abb. 183: ^1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{BARF})_2$ nach Umsetzung mit NH_3 .

Darüber hinaus wurde die erhaltene Substanz mittels ^{15}N -HMBC-NMR-Spektroskopie untersucht (s. Abb. 184). Für freies Ammoniak wäre eine chemische Verschiebung von -396.1 ppm zu erwarten.^[166] Auf Grund der langen Messzeit für diese Methode von über zehn Stunden ist allerdings fraglich, ob bei Raumtemperatur noch eine ausreichend hohe Sättigung an freiem Ammoniak in der Lösung vorlag, um detektiert zu werden. Es wurde ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -394.1 ppm detektiert. Für dieses wurde darüber hinaus eine Kopplung mit dem Singulettsignal (1.69 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum festgestellt. Insofern deutet dies auf das Vorhandensein einer Koordination zumindest eines Amminliganden am Metallzentrum hin.

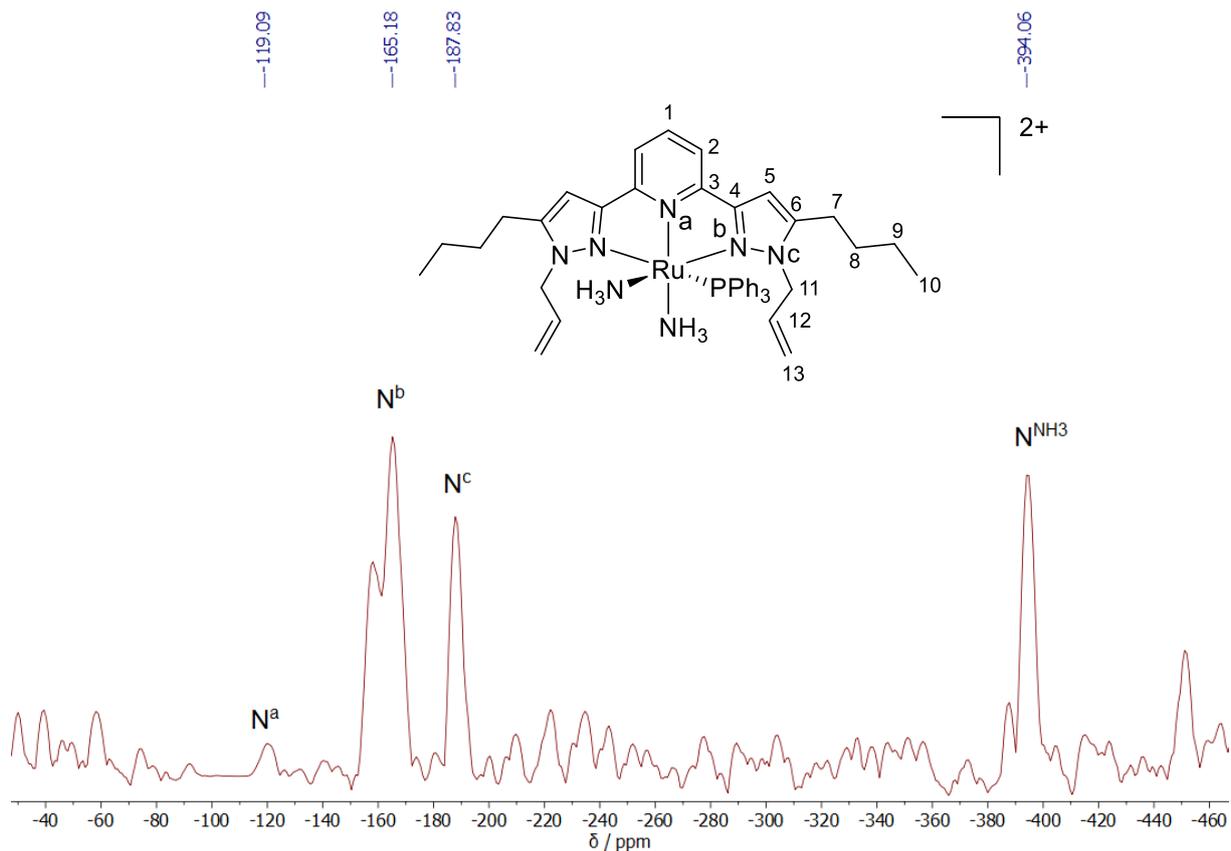


Abb. 184: ^{15}N -NMR-Spektrum (40.6 MHz, CDCl_3 , 20 °C) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{BARF})_2$ nach Umsetzung mit Ammoniak.

Bei der Reproduktion des Experiments mit $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **33** war gegenüber der Verwendung von BARF-Gegenionen der Erhalt eines Feststoffs möglich. Hierbei ergab sich durch Lösen des Komplexes in Dichlormethan eine Orangefärbung. Wurde diese mit Ammoniak begast, kam es sofort zum Farbumschlag zu einem kräftigen Rot. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Ölpumpenvakuum wurde allerdings wiederum ein orangefarbener Feststoff erhalten. Auch für diesen wurde weder mittels NMR-Spektroskopie, noch mit ESI-Massenspektrometrie die Koordination von Amminliganden bestätigt.

Auf Grund der fehlenden Feinaufspaltungen im ^1H -NMR-Spektrum der Probe lassen sich keine eindeutigen Aussagen bezüglich der Koordination von Amminliganden treffen. Einerseits waren im ^1H -NMR-Spektrum Singulettsignale zu erkennen, welche auf die Koordination zweier Amminliganden deuteten. Auch die weitestgehend vorhandene Symmetrie der Signale spräche für das Vorliegen einer ebenso symmetrischen Verbindung. Das ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum wies auf das Vorhandensein freien Ammoniak hin. Es ist durchaus denkbar, dass die Koordination von Amminliganden am Metallzentrum sehr labil ist. Die harschen ESI-MS-

Bedingungen und die Durchführung der NMR-Messungen bei Raumtemperatur über mehrere Stunden im Falle der ^{15}N -Spektren würden die Dissoziation durchaus begünstigen.

Wahrscheinlich sind für eine nachhaltig stabile Koordination gasförmiger Liganden in Form kleiner Moleküle wie Ammoniak, Stickstoff oder Wasserstoff, deutlich niedrigere Temperaturen als Raumtemperatur notwendig. Dass diese durchaus dazu in der Lage sind, am Rutheniummetallzentrum dieses Komplexes zu koordinieren, wird im nächsten Abschnitt erläutert. Allerdings wurden die nachfolgenden ICR-Experimente bei Temperaturen von 26 K durchgeführt.

Der während der vorausgegangenen Experimente beobachtete Farbumschlag von orange nach dunkelrot, unmittelbar nach Beginn der Einleitung von Ammoniak, deutete allerdings auf die Absättigung der Koordinationsstellen durch Amminliganden hin. Die nach Anlegen eines Vakuums wieder entstandene Orangefärbung des Feststoffs spricht zudem für die Labilität der Koordination. Diesbezüglich wären hier weitere Experimente bei niedrigeren Temperaturen notwendig.

Die katalytische Ammoniaksynthese an Übergangsmetallkomplexen erfordert eine vorherige Koordination molekularen Stickstoffs an deren Metallzentren.^[159,161–163] Einer der ersten Komplexe mit Ruthenium(II)metallzentrum, an welchem ein molekularer Stickstoffligand koordinierte, wurde 1965 von Allen *et al.* publiziert.^[168] Zwei Jahre später wurde erstmals die Synthese eines Komplexes mit gasförmigem molekularem Stickstoff durch Yamamoto *et al.* beschrieben, welcher als Ligand an einem Cobaltzentrum koordinierte.^[169] Exemplarisch ist nachfolgend in Abb. 185 der Katalysezyklus für einen von Chatt *et al.* synthetisierten Molybdänkomplex zur Darstellung von Ammoniak durch Anlagerung molekularen Stickstoffs gezeigt.^[170]

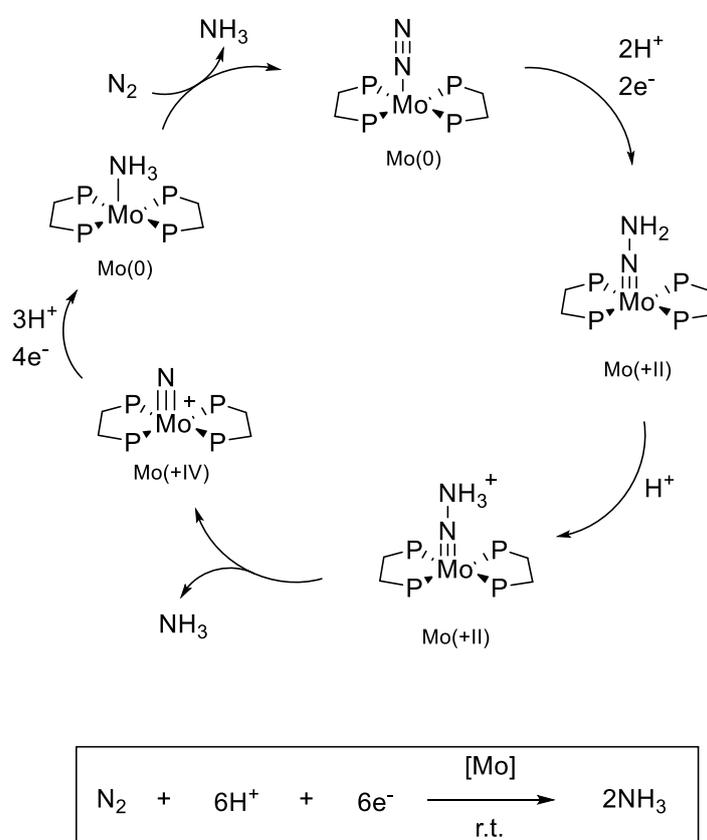


Abb. 185: Postulierter Katalysezyklus für die Darstellung von Ammoniak an einem Molybdänkomplex.^[162,170]

In Anlehnung an diese Arbeiten sollte die Koordination von molekularem Stickstoff an dem zuvor dargestellten Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **34** vorgenommen werden. Die Darstellung (s. Abb. 186) erfolgte hierbei allerdings nicht auf „klassischem“ Weg durch Einleitung gasförmigen Stickstoffs in ein Reaktionsgefäß mit einer Lösung des Komplexes, sondern *in situ* mittels Ion-Cyclotron-Resonanz gekoppelter Massenspektrometrie. Dies erlaubte die sofortige Detektion des Reaktionsproduktes in der Gasphase.

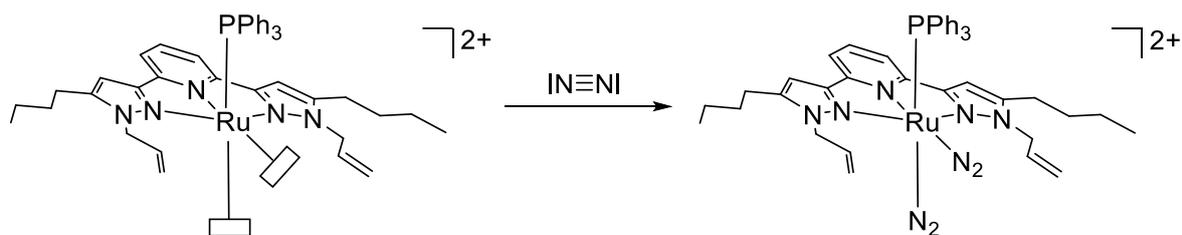


Abb. 186: Reaktionsschema zur Darstellung eines Rutheniumkomplexes mit molekularen Stickstoffliganden.

Der Komplex $\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ **34** ergäbe mit seinen zwei freien Koordinationsstellen ein zu erwartendes Fragment mit $m/z = 383$, was bereits bei der Charakterisierung desselben verifiziert wurde. Für ein Reaktionsprodukt mit einem koordinierenden Stickstoffliganden wäre demnach ein Fragment mit $m/z = 397$, bei zwei Stickstoffliganden mit $m/z = 411$ erwartbar. Dem in Abb. 187 gezeigten Massenspektrum sind zwei Isotopenmuster zu entnehmen. Während der Signalsatz bei $m/z = 383$ der eingesetzten Ausgangsverbindung zuzuordnen war, wurde das Signal bei $m/z = 397$ vom Komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$ erzeugt. Es koordinierte folglich ein Stickstoffmolekül am Metallzentrum als Ligand.

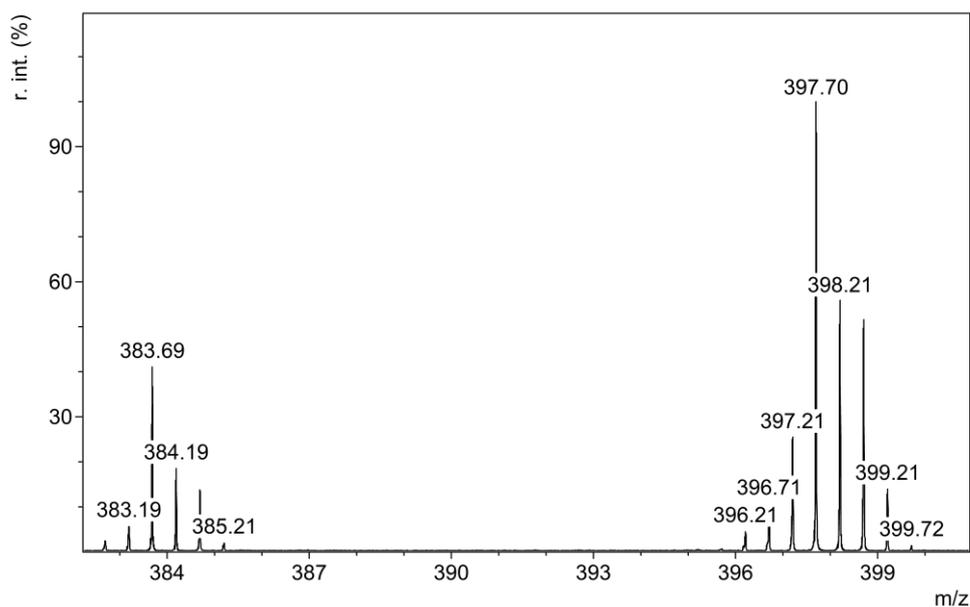


Abb. 187: ICR-Massenspektrum (MeCN, 26 K) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$ nach Einleitung von N_2 .

Nachstehend erfolgt der Vergleich der Isotopenmuster des experimentell erhaltenen Signals bei $m/z = 397$ mit der dazugehörigen Simulation. Bei den in Abb. 188 gezeigten Isotopenmustern für das Fragment von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$ für die experimentell erhaltenen Daten war eine hinreichende Übereinstimmung mit der Simulation feststellen. Obgleich die Signale mit deutlich niedrigerer Intensität im Experiment im Vergleich zur Simulation feststellbar waren. Dennoch wurde die Anlagerung eines Stickstoffmoleküls als Ligand deutlich.

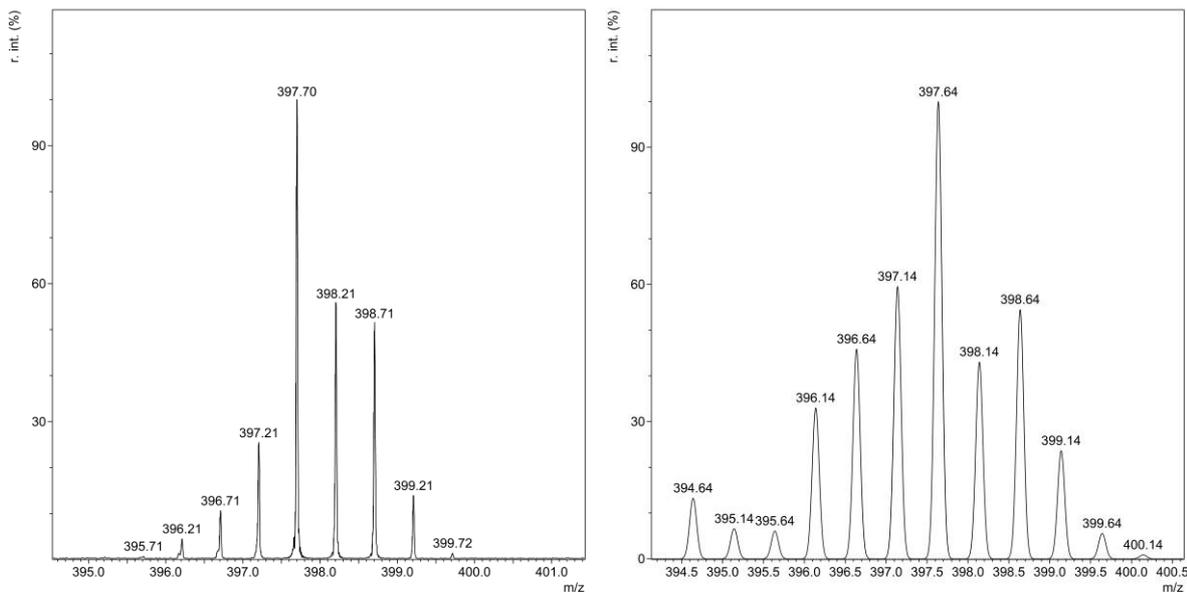
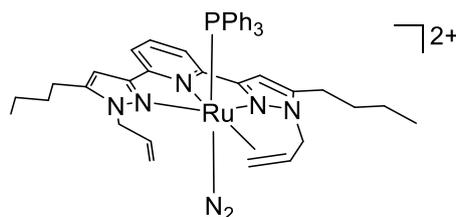


Abb. 188: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$ Experiment links / Simulation rechts.

Die Koordination erfolgte dabei wahrscheinlich *trans* zum Phosphanliganden. Die zweite Koordinationsstelle am Metallzentrum wurde in diesem Fall dann durch die Koordination des Olefinarms besetzt (vgl. Abb. 189). Dieser Komplex besäße dann eine 18-Valenzelektronenkonfiguration und wäre demnach stabil.^[110] Dagegen wurde ein Signal mit $m/z = 411$ nicht detektiert. Eine Koordination zweier Stickstoffmoleküle am Metallzentrum war demnach nicht erfolgt.



$m/z = 397.6$

Abb. 189: Mögliche Koordinationsgeometrie des Fragments $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{N}_2)]^{2+}$.

Bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel ($M = 41.05 \text{ g/mol}$) wurden darüber hinaus experimentell weitere Signale erhalten. Die Koordination eines Acetonitrilmoleküls erzeugte ein Fragment mit $m/z = 404$ und war dem mittleren in Abb. 191 gezeigten Isotopenmuster zuzuordnen. Der Acetonitril ligand koordinierte wahrscheinlich *trans* zum Phosphanliganden, während der Allylarm die andere freie Koordinationsstelle am Metallzentrum besetzte und folglich ein 18-Valenzelektronenkomplex generiert wurde (s. Abb. 190, Mitte).

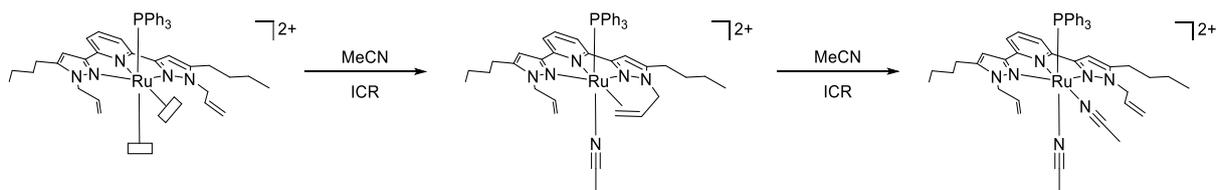


Abb. 190: Reaktionsschema zur Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$.

Durch Anlagerung zweier Acetonitrilmoleküle wurde ein Signal mit $m/z = 424$ erzeugt (s. Abb. 191). Die Affinität des Metallzentrums zu den nach der spektrochemischen Reihe der Liganden vergleichsweise starken Acetonitril-Liganden begünstigte die Koordination durch zwei Äquivalente.^[171]

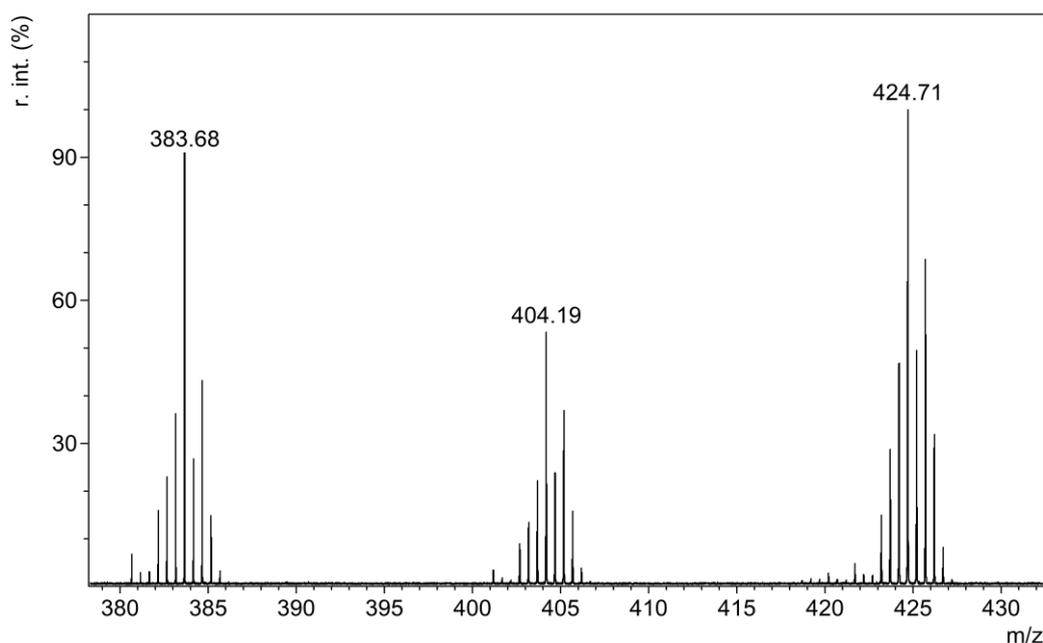


Abb. 191: ICR-Massenspektrum (MeCN, 26 K) von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$.

Nachfolgend ist in Abb. 192 und Abb. 193 ein Vergleich der experimentell erhaltenen Spektren zu diesen Fragmenten mit der dazugehörigen Simulation dargestellt, welche jeweils gute Übereinstimmung zeigen. Sowohl die Einfach-, als auch die Zweifachkoordination durch Acetonitril wurde damit im ICR-Experiment belegt.

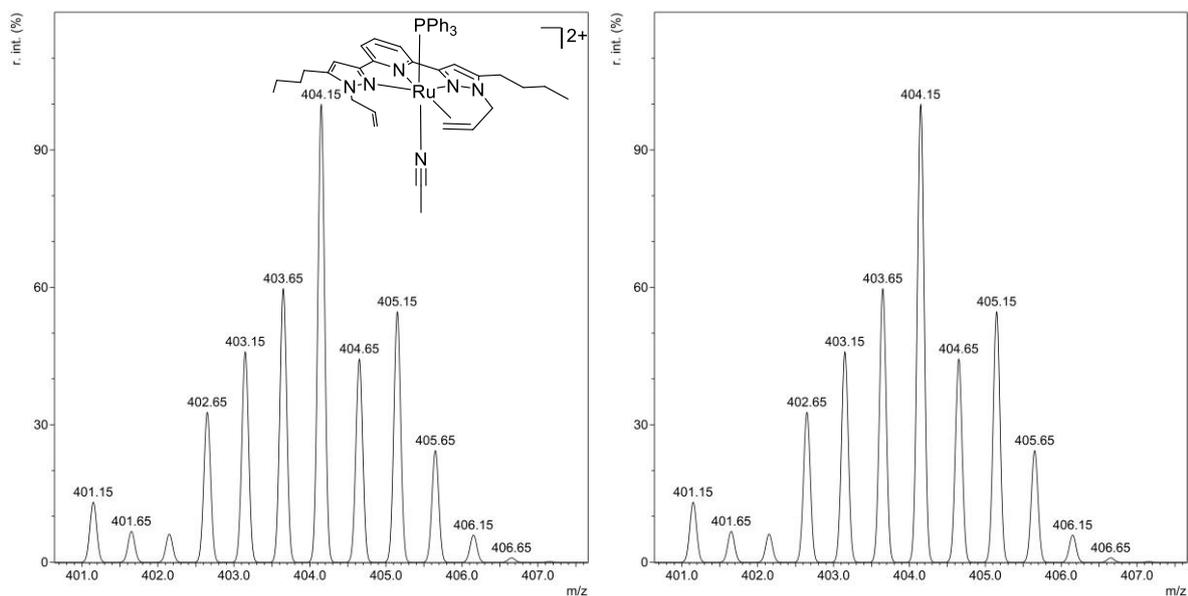


Abb. 192: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{MeCN})]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.

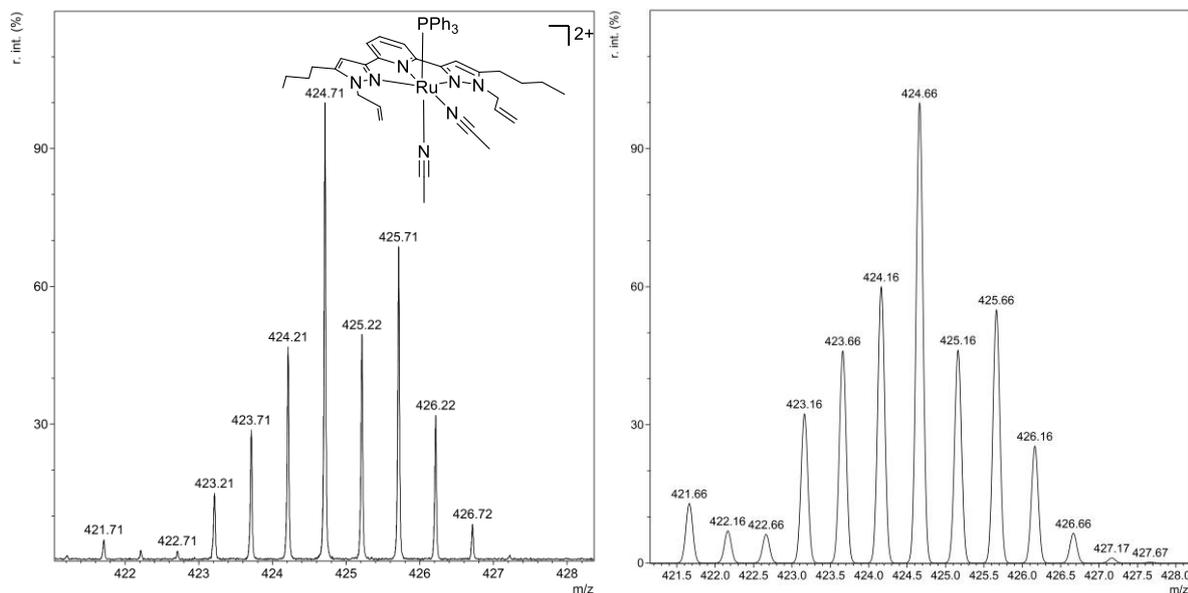


Abb. 193: Vergleich der Isotopenmuster von $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3(\text{MeCN})_2]^{2+}$, Experiment links / Simulation rechts.

3.7.6. Zusammenfassung des Unterkapitels

Die Ergebnisse zur Besetzung der beiden freien Koordinationsstellen am dikationischen Rutheniumkomplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3](\text{PF}_6)_2$ lassen sich nach Abb. 194 zusammenfassen. Demnach war eine nachträgliche Koordination durch stickstoffhaltige Liganden möglich. Angefangen von kleinen Molekülen, wie Stickstoff über Ammoniak, bis hin zu einfachen Chelatliganden wie Ethylendiamin konnten im Syntheseexperiment, bzw. in der Gasphase diese am Metallzentrum koordinieren. Hierbei zeigte sich, dass anteilig in den gebildeten Komplexen die Olefineinheit am Metallzentrum zu dessen Stabilisierung koordinieren muss, sofern ein 18-Valenzelektronenkomplex erhalten werden sollte. Insbesondere die Koordination von Ammoniak und Stickstoff sind interessante Beiträge zu einer möglichen späteren katalytischen Nutzbarkeit zur Synthese zukunftsreicherer kohlenstofffreier Wasserstoffspeicher. Allerdings bedarf es an dieser Stelle weiterführender Experimente zum besseren Verständnis. Insbesondere die Untersuchung der Koordination von molekularem Wasserstoff oder aber auch Sauerstoff böten ein interessantes Forschungsfeld zur Klärung katalytischer Prozesse am Metallzentrum. Die Koordination eines sperrigen Chelatliganden wie Cyclooctadien war hingegen nicht möglich.

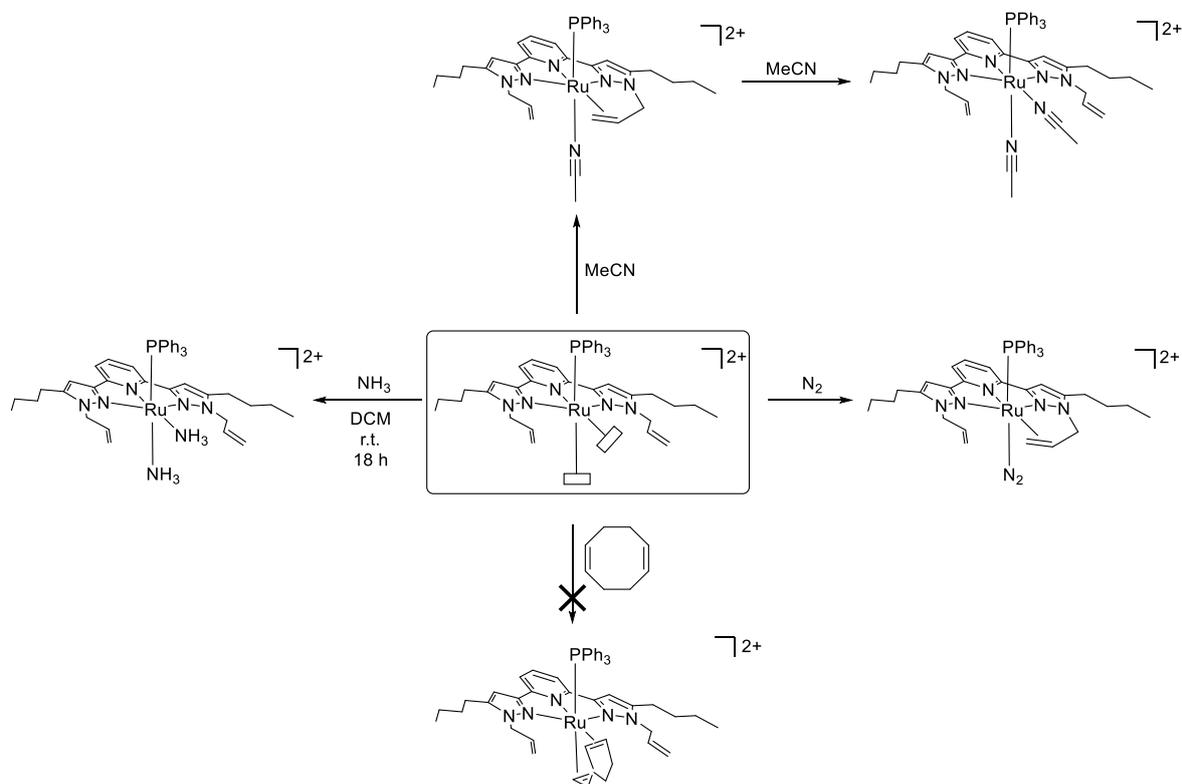


Abb. 194: Übersicht der Experimente zur Besetzung freier Koordinationsstellen mit Donorliganden.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier neuartige chirale Liganden auf Basis der kostengünstigen und nachhaltig beziehbaren Naturstoffe (*R*)-(+)-Campher, *L*-Menthon und (*R*)-(-)-Carvon mit einem Bispyrazolylpyridinrückgrat dargestellt und mit den Übergangsmetallen Ruthenium, Nickel und Palladium komplexiert. Bei der Ligandensynthese zeigten sich Unterschiede im Reaktionsverhalten, was unter anderem zur Bildung von Epimeren des Menthoderivates führte. Nach fraktionierter Kristallisation wurden diese mit hohem Diastereomerenüberschuss getrennt. Darüber hinaus wurde eine Optimierung der Reaktionsbedingungen bei der Umsetzung der chiral funktionalisierten Pyrazoleinheiten mit Halogenpyridinderivaten vorgenommen, wobei die Zugabe von Cäsiumfluorid zu deutlichen Ausbeutesteigerungen der in Abb. 195 gezeigten Zielliganden führte.

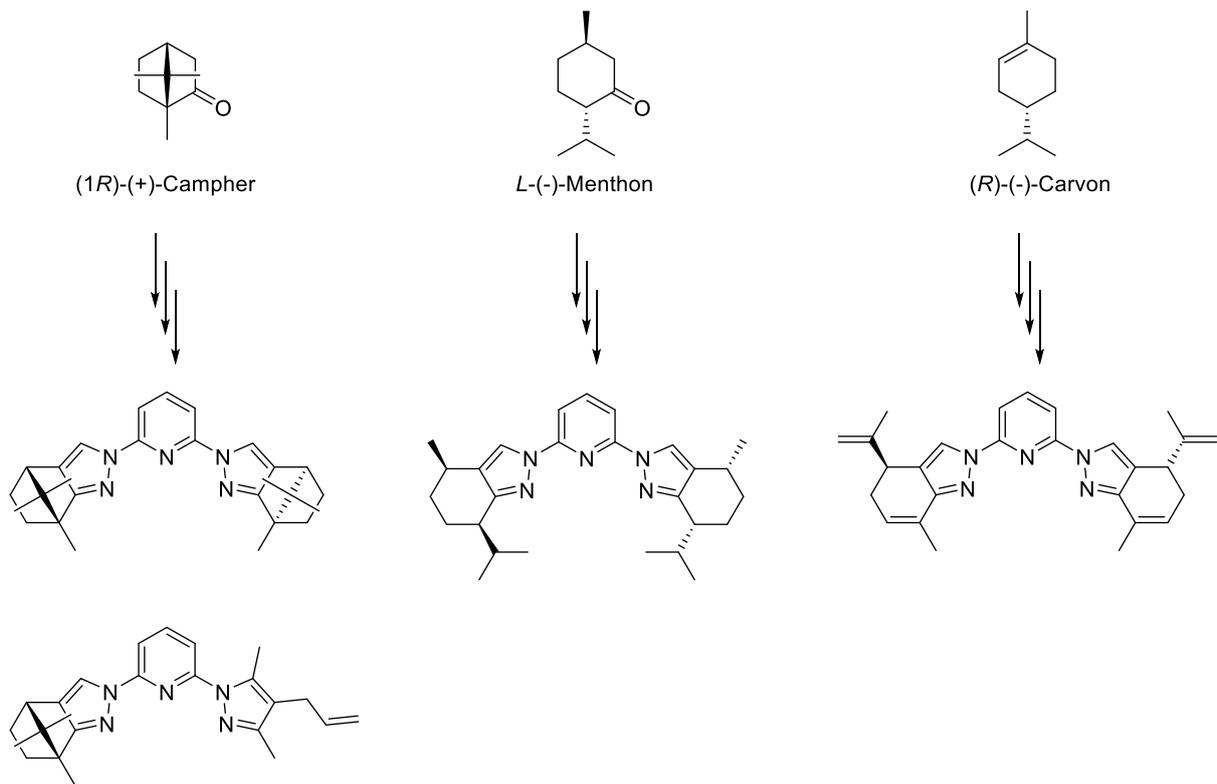


Abb. 195: Verwendete Naturstoffe und daraus resultierende chirale Bispyrazolylpyridinliganden.

Die anfängliche Umsetzung dieser Liganden mit Ruthenium(II)-Vorstufen wie $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ war dabei mäßig erfolgreich und nicht nachhaltig reproduzierbar. Die Ausweitung der Bandbreite auf weitere ruthenium(II)-basierte Vorstufen führte ebenfalls nicht zur Bildung chiraler Ruthenium(II)-Komplexe. Maßgeblich waren hierfür die

sperrigen Funktionalisierungen im Ligandenrückgrat, welche einerseits selbst eine Koordination der Komplexvorstufen an die Donoratome verhinderten und andererseits spätestens eine Rotation der Pyrazoleinheit um die Kohlenstoff-Stickstoffbindung zwischen Pyridin- und Pyrazoleinheit hemmten. Auch die Verwendung sterisch weniger anspruchsvoller hemilabiler Liganden in den Komplexvorstufen zeigte keinen Erfolg.

Die stattdessen durchgeführte Umsetzung der chiralen Liganden mit Ruthenium(III)chlorid resultierte in den in Abb.196 gezeigten chiralen Ruthenium(III)komplexen in ausgezeichneten Ausbeuten. Bereits diese Verbindungen zeigten katalytische Aktivität und Eignung für Transferhydrierreaktionen. Selbst unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen war die Umsetzung des Modellsubstrates Acetophenon in annehmbarer Zeit zu beobachten. Ferner wurde eine Korrelation der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Reaktionstemperatur verifiziert. Darüber hinaus wurde unter Verwendung des Menthon-basierten Komplexes $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_3]$ eine erhöhte Selektivität von 50 % bezüglich des (S)-Enantiomers von 1-Phenylethanol festgestellt. Die Zugabe von Triphenylphosphan und des Reduktionsmittels Triethylamin führten wahrscheinlich *in situ* zur Bildung von Ruthenium(II)komplexen, welche eine gegenüber der Ruthenium(III)verbindungen erhöhte katalytische Aktivität zeigten. Eine Beeinflussung der Enantioselectivität der Katalysereaktionen wurde hierdurch nicht erreicht.

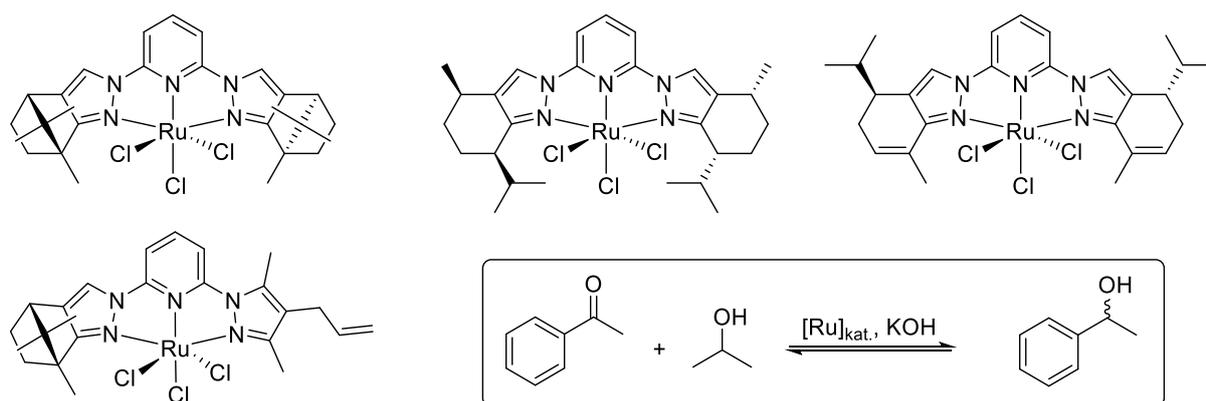


Abb. 196: Als Katalysatoren zur enantioselectiven Transferhydrierung eingesetzte Ruthenium(III)komplexe.

Die chiralen Ruthenium(III)komplexe sollten durch Reduktion in die katalytisch aktiveren Ruthenium(II)verbindungen überführt und ein Ligandenaustausch realisiert werden (s. Abb. 197 und Abb. 198). Hierzu wurden die Reaktionen durch Einsatz unterschiedlicher Reduktionsmittel optimiert. Wobei Triethylamin bzw. elementares

Calcium sich als am geeignetsten erweisen, während die Verwendung elementaren Zinks wahrscheinlich die Entstehung von Zinkaten förderte. Als Liganden zum Austausch gegen einen Chloridliganden wurde zunächst das sterisch anspruchsvolle Molekül Triphenylphosphan gewählt. Hierbei zeigte sich bereits nach kurzer Reaktionszeit die Bildung einer zweiten Komplexspezies, welche monokationischen, zweifach substituierten Ruthenium(II)komplexen zuzuordnen war. Diese erwiesen sich als luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Ferner waren die Gemische nicht analysenrein separierbar. Deshalb wurde die Synthese THT-haltiger Komplexe fokussiert. Hierzu wurde der schwefelhaltige Ligand Tetrahydrothiophen eingesetzt. Allerdings wurden auch hierbei mit den Liganden Bpp-cam und Bpp-men fast ausnahmslos dikationische Komplexe in quantitativen Ausbeuten analysenrein erhalten. Die Affinität des Rutheniummetallzentrums zum Schwefelatom beförderte die Stabilität der Komplexe. Die elektronischen Eigenschaften der Liganden begünstigten wahrscheinlich die Bildung dikationischer Komplexe. Dagegen wurde unter Verwendung des Liganden Bpp-cam-al die Entstehung eines Neutralkomplexes unter Substitution gegen ein Äquivalent Tetrahydrothiophen beobachtet.

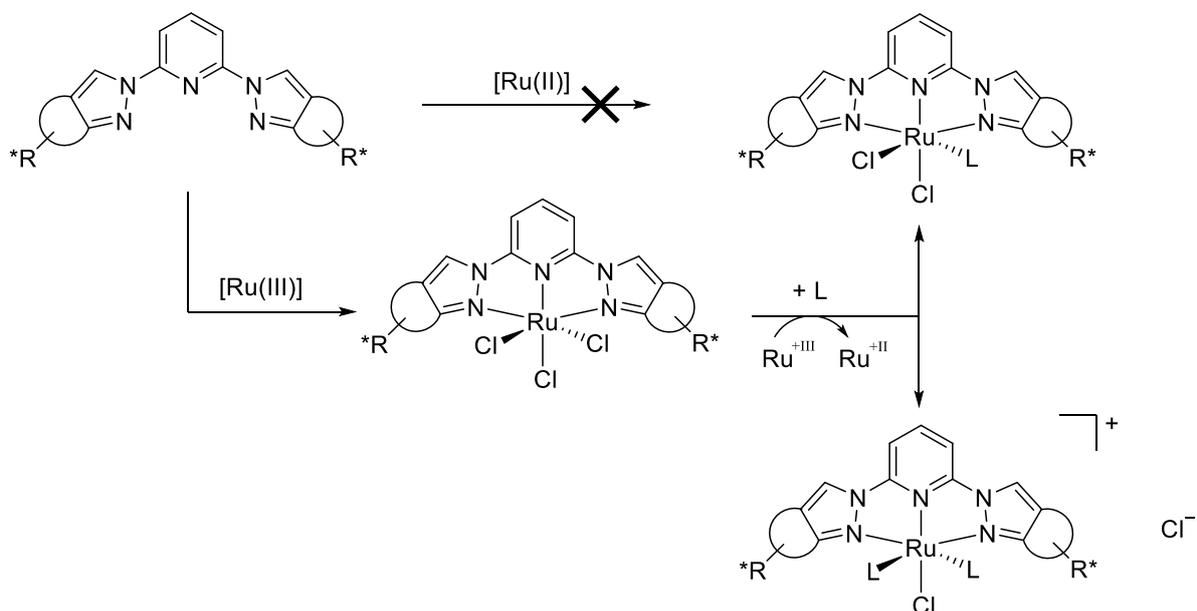


Abb. 197: Reaktionsschema zur Umsetzung chiraler Bispyrazolylpyridinyliganden mit Ruthenium(II)- und Ruthenium(III)vorstufen und anschließender Reduktion.

Die Ruthenium(II)komplexe $[Ru(Bpp-cam)Cl_2PPh_3]$, $[Ru(Bpp-cam)Cl(THT)_2]$ und $[Ru(Bpp-men)Cl(THT)_2]$ wurden nach erfolgter Charakterisierung als Katalysatoren zur enantioselektiven Transferhydrierung eingesetzt. Hierbei zeigte sich eine hohe katalytische Aktivität von $[Ru(Bpp-cam)Cl_2PPh_3]$ unter milden Reaktionsbedingungen und eine erreichte Enantioselektivität von 50 % bezüglich (1S)-Phenylethanol.

Dagegen erwiesen sich die kationischen, Tetrahydrothiophen beinhaltenden Komplexe $[\text{Ru}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}(\text{THT})_2]$ und $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}(\text{THT})_2]$ als weniger aktiv und nicht selektiv bezüglich eines Enantiomers, was womöglich auf die gleich wahrscheinliche Option der Dissoziation einer der beiden zueinander *trans*-ständigen THT-Liganden zurückzuführen war.

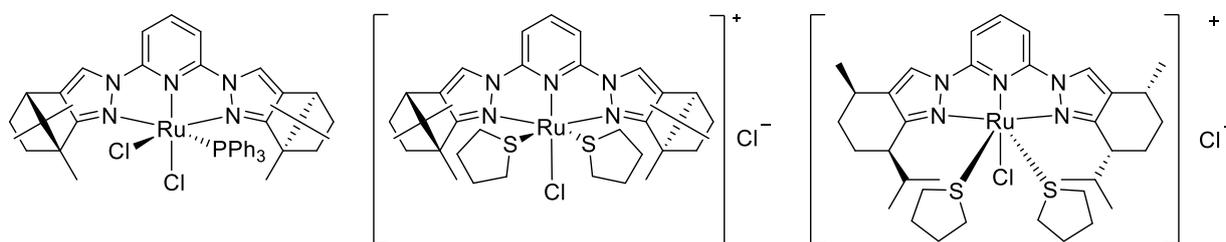
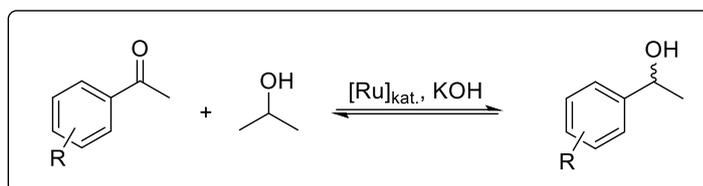


Abb. 198: Als Katalysatoren zur enantioselektiven Transferhydrierung eingesetzte Ruthenium(II)komplexe.

Zuzüglich dem Modells substrat Acetophenon wurde die Substratbreite erweitert zur Untersuchung des Einflusses von Substituenteneffekten. Elektronenziehende Substituenten führten dabei zu einer deutlichen Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, während sterisch anspruchsvollere Derivate deutliche Umsatzeinbußen verursachten.

Für zukünftige Arbeiten sind insbesondere der analysenreine Erhalt der neutralen Phosphan-beihaltenden Ruthenium(II)komplexe, welche möglicherweise durch einen vorzeitigen Abbruch der Reaktion oder eine optimierte Aufreinigungsmethode realisierbar wären, sowie die Untersuchung dieser auf katalytische Eigenschaften. Ferner bieten die Katalyseexperimente selbst noch großes Potential an Optimierungsmöglichkeiten. Neben der Variation der Konzentrationen gilt es die Bandbreite an Substraten unter Nutzung aller in dieser Arbeit synthetisierten Rutheniumkomplexe anzuwenden. Auch eine Variation der Base sollte untersucht werden.

Neben den für katalytische Anwendungen synthetisierten chiralen Rutheniumkomplexen wurden die chiral funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden Bpp-cam und Bpp-men zur Komplexierung der 3d- und 4d-Metalle Nickel und

Palladium eingesetzt, wobei die in Abb. 199 gezeigten oktaedrischen, bzw. quadratisch planaren Komplexe erhalten wurden. Diese wurden unter anderem mittels Kristallstrukturanalyse charakterisiert. Deren potentielle katalytische Eigenschaften, z.B. zur Olefinpolymerisation oder enantioselektiver Kreuzkupplungen gilt es noch zu untersuchen. Auch die Umsetzung dieser Übergangsmetallzentren mit den übrigen im Rahmen dieser Arbeit dargestellten chiralen Liganden steht noch aus.

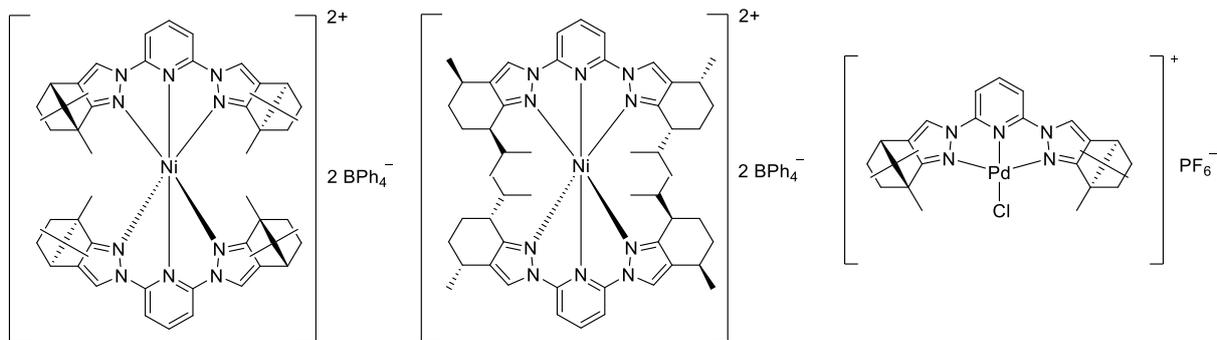


Abb. 199: Übersicht der chiralen Nickel(II)- und Palladium(II)komplexe.

Ferner wurden in dieser Arbeit dikationische Ruthenium(II)komplexe mit dem symmetrischen Liganden Bpp-bu-al dargestellt und die Koordination monodentater Amin-, Acetonitril-, Stickstoff- und Chelatliganden Ethylendiamin untersucht (s. Abb. 200). Die in den ICR-Experimenten erfolgte Koordination eines Stickstoffmoleküls am Metallzentrum stellte einen interessanten Beitrag dar. In diesem Zusammenhang war die Koordination von Amminliganden jedoch nicht hinreichend verifizierbar. Diesbezüglich sind hierzu weitere Experimente durchzuführen, etwa das Reaktionsverhalten des Feststoffs. Auch die Koordination weiterer kleiner Moleküle wie Wasserstoff oder Sauerstoff wären an dieser Stelle von großem Interesse. Daneben wurde die Bedeutung der elektronischen Eigenschaften des Allylarmes zur Stabilisierung des Metallzentrums in den Experimenten deutlich.

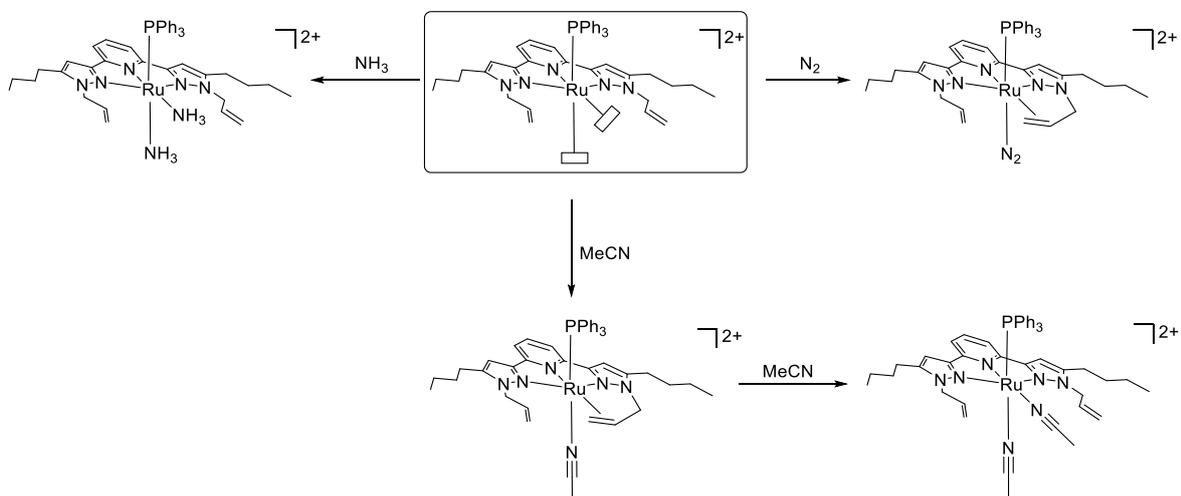


Abb. 200: Übersicht zur Koordination stickstoffhaltiger Liganden am dikationischen Ruthenium(II)komplex $[\text{Ru}(\text{Bpp-bu-al})\text{PPh}_3]^{2+}$.

5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeines

Nachfolgend sind die Versuchsvorschriften der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente, der daraus resultierenden Produkte sowie die dazugehörige Charakterisierung aufgeführt. Die angewandten Arbeitstechniken, benutzte Chemikalien und Software sowie weiterführende Informationen zur Analytik sind benannt.

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Unternehmen *abc GmbH*, *Sigma Aldrich* und *VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung direkt zur Synthese eingesetzt. Für die Katalyseexperimente verwendetes Propan-2-ol ($\geq 99.7\%$) wurde von *VWR* bezogen. Das für Katalysen verwendete Kaliumhydroxid ($\geq 85\%$) wurde in Pulverform vor dem Einsatz über mehrere Stunden bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die wasserfreien Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether und *n*-Pentan wurden aus einer Trocknungsanlage *MB-SPS-800* der Firma *B. Braun* entnommen und in zuvor ausgeheizten, evakuierten und bestickten Flaschen über Molsieb (3 \AA , bzw. 4 \AA) gelagert. Die Lösungsmittel wurden durch mehrminütige direkte Einleitung eines kontinuierlichen Stickstoffstroms entgast. Die Lösungsmittel Acetonitril, Ethanol, Methanol und Tetrahydrofuran wurden über geeigneten Trockenmitteln nach literaturbekannten Methoden entwässert und von Sauerstoff befreit.^[172] Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Experimente wurden unter Anwendung von Standard-Schlenktechniken und Kanülentechnik mit Septen durchgeführt. Die eingesetzten Glasgeräte wurden im Ölpumpenvakuum je drei Mal ausgeheizt und anschließend mit dem Inertgas Stickstoff des Herstellers *Alphagaz* geflutet. Lichtempfindliche Substanzen wurden unter Lichtausschluss gehandhabt.

Die Anfertigung der vorliegenden Dissertation erfolgte mit *Microsoft Office 2013*. Die Molekülstrukturen, Reaktionsgleichungen und vergleichbare chemische Abbildungen wurden mit *ChemBioDraw Ultra* des Herstellers *CambridgeSoft Corporation* erstellt. Die zur graphischen Auswertung der Katalyseexperimente und Darstellung der erzielten Ergebnisse verwendete Software war *MagicPlot* von *Magicplot Systems LLC*. Zur Visualisierung der Kristallstrukturen wurde das Programm *Mercury* von *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)* verwendet.

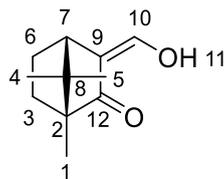
5.2. Synthese der chiralen Liganden

5.2.1. Synthese von (1*R*,4*S*)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-on **1**

Zu einer Suspension von NaH (12.0 g, 300 mmol, 60 % in Öl) in trockenem, entgastem THF (400 mL) wird (1*R*)-(+)-Campher (23.3 g, 150.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 18 h gerührt. Zur auf 0 °C abgekühlten Suspension wird eine Lösung von Ethylformiat (33.4 g, 450 mmol) in THF (180 mL) über zwei Stunden zugetropft. Die beigefarbene Suspension wird im Anschluss bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Der entstandene beigefarbene Feststoff wird in H₂O (300 mL) gelöst. Die flüchtigen organischen Bestandteile werden unter vermindertem Druck (280 mbar, 50 °C) destillativ entfernt. Die wässrige gelbe Lösung wird mit Diethylether (3 x 80 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl_{aq.} (ca. 30 mL) auf pH = 1 eingestellt. Das entstandene Öl wird mit Diethylether (3 x 100 mL) aus der wässrigen Phase extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das erhaltene gelbe Öl wird im Ölpumpenvakuum bis zur Trockene belassen.^[78,79,88]

Ausbeute: 20.0 g (111 mmol, 74 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



180.24 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ ber.	73.30	8.95	-	
$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ gef.	73.23	8.82	-	

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 10.18 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.5$ Hz, 1H, H^{11}), 7.20 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, H^{10}), 2.76 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz, 1H, H^7), 1.89–1.93 (m, 1H, $\text{H}^{6\text{eq}}$), 1.54–1.66 (m, 1H, $\text{H}^{3\text{eq}}$), 1.15–1.31 (m, 2H, $\text{H}^{3\text{ax}}$, $\text{H}^{6\text{ax}}$), 0.88 (s, 3H, H^5), 0.81 (s, 3H, H^1), 0.72 (s, 3H, H^4).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ [ppm] = 206.6 (s, C^{12}), 145.2 (s, C^{11}), 119.7 (s, C^9), 57.1 (s, C^2), 46.6 (s, C^8), 44.9 (s, C^7), 30.3 (s, C^3), 26.5 (s, C^6), 20.1 (s, C^5), 18.4 (s, C^4), 9.3 (s, C^1).

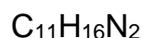
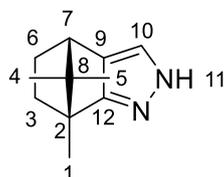
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2956 (m, ν , C-H, aliph.), 2742 (m), 1707 (s, ν C=O), 1618 (s, ν C=C, aliph.), 1413 (s, δ O-H), 1365 (s), 1272 (m), 1218 (s, ν C-O), 1169 (s), 1106 (m), 1072 (m), 1012 (m), 944 (m), 888 (m), 795 (m), 757 (m), 714 (m), 680 (w), 604 (w), 556 (s), 524 (m), 476 (w).

5.2.2. Synthese von (4*S*, 7*R*)-4,5,6,7-Tetrahydro-7,8,8-trimethyl-4,7-menthano-2*H*-indazol **2**

(1*R*, 4*S*)-3-(Hydroxymethylen)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]hexan-2-on (6.13 g, 34.0 mmol) wird in Methanol (80 mL) gelöst. Hierzu wird Hydrazin-Monohydrat (2.02 mL, 51.0 mmol, 80 %) getropft. Die gelbe Lösung wird unter Rückfluss für 21 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird zunächst aus Acetonitril (50 mL), dann aus *n*-Pentan (50 mL) heiß umkristallisiert.^[78,79,88-92]

Ausbeute: 5.88 g, (33.4 mmol, 98 %) eines farblos bis blassgelben Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₁ H ₁₆ N ₂ ber.	74.96	9.15	15.89	
C ₁₁ H ₁₆ N ₂ gef.	74.88	8.99	16.00	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.08 (s, 1H, H¹⁰), 2.78 (d, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 1H, H⁷), 1.97–2.26 (m, 1H, H^{6eq}), 1.84 (ddd, ³J_{H,H} = 3.8 Hz (Θ = 60°), 10 Hz (Θ = 0°), 12 Hz (Θ = 180°), 1H, H^{3eq}), 1.22–1.41 (m, 4H, H¹, H^{3ax}), 1.15 (ddd, ³J_{H,H} = 3.7 Hz (Θ = 60°), 9.2 Hz (Θ = 0°), 12 Hz (Θ = 180°), 1H, H^{6ax}), 0.95 (s, 1H, H^{4/5}), 0.65 (s, 1H, H^{4/5}).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 165.6 (s, C¹²), 125.7 (s, C¹⁰), 119.9 (s, C⁹), 61.1 (s, C²), 50.0 (s, C⁸), 47.1 (s, C⁷), 33.8 (s, C³), 27.9 (s, C⁶), 20.6 (s, C⁵), 19.4 (s, C⁴), 11.0 (s, C¹).

GC-MS: t = 16.4 min

m/z (%) = 177 (21) [M+H]⁺, 161 (19) [M-CH₃]⁺, 133 (100) [M-C₃H₇]⁺, 119 (15) [M-C₄H₉]⁺.

5.2.3. Synthese von 2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin **3**

Methode A: Mit 2,6-Dibrompyridin und Kalium in DME

Campherylpyrazol (9.78 g, (55.5 mmol) und elementares Kalium (2.60 g, 67.0 mmol) werden in trockenem, entgastem DME (200 mL) vorleget. Die Mischung wird bei 70 °C für fünf Stunden gerührt, bis das Kalium vollständig gelöst und eine farblose Suspension entstanden ist. Zur farblosen Suspension wird 2,6-Dibrompyridin (5.37 g, 22.2 mmol) bei 70 °C zugegeben. Dann wird bei 90 °C für 24 h gerührt. Die Reaktionsmischung wird im Anschluss bei 130 °C (Ölbadtemperatur) für vier Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der erhaltene braune Feststoff säulenchromatographisch (MPLC, *n*-Pentan / Et₂O, 20:1) aufgereinigt. [78,79,88]

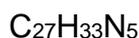
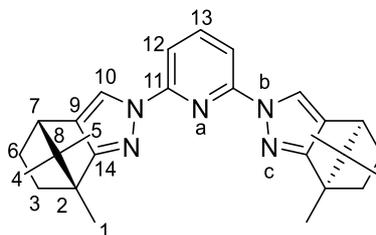
Ausbeute: 5.15 g (12.0 mmol, 54 %) eines farblosen Feststoffs.

Methode B: Mit 2,6-Difluorpyridin, NaH und CsF in THF

Campherylpyrazol (2.64 g, 15.0 mmol) und NaH (600 mg, 15.0 mmol, 60 %) werden in trockenem, entgastem THF (50 mL) suspendiert und bei 70 °C Ölbadtemperatur für 1.5 Stunden gerührt. Dann wird bei 70 °C CsF (2.28 g, 15.0 mmol) zugegeben und anschließend eine Lösung von 2,6-Difluorpyridin (697 mg, 6.00 mmol) in THF (50 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei 100 °C Ölbadtemperatur für drei Tage gerührt. Die braune Suspension mit farblosem Feststoff wird auf Raumtemperatur abgekühlt, über Silica filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das braune Öl wird mit Acetonitril (20 mL) versetzt und heiß umkristallisiert. Der ausgefallene farblose Feststoff wird filtriert, mit kaltem Acetonitril gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[72,78,79-92]

Ausbeute: 1.96 g (4.57 mmol, 76 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



427.59 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$C_{27}H_{33}N_5$ ber.	75.84	7.78	16.38	
$C_{27}H_{33}N_5$ gef.	75.65	7.64	16.40	

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 8.09 (s, 2H, H¹⁰), 7.73 (t, $^3J_{H,H}$ = 8.0 Hz, 1H, H¹³), 7.56 (d, $^3J_{H,H}$ = 7.9 Hz, 2H, H¹²), 2.82 (d, $^3J_{H,H}$ = 4.0 Hz Θ = 60°), 2H, H⁷), 2.04–2.17 (m, 2H, H^{6eq}), 1.89 (ddd, , $^3J_{H,H}$ = 3.8 Hz (Θ = 60°), 10 Hz (Θ = 0°), 12 Hz (Θ = 180°), 1H, H^{3eq}), 1.42 (ddd, , $^3J_{H,H}$ = 4.0 Hz (Θ = 60°), 9.3 Hz (Θ = 0°), 12 Hz

($\Theta = 180^\circ$), 1H, H^{3ax}), 1.34 (s, 6H, H¹), 1.25 (ddd, , $^3J_{H,H} = 3.7$ Hz ($\Theta = 60^\circ$), 9.1 Hz ($\Theta = 0^\circ$), 12 Hz ($\Theta = 180^\circ$), 1H, H^{6ax}), 0.98 (s, 6H, H⁴).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.0 (s, C¹⁴), 150.9 (s, C¹¹), 140.6 (d, C¹³), 129.3 (s, C⁹), 118.5 (d, C¹⁰), 106.9 (d, C¹²), 60.1 (s, C²), 50.4 (s, C⁸), 47.1 (s, C⁷), 33.8 (d, C³), 27.7 (d, C⁶), 20.8 (d, C⁵), 19.1 (d, C⁴), 10.7 (s, C¹).

¹⁵N-HMBC-NMR (40.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -102.6 (s, N^c), -138.6 (s, N^a), -162.0 (s, N^b).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3078 (m, $\nu_{\text{sym. arom. C,H}}$) 2961 (m, ν arom. C,H), 2870 (w, aliph. C,H), 1593 (s, $\nu_{\text{sym. arom. C=C}}$), 1579 (s, $\nu_{\text{asym. arom. C=C}}$), 1510 (m), 1441 (s, ν C=N), 1394 (s), 1362 (s, δ aliph. C,H), 1289 (s, δ aliph. C,H), 1215 (m), 1165 (m, δ_{sym} aliph. C,H), 1089 (m), 1207 (w), 929 (s, δ C,H), 787 (m), 731 (w), 706 (w).

GC-MS: t = 50.9 min

m/z (%) = 428.3 (100) [M+H]⁺.

e.e. > 99 %

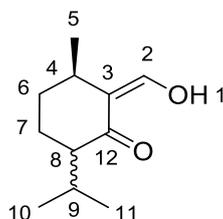
5.2.4. Synthese von (3R,6R)-2-(Hydroxymethylen)-6-isopropyl-3-methylcyclohexanon 4

Unter Inertgasatmosphäre wird Natrium (6.90 g, 300 mmol) vorgelegt. Hierzu wird Methanol (100 mL) getropft. Nach vollständigem Lösen des Natriums wird überschüssiges Methanol im Ölpumpenvakuum entfernt. Der farblose Rückstand wird in trockenem Toluol (200 mL) suspendiert. Zur auf 0 °C abgekühlten Lösung wird eine Lösung von Ethylformiat (22.2 g, 300 mmol) in trockenem Toluol (150 mL) über eine Stunde zugetropft. Anschließend wird eine Lösung von L-Menthon (15.9 g, 100 mmol) in einer Mischung von Toluol / THF (150 mL, 1:3, V:V) bei 0 °C über zwei Stunden zugetropft. Die gelbe Lösung wird bei Raumtemperatur für 72 h gerührt. Die entstandene gelbe Suspension wird mit H₂O (200 mL) versetzt. Die flüchtigen organischen Bestandteile werden unter vermindertem Druck (280 mbar, 50 °C) destillativ entfernt. Die Phasen werden getrennt, wobei die organische Phase mit H₂O (50 mL) nachgewaschen wird. Die wässrigen Phasen werden mit Et₂O (3 x 50 mL) gewaschen. Dann wird die wässrige Phase bei 0 °C mit konz. HCl_{aq.} (ca. 30 mL) auf pH = 1 gebracht. Das entstandene Öl wird mit Et₂O (3 x 50 mL) extrahiert. Die

vereinigten organischen Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das erhaltene gelbgrüne Öl wird im Vakuum destilliert (90 °C, 1.0 mbar).^[78,79,88,96]

Ausbeute: 16.4 g (90.0 mmol, 90 %) eines grüngelben Öls.

Charakterisierung:



182.26 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ber.	72.49	9.95	-	
$\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ gef.	72.44	9.66	-	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 15.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, $\text{H}^{1'}$), 14.81 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, 1H, H^1), 8.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 1H, H^2), 8.53 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.1$ Hz, H^2), 2.59–2.66 (m, 1H, H^9), 2.40–2.48 (m, 1H, H^8), 2.31–2.34 (m, 1H, H^4), 1.59–1.69 (m, 4H, H^7 , H^6), 1.11 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, $\text{H}^{5'}$), 1.07 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, H^5), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0$ Hz, 3H, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 0.80 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 3H, H^{11} , $\text{H}^{11'}$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 191.7 (s, C^{12}), 188.9 (s, C^{12}), 186.8 (s, C^2), 183.8 (s, $\text{C}^{2'}$), 115.2 (s, C^3), 46.3 (s, C^8), 31.4 (s, C^4), 28.6 (s, C^6), 27.8 (d, C^9 , C^9), 23.1 (d, C^5 , C^5), 20.3 (d, C^{10}), 17.4 (d, C^{11}), 16.5 (s, C^7).

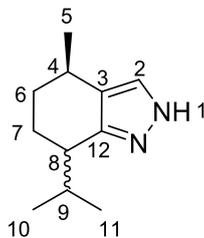
d.e. = 76 % *cis*.

5.2.5. Synthese von (7*R/S*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **5**

2-(Hydroxymethylen)menthon (9.12 g, 50.0 mmol) wird in MeOH (100 mL) gelöst. Zur auf 5 °C abgekühlten Lösung wird $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.01 g, 100 mmol) über fünf Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei 5 °C, dann drei Stunden bei 70 °C (Ölbadtemperatur) gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der ölige gelbe Rückstand wird in Et_2O (50 mL) aufgenommen und mit H_2O (3 x 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das bernsteinfarbene Öl wird bei 60-70 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8.71 g (48.9 mmol, 98 %) eines bernsteinfarbenen Öls.

Charakterisierung:



178.27 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 10.39 (s, 1H, H¹), 7.34 (s, 1H, H²), 2.71–2.82 (m, 1H, H⁴), 2.61 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.2$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz, 1H, H⁸), 2.12 (m, 1H, H⁹), 1.73–1.81 (m, 2H, H⁶, H⁷), 1.60–1.72 (m, 1H, H⁷), 1.39–1.56 (m, 1H, H⁶), 1.17–1.20 (m, 4H, H⁵, H^{5'}), 1.03 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 4H, H¹¹, H^{11'}), 0.85 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3\text{H}$, H¹⁰), 0.79 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, H^{10'}).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 145.0 (s, C^{12'}), 144.3 (s, C¹²), 133.2 (s, C²), 133.2 (s, C^{2'}), 122.3 (s, C^{3'}), 121.7 (s, C³), 39.7 (s, C^{8'}), 39.0 (s, C⁸), 32.9 (s, C^{9'}), 30.9 (s, C⁹), 30.3 (s, C^{6'}), 29.9 (s, C⁶), 27.8 (C^{4'}), 26.3 (C⁴), 23.2 (s, C^{5'}), 21.6 (s, C⁷), 21.6 (s, C^{7'}), 21.0 (s, C¹¹), 20.3 (s, C^{11'}), 18.9 (s, C¹⁰), 17.6 (s, C^{10'}).

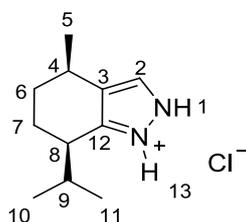
d.e. = 52 % *cis*.

5.2.6. Synthese von (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol Hydrochlorid **6**

2-(Hydroxymethylen)menthon (18.3 g, 100.0 mmol) wird in MeOH (150 mL) gelöst. Hierzu wird bei 0 °C N₂H₄ · H₂O (12.0 g, 300 mmol, 80 %) gegeben. Die Lösung wird bei 0 °C für 30 Minuten, dann unter Rückfluss für drei Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Et₂O (100 mL) versetzt, mit H₂O (2 x 30 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Zur gelben Lösung wird im Anschluss bei 0 °C konz. HCl_{aq.} (18 mL, 130 mmol) über fünf Minuten zugegeben. Die Mischung wird dann für zehn Minuten bei 0 °C gerührt. Der ausfallende farblose bis gelbe Feststoff wird filtriert, mit Et₂O (2 x 30 mL) und EtOAc (2 x 20 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der farblose Feststoff wird unter leichtem Erwärmen in MeOH (40 mL) gelöst und bei -30 °C fraktioniert kristallisiert.^[78,88]

Ausbeute: 2.79 g (13.0 mmol, 13 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



214.73 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₁ H ₁₉ ClN ₂ ber.	61.53	8.92	13.05	
C ₁₁ H ₁₉ ClN ₂ gef.	61.30	8.74	13.19	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 15.66–15.80 (m, 2H, H¹, H¹³), 7.63 (s, 1H, H²), 2.83–2.84 (m, 2H, H⁴, H⁸), 2.49 (dq, ³J_{H,H,q} = 6.8 Hz, ³J_{H,H,q} = 6.8 Hz, ³J_{H,H,d} = 13 Hz, 1H, H⁹), 1.66–1.90 (m, 3H, H⁷, H^{6eq}), 1.51–1.64 (m, 1H, H^{6ax}), 1.20 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, H⁵), 1.09 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, H¹⁰), 0.83 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, H¹¹).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 146.9 (s, C^{12}), 129.2 (s, C^2), 123.8 (s, C^3), 38.0 (s, C^8), 30.5 (s, C^9), 28.9 (s, C^6), 25.61 (s, C^4), 21.9 (s, C^5), 20.9 (s, C^{10}), 19.7 (s, C^7), 18.0 (s, C^{11}).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3056, 2956, 2622 (br, s), 1572 (m), 1559 (m), 1465 (m), 1440 (m), 1383 (s), 1364 (s), 1318 (m), 1264 (s), 1213 (m), 1094 (m), 1032 (s), 919 (m), 807 (s), 748 (m), 709 (m).

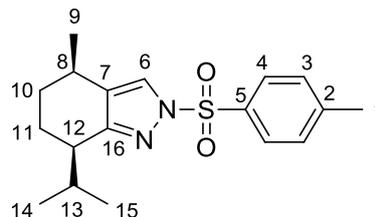
d.e. = 94 % cis.

5.2.7. Synthese von (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-2-tosyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **7**

Eine Diastereomerenmischung aus *cis*-/*trans*-Menthopyrazol (8.08 g, 45.3 mmol) wird in trockenem Et_2O (100 mL) gelöst und NEt_3 (9.38 g, 90.8 mmol) zugegeben. Die Lösung wird auf $0\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Hierzu wird eine Lösung von *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (13.0 g, 68.1 mmol) in Et_2O (100 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird drei Stunden bei $0\text{ }^\circ\text{C}$, dann 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wird filtriert. Das Filtrat wird mit 1 *M* HCl_{aq} (50 mL), dann mit 2 *M* NaOH -Lösung (4 x 50 mL) und mit H_2O (3 x 20 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Das farblose Rohprodukt wird mit Et_2O (15 mL) und Petrolether (100 mL, $40\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$) und heiß umkristallisiert. Zur Erhöhung der Ausbeute kann die Mutterlauge bei $-18\text{ }^\circ\text{C}$ erneut kristallisiert werden.

Ausbeute: 7.65 g (23.0 mmol, 66 % bezogen auf *cis*-**5**) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	S	[%]
C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ber.	65.03	7.28	8.43	9.64	
C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₂ S gef.	64.79	7.20	8.36	9.60	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.83 (d, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 2H, H⁴), 7.74 (s, 1H, H⁶), 7.27 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H, H³), 2.67–2.80 (m, 1H, H⁸), 2.55 (q, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.3 Hz, ³J_{H,H} = 6.0 Hz 1H, H¹²), 2.40 (s, 3H, H¹), 2.14 (dq, ³J_{H,H,q} = 6.9 Hz, ³J_{H,H,d} = 13 Hz, 1H, H¹³), 1.55–1.80 (m, 3H, H¹⁰, H¹¹), 1.35–1.49 (m, 1H, H¹⁰), 1.14 (d, ³J_{H,H} = 7.0 Hz, 3H, H⁹), 0.90 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, H¹⁴), 0.72 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, H¹⁵), 0.63 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, H¹⁵).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ [ppm] = 159.5 (s, C¹⁶), 145.8 (s, C²), 135.1 (s, C⁵), 130.1 (s, C³), 128.1 (s, C⁶), 128.0 (s, C⁴), 127.5 (s, C⁷), 40.3 (s, C¹²), 30.9 (s, C¹³), 29.5 (s, C¹⁰), 26.7 (s, C⁸), 22.3 (s, C⁹), 21.8 (s, C¹), 21.6 (s, C¹¹), 20.7 (s, C¹⁴), 18.8 (s, C¹⁵).

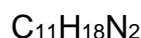
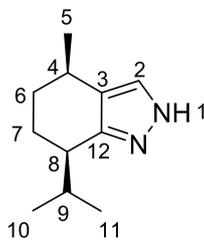
d.e. = 98 % *cis*.

5.2.8. Synthese von (7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol **8**

(7*R*)-Isopropyl-(4*R*)-methyl-2-tosyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-indazol (6.71 g, 20.2 mmol) und NaOH (1.21 g, 30.3 mmol) werden in einer Mischung von MeOH (30 mL) und H₂O (10 mL) vorgelegt. Die Suspension wird bei 75 °C für drei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der Rückstand in Et₂O (50 mL) aufgenommen. Die org. Phase wird mit H₂O (3 x 20 mL) gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt.^[78,88]

Ausbeute: 3.99 g (20.2 mmol, 94 %) eines klaren farblosen Öls.

Charakterisierung:



178.27 g/mol

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.35 (s, 1H, H²), 2.78 (sx, ³J_{H,H} = 6.6 Hz, 1H, H⁴), 2.62 (q, ³J_{H,H} = 6.2 Hz, 1H, H⁸), 2.12 (dq, ³J_{H,H,q} = 6.8 Hz, ³J_{H,H,q} = 6.8 Hz, ³J_{H,H,d} = 13 Hz 1H, H⁹), 1.75–1.83 (m, 2H, H⁶, H⁷), 1.62–1.70 (m, 1H, H⁷), 1.45–1.54 (m, 1H, H⁶), 1.18 (d, ³J_{H,H} = 6.9 Hz, 3H, H⁵), 1.03 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, H¹¹), 0.85 (d, ³J_{H,H} = 6.8 Hz, 3H, H¹⁰).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 144.2 (s, C¹²), 133.3 (s, C²), 121.7 (s, C³), 39.0 (s, C⁸), 31.0 (s, C⁹), 30.0 (s, C⁶), 26.3 (s, C⁴), 22.5 (s, C⁵), 21.7 (s, C⁷), 21.0 (s, C¹¹), 18.9 (s, C¹⁰).

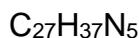
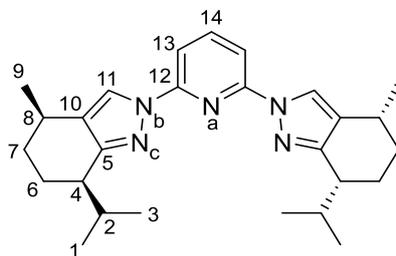
d.e. = 98 % *cis*.

5.2.9. Synthese von 2,6-Bis((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin **9**

cis-Menthopyrazol (3.58 g, 20.1 mmol) und NaH (804 mg, 20.1 mmol, 60 %) werden in trockenem, entgastem THF vorgelegt. Die Suspension wird bei 70 °C für 1.5 Stunden gerührt. Anschließend wird bei 70 °C CsF (1.94 g, 12.8 mmol) zugegeben. Dann wird eine Lösung von 2,6-Difluorpyridin (935 mg, 8.04 mmol) in trockenem, entgastem THF (80 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bei 100 °C Ölbadtemperatur für drei Tage gerührt. Die Suspension wird auf Raumtemperatur abgekühlt, über Silica filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck destillativ entfernt. Der farblos bis gelbe Rückstand wird aus einer minimalen Menge an EtOAc heiß umkristallisiert und über Nacht bei -18 °C belassen. Der farblose Feststoff wird filtriert, mit kaltem *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Zur Erhöhung der Ausbeute kann die Mutterlauge erneut bei -18 °C umkristallisiert werden.^[77–79]

Ausbeute: 2.16 g (5.00 mmol, 62 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



431.62 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$C_{27}H_{37}N_5$ ber.	75.13	8.64	16.23	
$C_{27}H_{37}N_5$ gef.	75.10	8.70	16.10	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.27 (s, 1H, H^{11}), 7.80 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 7.0 Hz, 1H, H^{14}), 7.70 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8$ Hz, 2H, H^{13}), 2.90 (sx, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, H^8), 2.67 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz, 2H, H^4), 2.29 (dq, $^3J_{\text{H,H,q}} = 6.8$ Hz, 2H, H^2), 1.66-1.90 (m, 6H, $\text{H}^{6\text{ax}}$, H^7), 1.50-1.61 (m, 2H, $\text{H}^{6\text{eq}}$), 1.27 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, H^9), 1.10 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, H^3), 0.95 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, H^1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 155.3 (C^{12}), 150.5 (C^5), 140.8 (C^{14}), 125.5 (C^{10}), 123.4 (C^{11}), 40.2 (C^{13}), 31.0 (C^2), 29.8 (C^6), 26.6 (C^8), 22.7 (C^9), 21.9 (C^7), 21.0 (C^3), 19.2 (C^1).

$^{15}\text{N-HMBC-NMR}$ (40.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -137.0 (s, N^{a}), -162.8 (s, N^{b}).

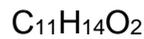
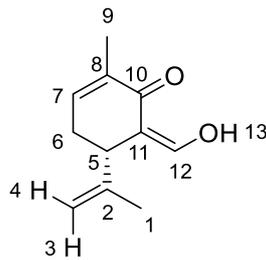
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3042 (w, $\nu_{\text{sym. arom. C,H}}$), 2951 (m, $\nu_{\text{sym. arom. C,H}}$), 2870 (m, ν aliph. C,H), 1604 (m, $\nu_{\text{sym. arom. C=C}}$), 1582 (m, $\nu_{\text{asym. arom. C=C}}$), 1478 (s), 1457 (s, $\nu_{\text{sym. arom. C=N}}$), 1364 (s, δ aliph. C,H), 1343 (s, δ aliph. C,H), 1307 (m), 1291 (m, δ aliph. C,H), 1271 (m), 1199 (m), 1137 (m, δ aliph. C,H), 1101 (m), 1083 (m), 1064 (w), 1044 (w), 998 (w), 971 (s), 950 (s), 880 (m), 800 (s), 788 (s), 746 (m), 723 (m), 702 (m).

5.2.10. Synthese von (S)-2-(Hydroxymethylen)carvon **10**

NaH (6.00 g, 150 mmol, 60 %) wird in trockenem, entgastem THF (150 mL) suspendiert. Hierzu wird eine Lösung von Ethylformiat (8.33 g, 112 mmol) in THF (100 mL) getropft. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erliegen der Gasbildung bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird bei -80 °C eine Lösung von (*R*)-(-)-Carvon (11.4 g, 75.0 mmol) in THF (100 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und dann bei Raumtemperatur für drei Tage gerührt. Die Suspension wird mit Propan-2-ol (5 mL) gequenchet. Die flüchtigen Bestandteile werden unter verm. Druck entfernt und der dunkelbraune Rückstand in H_2O (150 mL) aufgenommen. Die wässrige Lösung wird mit Et_2O (3 x 80 mL) gewaschen. Die wässrige Phase wird mit konz. HCl_{aq} versetzt, bis die Fällung eines farblosen Niederschlags abgeschlossen ist. Die Suspension wird mit Et_2O (3 x 50 mL) extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt. Der braune ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert (75 °C, 0.1 mbar).^[78,102]

Ausbeute: 7.26 g (40.8 mmol, 54 %) eines gelben Öls.

Charakterisierung:



178.23 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$C_{11}H_{14}O_2$ ber.	74.13	7.92	-	
$C_{11}H_{14}O_2$ gef.	73.98	7.91	-	

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 14.50 (d, $^3J_{H,H} = 9.2$ Hz, 1H, H¹³), 7.42 (d, $^3J_{H,H} = 8.4$ Hz, 1H, H¹²), 6.43–6.50 (m, 1H, H⁷), 4.78–4.84 (m, 1H, H³), 4.74–4.77 (m, 1H, H⁴), 3.24 (t, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 1H, H⁵), 2.33–2.44 (m, 2H, H⁶), 1.78–1.87 (m, 3H, H⁹), 1.67 (s, 3H, H¹).

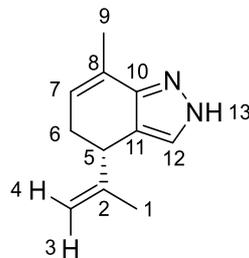
^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ [ppm] = 189.4 (s, C¹⁰), 169.2 (s, C¹²), 145.7 (s, C²), 141.2 (s, C⁷), 134.6 (s, C⁸), 113.7 (s, C³), 109.7 (s, C¹¹), 41.8 (s, C⁵), 29.1 (s, C⁶), 19.6 (s, C¹), 15.4 (s, C⁹).

5.2.11. Synthese von (S)-7-Methyl-4-(propen-2-yl)-2H-pyrazol 11

(2S)-(Hydroxymethylen)carvon (5.71 g, 32.1 mmol) wird in MeOH (50 mL) gelöst. Hierzu wird bei 4 °C $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (2.95 g, 73.7 mmol, 80 %) über fünf Minuten zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 30 Minuten bei 5 °C, dann für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der dunkle ölige Rückstand wird in Et_2O (80 mL) aufgenommen und mit H_2O (3 x 30 mL) gewaschen. Die org. Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Das gelbe Öl wird im Ölpumpenvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.^[78]

Ausbeute: 5.05 g (29.0 mmol, 90 %) eines dunkelgelben Öls.

Charakterisierung:



174.25 g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.21 (s, 1H, H^{12}), 5.65–5.73 (m, 1H, H^7), 4.83–4.84 (m, 1H, H^3), 4.80–4.81 (m, 1H, H^4), 3.55 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 9.0$ Hz, 1H, H^5), 2.36–2.41 (m, 2H, H^6), 2.08 (s, 3H, H^9), 1.75 (s, 3H, H^1).

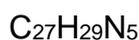
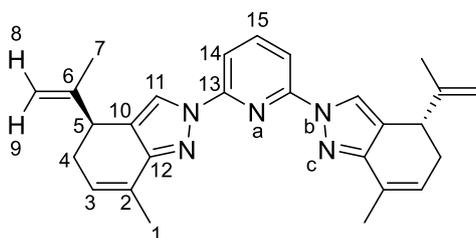
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 148.4 (s, C^{10}), 147.4 (s, C^2), 127.3 (br, s, C^{12}), 124.5 (s, C^7), 117.0 (s, C^{11}), 111.5 (s, C^3), 39.5 (s, C^5), 30.2 (s, C^6), 19.8 (s, C^1), 17.5 (s, C^9).

5.2.12. Synthese von 2,6-Bis((S)-7-methyl-4-(propen-2-yl)-2H-pyrazol-2-yl)pyridin **12**

(S)-7-Isopropyl-4-methyl-2H-pyrazol (3.81 g, 21.9 mmol) wird in trockenem, entgastem THF (150 mL) vorgelegt. Hierzu wird NaH (570 mg, 23.8 mmol, 60 % in Öl) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bis zum Abschluss der Gasbildung unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird bei Rückflusstemperatur CsF (3.61g, 23.8 mmol) zugegeben. Dann wird eine Lösung von 2,6-Difluorpyridin (1.11 g, 9.51 mmol) in THF (100 mL) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für drei Tage gerührt. Das Lösungsmittel wird unter verm. Druck destillativ entfernt. Der Rückstand wird in CHCl₃ aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus einer Mischung von Cyclohexan / Ethylacetat heiß umkristallisiert. Der farblose Feststoff wird filtriert, mit kaltem Cyclohexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[78]

Ausbeute: 1.00 g (2.36 mmol, 25 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



423.56 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₇ H ₂₉ N ₅ ber.	76.56	6.90	16.53	
C ₂₇ H ₂₉ N ₅ gef.	76.26	6.95	16.30	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.17 (d, ⁴J_{H,H} = 1.4 Hz, 2H, H¹¹), 7.82 (dd, ³J_{H,H} = 7.8 Hz, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, 1H, H¹⁵), 7.73–7.75 (m, 2H, H¹⁴), 5.84 (td, ³J_{H,H} = 1.6 Hz, ³J_{H,H} = 4.4 Hz, ³J_{H,H} = 4.9 Hz, 2H, H³), 4.91 (s, 2H, H⁸), 4.88 (s, 1H, H⁹), 3.64 (t, ³J_{H,H} = 8.6 Hz, 2H, H⁵), 2.37–2.51 (m, 4H, H⁴), 2.14 (d, ⁴J_{H,H} = 1.8 Hz, 6H, H¹), 1.82 (s, 6H, H⁷).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 152.5 (s, C^{13}), 150.4 (s, C^2), 147.0 (C^6), 140.9 (s, C^{15}), 128.1 (s, C^{12}), 126.6 (s, C^3), 123.6 (s, C^{11}), 120.4 (s, C^{10}), 112.0 (s, C^8), 108.1 (s, C^{14}), 39.4 (s, C^5), 30.0 (s, C^4), 19.8 (s, C^7), 17.2 (s, C^1).

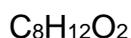
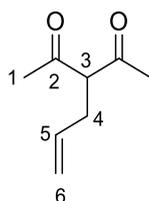
^{15}N -HMBC-NMR (40.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -137.5 (s, N^b), -162.3 (s, N^b).

5.2.13. Synthese von 3-Allylpentan-2,4-dion **13**

Zu einer auf 4 °C abgekühlten Suspension von NaH (5.59 g, 140 mmol, 60 %) in trockenem, entgastem THF (250 mL) wird 2,4-Pentadion (10.0 g, 100 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erliegen der Gasbildung bei 4 °C gerührt, dann auf 68 °C erhitzt. Hierzu wird Allylbromid (16.9 g, 140 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 18 h gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird filtriert, das Lösungsmittel unter verm. Druck entfernt und der Rückstand mit Diethylether versetzt. Die Suspension wird filtriert, das Filtrat unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit und das erhaltene gelbliche Öl im Vakuum destilliert (36 °C, 0.19 mbar).^[103,104]

Ausbeute: 10.2 g (72.5 mmol, 73 %) eines klaren Öls.

Charakterisierung:



140.18 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ ber.	68.55	8.63	-	
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ gef.	68.51	8.61	-	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 5.76–5.90 (m, 1H, H^5), 5.63–5.74 (m, 1H, H^5), 4.94–5.10 (m, 4H, H^6 , H^6), 3.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 1H, H^3), 2.97–2.99 (m, 2H, H^4), 2.58 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 2H, H^4), 2.17 (s, 6H, H^1), 2.09 (s, 6H, $\text{H}^{1'}$, H^8).

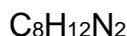
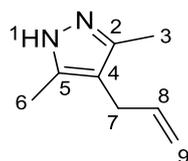
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 203.8 (s, C^2), 191.6 (s, C^2), 135.8 (s, C^5), 134.2 (s, C^5), 119.3 (s, C^6), 117.6 (s, C^6), 107.2 (s, C^3), 68.0 (s, C^2), 32.3 (s, C^4), 31.2 (s, C^4), 29.4 (s, C^1), 23.0 (s, C^8).

5.2.14. Synthese von 4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol **14**

3-Allylpentan-2,4-dion (10.2 g, 72.5 mmol), wird in MeOH (50 mL) gelöst. Bei 4 °C wird $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15.5 g, 290 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur gebracht und unter Rückfluss für 18 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden unter verm. Druck entfernt. Der Rückstand wird in Et_2O (50 mL) aufgenommen, mit gesättigter NaCl-Lösung (3 x 20 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird im Vakuum (130 °C, 9 mbar) destilliert.

Ausbeute: 7.70 g, (56.5 mmol, 78 %) eines klaren Öls.

Charakterisierung:



136.20 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ ber.	70.54	8.88	20.57	
$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2$ gef.	70.93	9.34	17.97	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 11.44 (br. s, 1H, H^1), 5.78–5.88 (m, 1H, H^8), 4.90–4.97 (m, 2H, H^9), 3.10 (dt, $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 2H, H^7), 2.19 (s, 6H, H^3 , H^6).

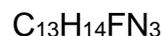
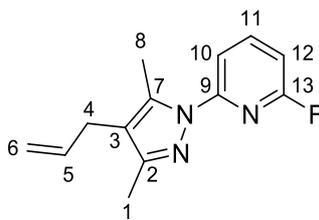
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 142.3 (s, C^2), 136.8 (s, C^8), 130.5 (s, C^5), 114.4 (s, C^9), 112.5 (s, C^4), 27.4 (s, C^7), 10.9 (s, C^3 , C^6).

5.2.15. Synthese von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin **15**

4-Allyl-3,5-dimethyl-1H-pyrazol (2.72 g, 20.0 mmol) wird zu einer Suspension von NaH (1.20 g, 30.0 mmol, 60 %) in trockenem THF (100 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erliegen der Gasbildung unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird 2,6-Difluorpyridin (2.34 g, 20.0 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 18 h gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird filtriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgereinigt (*n*-Hexan / EtOAc, 85 : 15, V/V).^[78]

Ausbeute: 2.41 g (10.4 mmol, 52 %) eines klaren farblosen Öls.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FN}_3$ ber.	67.51	6.10	18.17	
$\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{FN}_3$ gef.	67.67	6.33	18.08	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.81 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H^{11}), 7.73 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.0$ Hz, 1H, H^{10}), 6.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H^{12}), 5.32–5.42 (m, 1H, H^5), 4.47–4.55 (m, 2H, H^6), 2.67 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.4$ Hz, 2H, H^4), 2.10 (s, 3H, H^8), 1.76 (s, 3H, H^1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162.8 (s, C^{13}), 150.3 (s, C^9), 142.7 (d, C^{11}), 138.8 (s, C^7), 136.0 (s, C^5), 117.6 (s, C^3), 115.0 (s, C^6), 111.8 (d, C^{10}), 104.6 (d, C^{12}), 27.5 (s, C^4), 12.9 (s, C^8), 12.2 (s, C^1).

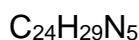
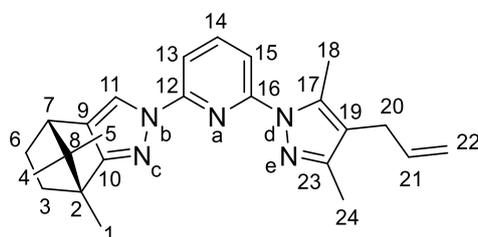
$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -68.55 (s, F).

5.2.16. Synthese von (4*S*,7*R*)-2-(6-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)pyridin-2-yl)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol **16**

Zu einer Lösung von 4-Allyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol (1.35 g, 9.94 mmol) in trockenem, entgastem THF (100 mL) wird Natriumhydrid (325 mg, 13.5 mmol) gegeben. Die Suspension wird bis zum Erliegen der Gasbildung unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird CsF (2.06 g, 13.5 mmol) zugegeben und eine Lösung von 2-(4-Allyl-3,5-dimethyl-1*H*-pyrazol-1-yl)-6-fluorpyridin in trockenem, entgastem THF (50 mL) bei Rückflusstemperatur zugetropft. Die Reaktionsmischung wird für 18 h unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird filtriert, das Filtrat unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus EtOAc / *n*-Hexan heiß umkristallisiert.^[78]

Ausbeute: 2.31 g (5.97 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₄ H ₂₉ N ₅ ber.	74.39	7.54	18.07	
C ₂₄ H ₂₉ N ₅ gef.	74.29	7.71	17.94	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.98 (s, 1H, H¹¹), 7.80 (t, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, H¹⁴), 7.68 (d, ³J_{H,H} = 8.0 Hz, 1H, H¹³), 7.60 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 1H, H¹⁵), 5.82–5.92 (m, 1H, H²¹), 4.96–5.03 (m, 2H, H²²), 3.18 (d, ³J_{H,H} = 5.8 Hz, 2H, H²⁰), 2.83 (d, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, 2H, H⁷), 2.65 (s, 3H, H¹⁸), 2.26 (s, 3H, H²⁴), 2.06–2.18 (m, 1H, H^{6eq}), 1.85–1.96 (m, 1H, H^{3eq}), 1.43 (ddd, ³J_{H,H} = 3.9 Hz (Θ = 60°), ³J_{H,H} = 9.1 Hz (Θ = 0°), ³J_{H,H} = 12 Hz (Θ = 180°), 1H, H^{3ax}), 1.35 (s, 3H, H¹), 1.26 (ddd, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, 9.0 Hz, 12 Hz, 1H, H^{6ax}), 0.99 (s, 3H, H⁵), 0.73 (s, 3H, H⁴).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 170.1 (s, C¹⁰), 151.9 (s, C²³), 150.6 (s, C¹²), 149.6 (s, C¹⁶), 140.7 (s, C¹⁴), 138.2 (s, C¹⁷), 136.2 (s, C²¹), 129.6 (s, C⁹), 118.8 (s, C¹¹), 117.2 (s, C¹⁹), 115.0 (s, C²²), 110.7 (s, C¹⁵), 108.0 (s, C¹³), 60.2 (s, C²), 50.5 (s, C⁸), 47.2 (s, C⁷), 33.8 (s, C³), 27.7 (s, C⁶, C²⁰), 20.8 (s, C⁴), 19.1 (s, C⁵), 13.3 (s, C¹⁸), 12.2 (s, C²⁴), 10.7 (s, C¹).

¹⁵N-HMBC-NMR (40.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -94.1 (s, N^e), -129.2 (s, N^a), -161.2 (s, N^b), -167.5 (s, N^d).

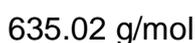
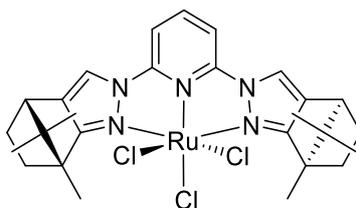
5.3. Synthese der Ruthenium(III)komplexe

5.3.1. Synthese von [(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin)(trichlorido)ruthenium(III)] **17**

2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin (449 mg, 1.05 mmol) und RuCl₃ · xH₂O (262 mg, 1.00 mmol) werden in trockenem und entgastem EtOH (15 mL) suspendiert. Die braune Suspension wird bei 80 °C für fünf Stunden gerührt. Dann wird auf Raumtemperatur abgekühlt, *n*-Hexan (30 mL) zugegeben und bei 4 °C über 16 h belassen. Der erhaltene schwarze Feststoff wird filtriert, mit kaltem EtOH (2 mL) und mit *n*-Hexan (2 x 10 mL) gewaschen, dann bei 70 °C für fünf Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[114]

Ausbeute: 592 mg (0.93 mmol, 93 %) eines schwarzen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₇ H ₃₃ Cl ₃ N ₅ Ru ber.	51.07	5.24	11.03	
C ₂₇ H ₃₃ Cl ₃ N ₅ Ru gef.	51.05	5.29	11.08	

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3078 (m, ν_{sym} . arom. C,H), 2961 (m, ν arom. C,H), 2870 (m, ν aliph. C,H), 1612 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1575 (s, ν_{asym} . arom. C=C), 1507 (s), 1474 (s, ν arom. C=N), 1365 (s, δ aliph. C,H), 1287 (s, δ aliph. C,H), 1226 (s), 1198 (m), 1165 (s, δ_{sym} . aliph. C,H), 1087 (m), 1064 (w), 1011 (w), 923 (s, δ C,H), 901 (s), 818 (s), 784 (s).

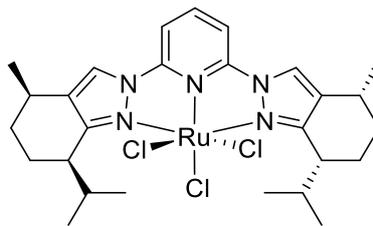
ESI m/z (%) = 599 (93) [C₂₇H₃₃Cl₂N₅Ru]⁺, 619 (18) [C₂₆H₃₀Cl₃N₅Ru]⁺.

5.3.2. Synthese von [(2,6-Bis((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin)(trichlorido)ruthenium(III)] **18**

RuCl₃ · xH₂O (131 mg, 0.50 mmol) und **9** (227 mg, 0.53 mmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (15 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird bei 80 °C Ölbadtemperatur für fünf Stunden gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL eingeeengt, die braune Suspension auf Raumtemperatur abgekühlt, *n*-Hexan (30 mL) zugegeben und für 16 h bei 4 °C belassen. Der ausgefallene schwarze Feststoff wird filtriert, mit kaltem EtOH (5 mL) und *n*-Hexan (2 x 10 mL) gewaschen und bei 80 °C für zehn Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[114]

Ausbeute: 264 mg (0.41 mmol, 83 %) eines schwarzen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₇ H ₃₇ Cl ₃ N ₅ Ru ber.	50.75	5.84	10.96	
C ₂₇ H ₃₇ Cl ₃ N ₅ Ru gef.	50.25	5.75	10.93	

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3076 (w, ν_{sym} . arom. C,H), 2953 (m, ν arom. C,H), 2869 (m, ν aliph. C,H), 1607 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1568 (m, ν_{asym} . arom. C=C), 1479 (s, ν arom. C=N), 1365 (m, δ aliph. C,H), 1343 (m), 1313 (m, δ aliph. C,H), 1200 (m), 1161 (m, δ_{sym} . aliph. C,H), 1084 (w), 1042 (w), 972 (m, δ C,H), 951 (m, δ C,H), 877 (w), 800 (m), 787 (s), 695 (m).

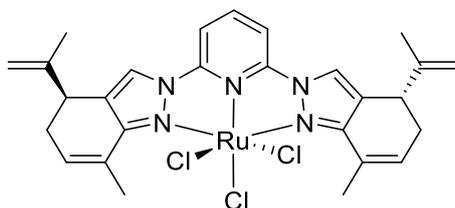
ESI m/z (%) = 603 (6) [C₂₇H₃₇Cl₂N₅Ru]⁺.

5.3.3. Synthese von [(2,6-Bis((S)-7-methyl-4-(propen-2-yl)-2H-pyrazol-2-yl)pyridin) (trichlorido)ruthenium(III)] **19**

RuCl₃ · xH₂O (157 mg, 600 μmol) und **12** (267 mg, 630 μmol) werden in trockenem entgastem EtOH (10 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittelvolumen wird auf ca. 2 mL eingengt und mit Et₂O (40 mL) ein schwarzer Feststoff ausgefällt. Dieser wird filtriert, mit Et₂O (3 x 30 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[114]

Ausbeute: 378 mg (599 μmol, 99 %) eines schwarzen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₇ H ₂₉ Cl ₃ N ₅ Ru ber.	51.40	4.63	11.10	
C ₂₇ H ₂₉ Cl ₃ N ₅ Ru gef.	51.50	4.93	10.71	

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3085 (w, ν_{sym} . arom. C,H), 2962 (m, ν arom. C,H), 2926 (m), 2870 (w), 1608 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1571 (s, ν_{asym} . arom. C=C), 1504 (s), 1472 (s, ν arom. C=N), 1387 (m, δ aliph. C,H), 1289 (s, δ aliph. C,H), 1208 (m), 1172 (s, δ_{sym} . aliph. C,H), 1117 (m), 1005 (m), 932 (s, δ C,H), 907 (m), 830 (m), 786 (s).

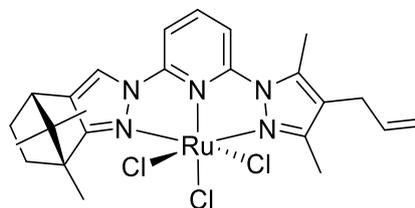
ESI-MS: m/z (%) = 474 (38) [C₁₆H₁₈Cl₃N₃ORu]⁺, 497.16 (34) [C₁₆H₁₈Cl₃N₃ORuNa]⁺.

5.3.4. Synthese von $[(4S,7R)-2-(6-(4\text{-Allyl-3,5-dimethyl-1}H\text{-pyrazol-1-yl)pyridin-2-yl)-7,8,8\text{-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2}H\text{-4,7-methanoindazol})(\text{trichlorido})\text{ruthenium(III)}]$ **20**

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (262 mg, 1.00 mmol) und **16** (407 mg, 1.05 mmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird für 16 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittelvolumen wird auf ca. 2 mL eingeeengt und mit Et_2O (40 mL) ein dunkelgrüner Feststoff ausgefällt. Dieser wird filtriert, mit Et_2O (3 x 30 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuumgetrocknet.^[114]

Ausbeute: 509 mg (85.6 mmol, 86 %) eines dunkelgrünen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Ru}$ ber.	48.45	4.91	11.77	
$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_3\text{N}_5\text{Ru}$ gef.	48.30	4.86	11.74	

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3087 (w, ν_{sym} . arom. C,H), 2962 (w, ν arom. C,H), 2928 (w), 2871 (w), 1607 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1572 (s, ν_{asym} . arom. C=C), 1506 (s), 1473 (s, ν arom. C=N), 1453 (m), 1388 (m, δ aliph. C,H), 1337 (m), 1321 (m), 1289 (s, δ aliph. C,H), 1208 (m), 1173 (s, δ_{sym} . aliph. C,H), 1118 (m), 1089 (m), 1031 (m), 1006 (m), 933 (s, δ C,H), 707 (s), 826 (m), 786 (s), 727 (w), 712 (w), 688 (w).

ESI-MS: m/z (%) = 559 (30) [$\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{Ru}$]⁺.

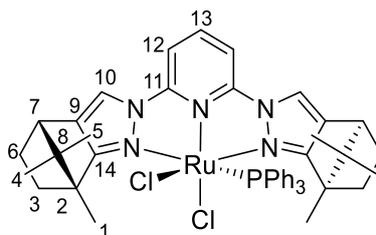
5.4. Synthese der Ruthenium(II)komplexe

5.4.1. Synthese von [(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin)(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II)] **21**

Zu einer Suspension von Tris(triphenylphosphan)rutheniumdichlorid (344 mg, 359 μmol) in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) wird **3** (169 mg, 359 μmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für 48 h gerührt. Das Volumen wird unter verm. Druck auf etwa 5 mL eingengt und mit Et₂O (30 mL) versetzt. Der dunkelgrüne Feststoff wird abfiltriert. Das orangefarbene Filtrat wird unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit. Der orangefarbene Rückstand wird mit Et₂O (2 x 30 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[73]

Ausbeute: 131 mg (152 μmol , 42 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

Charakterisierung:



861.86 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$ ber.	62.71	5.61	8.13	
$\text{C}_{45}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$ gef.	62.56	5.55	7.93	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 7.65 (s, 1H, H¹⁰), 7.52 (s, 1H, H^{10'}), 7.47 (t, ³J_{H,H} = 8.4 Hz, 6H, H^{Ph}), 7.17 (t, ³J_{H,H} = 6.7 Hz, 3H, H^{Ph}), 7.08 (td, ³J_{H,H} = 2.0 Hz, 7.3 Hz, 6H, H^{Ph}), 6.88–6.92 (m, 1H, H¹³), 6.69 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, H¹²), 6.50 (d, ³J_{H,H} = 8.2 Hz, 1H, H^{12'}), 2.69 (d, ³J_{H,H} = 3.8 Hz, $\Theta = 90^\circ$, 2H, H⁷), 2.01–2.13 (m, 2H, H⁶), 1.98 (s, 3H, H¹), 1.93 (s, 3H, H^{1'}), 1.76–1.87 (m, 3H, H³), 1.24–1.39 (m, 2H, H³), 1.05–1.15 (m, 2H, H⁶), 0.93 (d, ³J_{H,H} = 5.9 Hz, 6H, H⁴), 0.70 (s, 3H, H⁵), 0.54 (s, 3H, H^{5'}).

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 48.5 (s, PPh_3).

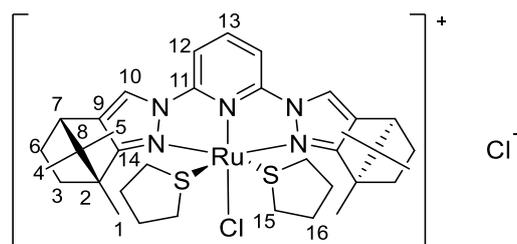
ESI-MS: m/z (%) = 395 (100), $[\text{C}_{45}\text{H}_{47}\text{N}_5\text{PRu}]^{2+}$, 826 (25) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 854 (34) $[\text{M}-\text{Cl} + \text{MeCN}]^+$.

5.4.2. Synthese von [(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin)chlorido(ditetrahydrothiophen)ruthenium(II)]chlorid **22**

17 (127 mg, 200 μmol) und Tetrahydrothiophen (89.1 mg, 1.00 mmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) vorgelegt und unter Rückfluss für 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Triethylamin (243 mg, 2.40 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für fünf Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der orangefarbene Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen, mit H_2O (3 x 20 mL) gewaschen und mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Volumen wird auf etwa 3 mL eingengt, bevor vorsichtig mit Et_2O (15 mL) überschichtet wird. Die Lösung wird zur Kristallisation bei 4 °C über Nacht belassen. Der orangefarbene Feststoff wird filtriert, mit Et_2O (3 x 15 mL) gewaschen und bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[114]

Ausbeute: 118 mg (152 μmol , 76 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

Charakterisierung:



687.74 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}_2$ ber.	54.18	6.37	9.03	8.27	
$\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}_2$ gef.	53.12	7.06	8.77	7.38	
$\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$	52.95	6.47	8.82	8.08	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.12 (s, 2H, H^{10}), 8.55 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, H^{12}), 8.09 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, H^{13}), 2.96 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 3.9$ Hz, 2H, H^7), 2.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 8H, H^{15}), 2.08–2.18 (m, 2H, $\text{H}^{6\text{eq}}$), 1.86–2.01 (m, 2H, $\text{H}^{3\text{eq}}$), 1.65 (s, 6H, H^1), 1.56 (br. s, 8H, H^{16}), 0.95 (s, 6H, H^4), 0.65 (s, 6H, H^5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 174.8 (s, C^{14}), 151.0 (s, C^{11}), 138.7 (s, C^9), 134.9 (s, C^{13}), 124.7 (s, C^{10}), 105.8 (s, C^{12}), 60.5 (s, C^2), 54.0 (s, C^8), 46.7 (s, C^7), 34.6 (s, C^{15}), 34.0 (s, C^3), 29.8 (C^{16}), 27.0 (s, C^6), 20.9 (s, C^5), 19.0 (s, C^4), 13.4 (s, C^1).

$^{15}\text{N-NMR}$ (40.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -155.5 (s, N^b), -165.6 (s, N^c), -175.0 (s, N^a).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3021 (w, $\nu_{\text{sym. arom. C,H}}$), 2961 (m, ν arom. C,H), 2921 (w), 2867 (w), 1608 (m, $\nu_{\text{sym. arom. C=C}}$), 1567 (m, $\nu_{\text{asym. arom. C=C}}$), 1494 (s ν arom. C=N), 1439 (m), 1386 (m δ aliph. C,H), 1370 (s), 1294 (m δ aliph. C,H), 1270 (m), 1229 (m), 1201 (m), 1173 (m $\delta_{\text{sym. aliph. C,H}}$), 1146 (m), 1038 (w), 1013 (w), 958 (w), 916 (m δ C,H), 894 (s), 876 (m), 791 (s), 730 (m).

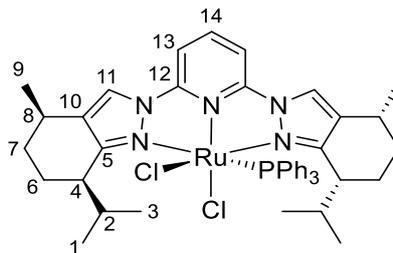
ESI-MS: m/z (%) = 740 (100) [$\text{C}_{35}\text{H}_{49}\text{ClN}_5\text{RuS}_2$] $^+$, 652.15 (12) [$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{ClN}_5\text{RuS}$] $^+$.

5.4.3. Synthese von [2,6-Bis-((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin)(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II)] **23**

18 (63.9 mg, 100 μmol), PPh_3 (26.2 mg, 100 μmol) und NEt_3 (10.3 mg, 100 μmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird bei 70 °C Ölbadtemperatur für drei Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt. Der dunkelrote Rückstand wird in trockenem, entgastem DCM (5 mL) aufgenommen, filtriert und in kaltem *n*-Hexan (30 mL) gefällt. Der orangefarbene Feststoff wird filtriert, mit *n*-Hexan (2 x 10 mL) und H_2O (2 x 5 mL) gewaschen, durch Zentrifugation abgetrennt und bei 60 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 73.0 mg, eines orangefarbenen Feststoffs.

Charakterisierung:



865.89 g/mol

$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 44.2 (s, PPh_3).

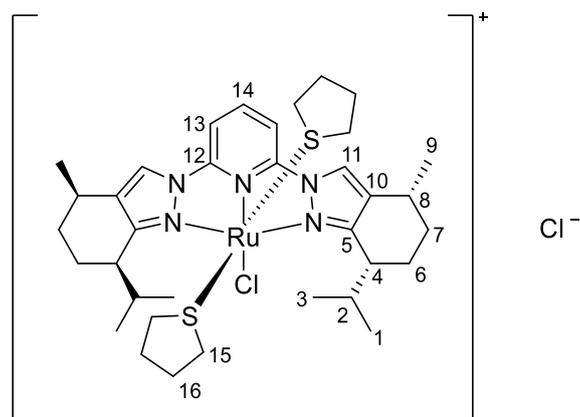
ESI-MS: m/z (%) = 830 (100) [$\text{C}_{45}\text{H}_{53}\text{ClN}_5\text{PRu}$] $^+$.

5.4.4. Synthese von [(2,6-Bis-((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin)(chlorido)(ditetrahydrothiophen)ruthenium(II)]chlorid **24**

18 (128 mg, 200 μ mol) und Tetrahydrothiophen (89.1 mg, 1.00 mmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) vorgelegt und unter Rückfluss für 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Triethylamin (243 mg, 2.40 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für fünf Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der dunkelrote Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen, mit H₂O (3 x 20 mL) gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Volumen wird auf etwa 3 mL eingeeengt, bevor vorsichtig mit Et₂O (15 mL) überschichtet wird. Die Lösung wird zur Kristallisation bei 4 °C über Nacht belassen. Der dunkelrote Feststoff wird filtriert, mit Et₂O (3 x 15 mL) gewaschen und bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 80.0 mg (103 μ mol, 51 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Charakterisierung:



779.95 g/mol

Elementaranalyse:

		C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}_2$	ber.	53.90	6.85	8.98	8.22	
$\text{C}_{35}\text{H}_{53}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}_2$	gef.	53.60	6.99	8.86	8.22	

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 9.55 (s, 2H, H^{11}), 7.78 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 2H, H^{13}), 8.21 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8.2$ Hz, 1H, H^{14}), 3.30–3.35 (m, 2H, H^{15}), 2.68–2.76 (m, 4H, H^4 , H^8), 2.10 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 2.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 13$ Hz, 2H, H^2), 1.73–1.81 (m, 4H, H^6 , H^7), 1.46–1.56 (m, 5H, H^6 , H^7), 1.38 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, H^9), 1.27–1.46 (m, H^{16}), 1.14 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 6H, H^3), 0.64 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 6H, H^1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151.0 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 162.3 (s, C^{12}), 151.2 (s, C^5), 138.8 (s, C^{14}), 130.4 (s, C^{10}), 129.4 (s, C^{11}), 107.4 (s, C^{13}), 36.2 (s, C^{15}), 33.5 (s, C^2), 32.3 (s, C^4), 29.6 (s, C^{16}), 29.1 (s, C^6), 27.6 (s, C^8), 21.8 (s, C^7), 21.3 (s, C^9), 20.9 (s, C^3), 19.4 (s, C^1).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2950 (m, ν arom. C,H), 2865 (m), 1605 (m, $\nu_{\text{sym.}}$ arom. C=C), 1557 (m $\nu_{\text{asym.}}$ arom. C=C), 1484 (s ν arom. C=N), 1440 (m), 1411 (m), 1380 (s δ aliph. C,H), 1347 (m), 1307 (m), 1303 (m), 1261 (m δ aliph. C,H), 1248 (m), 1197 (m $\delta_{\text{sym.}}$ aliph. C,H), 1045 (m), 1167 (m), 1018 (m), 966 (m), 946 (m δ C,H), 875 (m), 797 (m), 721 (m), 671 (m).

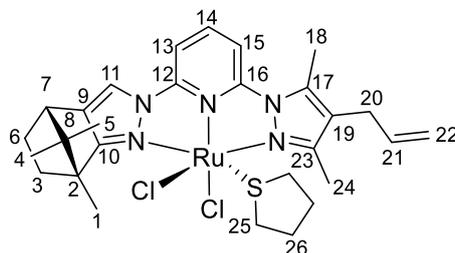
ESI-MS: m/z (%) = 744 (100) $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 656.18 (16) $[\text{C}_{31}\text{H}_{45}\text{ClRuS}]$.

5.4.5. Synthese von $[(4S,7R)\text{-}2\text{-}(6\text{-}(4\text{-Allyl}\text{-}3,5\text{-dimethyl}\text{-}1H\text{-pyrazol}\text{-}1\text{-yl})\text{pyridin}\text{-}2\text{-yl})\text{-}7,8,8\text{-trimethyl}\text{-}4,5,6,7\text{-tetrahydro}\text{-}2H\text{-}4,7\text{-methanoindazol})](\text{dichlorido})(\text{tetrahydrothiophen})\text{ruthenium(II)}]$ **25**

20 (238 mg, 400 μmol) und Tetrahydrothiophen (178 mg, 2.00 mmol) werden in trockenem, entgastem EtOH (10 mL) vorgelegt und unter Rückfluss für 15 Minuten gerührt. Hierzu wird Triethylamin (486 mg, 4.80 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für fünf Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der dunkelrote Rückstand wird in DCM (20 mL) aufgenommen, mit H₂O (3 x 20 mL) gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Das Volumen wird auf etwa 3 mL eingengt, bevor vorsichtig mit Et₂O (15 mL) überschichtet wird. Die Lösung wird zur Kristallisation bei 4 °C über Nacht belassen. Der dunkelrote Feststoff wird filtriert, mit Et₂O (3 x 15 mL) gewaschen und bei 50 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[114]

Ausbeute: 110 mg (170 μmol , 42 %) eines orangeroten Feststoffs.

Charakterisierung:



647.68 g/mol

Elementaranalyse:

		C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}$	ber.	51.93	5.76	10.81	4.95	
$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{RuS}$	gef.	51.68	5.84	10.72	4.99	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 9.58 (br. s, 1H, H¹¹), 9.24 (br. s, 1H, H¹⁴), 8.24 (br. s, 1H, H¹³), 8.03 (br. s, 1H, H¹⁵), 5.85 (m, 1H, H²¹), 4.75–5.05 (m, 1H, H²²), 3.25 (d, ³J_{H,H} = 5.5 Hz, 2H, H²⁰), 2.90–3.14 (m, 4H, H⁷, H¹⁸), 2.80 (d, ³J_{H,H} = 6.5 Hz, 3H, H²⁴), 2.22–2.47 (m, 7H, H²⁵), 2.04–2.22 (m, 1H, H⁶), 1.92–2.07 (m, 2H, H³), 1.53–1.75

(m, 7H, H¹, H²⁶), 1.32–1.43 (m, 1H, H³), 1.18–1.32 (m, 1H, H⁶), 0.98 (s, 3H, H⁵), 0.68 (s, 3H, H⁴).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 174.5 (s, C¹⁰), 157.9 (s, C²³), 152.3 (s, C¹²), 151.3 (s, C¹⁶), 141.5 (s, C¹⁴), 138.9 (s, C¹⁷), 134.7 (s, C¹⁹), 134.2 (s, C²¹), 126.5 (s, C⁹), 121.0 (s, C¹¹), 116.0 (s, C²²), 108.7 (s, C¹⁵), 106.0 (s, C¹³), 60.5 (s, C²), 53.8 (s, C⁸), 46.8 (s, C⁷), 35.0 (s, C²⁵), 34.2 (s, C³), 29.8 (s, C²⁶), 27.2 (s, C²⁰), 26.9 (s, C⁶), 20.9 (s, C⁴), 18.9, (s, C⁵), 13.2 (s, C¹⁸), 12.2 (s, C²⁴).

ESI-MS: m/z (%) = 612 (76) [C₂₈H₃₇CIN₅RuS]⁺, 700 (100) [C₃₂H₄₅CIN₅RuS₂]⁺,
524 (24) [C₂₄H₂₉CIN₅Ru].

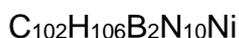
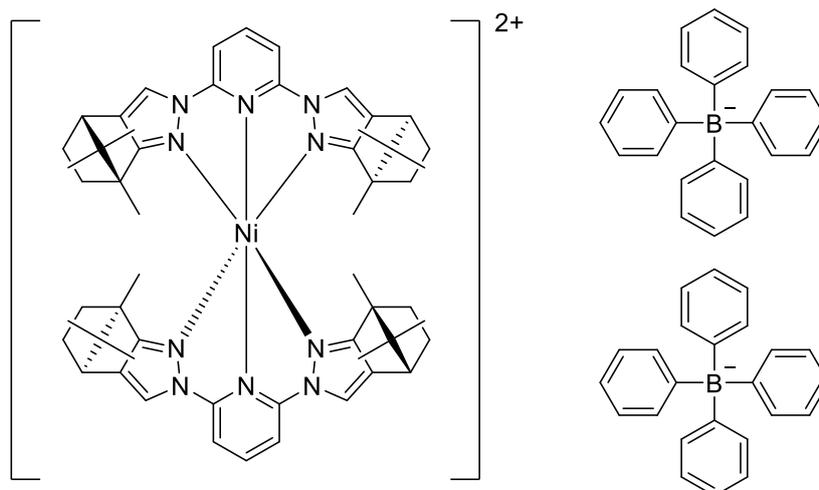
5.5. Synthese weiterer Verbindungen

5.5.1. Synthese von [(Bis(2,6-bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin))nickel(II)]bis(tetraphenylborat) **26**

NiCl₂ · 6H₂O (35.7 mg, 150 μmol) und **3** (128 mg, 300 μmol) werden in MeOH (8 mL) suspendiert. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für drei Stunden gerührt. Zur auf 5 °C abgekühlten Lösung wird NaBPh₄ (103 mg, 300 μmol) zugegeben. Die entstandene Suspension wird unter Rückfluss für eine Stunde gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird filtriert. Der Feststoff mit MeOH (3 x 10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet. Der blaue Feststoff wird in MeNO₂ (2 mL) unter Erwärmen gelöst und über Nacht zur Kristallisation bei 4 °C belassen. Die blasslilafarbenen Kristalle werden filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 98.0 mg (63.1 μmol, 42 %) eines blasslilafarbenen kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung:



1532.35 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₀₂ H ₁₀₆ B ₂ N ₁₀ Ni ber.	78.92	6.88	9.02	
C ₁₀₂ H ₁₀₆ B ₂ N ₁₀ Ni gef.	78.64	6.91	8.95	

Auf Grund des paramagnetischen Charakters wurden keine NMR-Spektren aufgenommen.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3056 (w, ν_{sym} . arom. C,H), 2964 (w, ν arom. C,H), 2871 (w, aliph. C,H), 1620 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1578 (s, ν_{asym} . arom. C=C), 1509 (s), 1473 (s, ν C=N), 1454 (s), 1392 (s, δ aliph. C,H), 1287 (m, δ aliph. C,H), 1217 (m), 1162 (m, δ_{sym} aliph. C,H), 1089 (w), 1032 (w), 1003 (w), 956 (w), 938 (s, δ C,H), 844 (w, ν C,B), 823 (w, ν C,B), 788 (m), 730 (s), 700 (s).

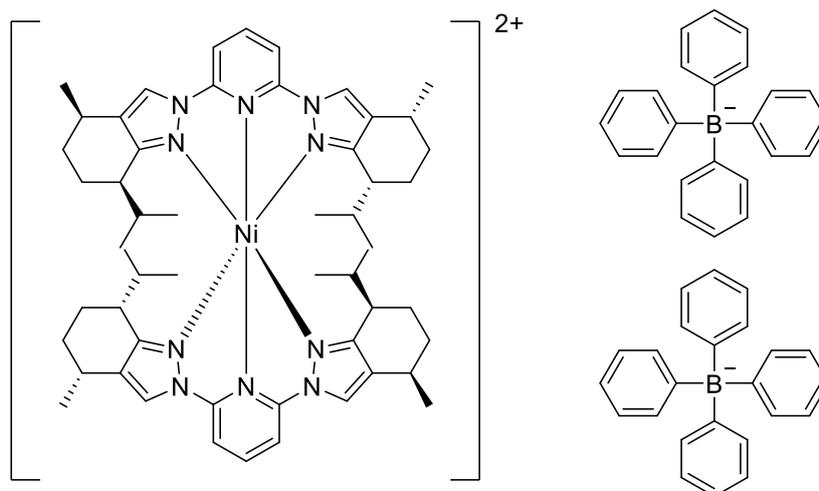
ESI-MS: m/z (%) = 456 (100) [$\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_{10}\text{Ni}$] $^{2+}$, 319 (100) [BPh_4] $^-$.

5.5.2. Synthese von [(Bis(2,6-bis((4*R*, 7*R*)-7-isopropyl-4-methyl-4,5,6-tetrahydro-2*H*-indazol-2-yl)pyridin))nickel(II)]bis(tetraphenylborat) **27**

NiCl₂ · 6H₂O (23.8 mg, 100 μmol) und **9** (86.3 mg, 200 μmol) werden in MeOH (8 mL) suspendiert. Die Suspension wird für drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird auf zur auf 5 °C abgekühlten Lösung NaBPh₄ (68.4 mg, 200 μmol) zugegeben. Die Suspension wird eine Stunde unter Rückfluss gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Suspension wird filtriert, der Feststoff mit MeOH (3 x 10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet. Der blassblaue Feststoff wird in MeCN (8 mL) unter Erwärmen gelöst. Die blaue Lösung wird über Nacht zur Kristallisation bei 4 °C belassen. Die dunkelblauen Kristalle werden filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 109 mg (69.9 μmol, 70 %) eines dunkelblauen kristallinen Feststoffs.

Charakterisierung:



1560.41 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₁₀₂ H ₁₁₄ B ₂ N ₁₀ Ni ber.	78.51	7.36	8.98	
C ₁₀₂ H ₁₁₄ B ₂ N ₁₀ Ni gef	78.41	7.37	8.90	

Auf Grund des paramagnetischen Charakters des Metallkomplexes wurden keine NMR-Spektren aufgenommen.

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3055 (w, ν_{sym} . arom. C,H), 2961 (w, ν arom. C,H), 2861 (w, aliph. C,H), 1618 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1565 (m, ν_{asym} . arom. C=C), 1483 (s, ν C=N), 1373 (s, δ aliph. C,H), 1310 (m), 1257 (w, δ aliph. C,H), 1024 (w), 1166 (m, δ_{sym} aliph. C,H), 1137(w), 1031(w), 983 (s, δ C,H), 790 (w), 731 (s). 704 (s).

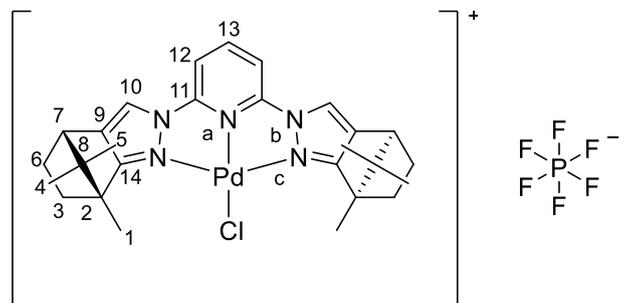
ESI-MS: m/z (%) = 460 (100) [$\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Ni}$] $^{2+}$.

5.5.3. Synthese von [(2,6-Bis((4*S*,7*R*)-7,8,8-trimethyl-4,5,6,7-tetrahydro-2*H*-4,7-methanoindazol-2-yl)pyridin)(chlorido)palladium(II)](hexafluorophosphat) **28**

Zu einer Lösung von $[\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2]$ (38.9 mg, 150 μmol) in einer Mischung aus CHCl_3 (4 mL) / EtOH (6 mL) werden KPF_6 (27.6 mg, 150 μmol) und **3** (64.1 mg, 150 μmol) gegeben. Die Suspension wird bei Raumtemperatur für zwei Stunden gerührt. Der Feststoff wird filtriert, das Filtrat unter verm. Druck vom Lösungsmittel befreit und der gelbe Rückstand mit Et_2O (2 x 10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das gelbe Rohprodukt wird in Aceton (4 mL) aufgenommen, vorsichtig mit Et_2O (12 mL) überschichtet und bei 4 °C über drei Tage kristallisiert. Der gelbe kristalline Feststoff wird filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 58.0 mg, (81.2 μmol , 54 %) eines dunkelgelben Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
C ₂₇ H ₃₃ ClF ₆ N ₅ PPd ber.	45.39	4.66	9.80	
C ₂₇ H ₃₃ ClF ₆ N ₅ PPd gef.	45.78	4.97	8.83	
C ₂₇ H ₃₃ ClF ₆ N ₅ PPd · 1eq C ₃ H ₆ O	46.65	5.09	9.07	

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 8.25 (t, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 1H, H¹), 8.15 (s, 2H, H¹⁰), 7.67 (d, ³J_{H,H} = 8.3 Hz, 2H, H¹²), 3.00 (d, ³J_{H,H} = 3.9 Hz, 2H, H⁷), 2.17 (s, 6H, Aceton), 1.93–2.04 (m, 2H, H^{6eq}), 1.60 (s, 6H, H¹), 1.54 (ddd, ³J_{H,H} = 4.1 Hz, ³J_{H,H} = 9.0 Hz, ³J_{H,H} = 13 Hz, 2H, H³), 1.31 (ddd, ³J_{H,H} = 4.0 Hz, ³J_{H,H} = 9.1 Hz, ³J_{H,H} = 12 Hz, 2H, H^{6ax}), 1.00 (s, 6H, H⁵), 0.74 (s, 6H, H⁴).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 176.2 (s, C¹⁴), 146.4 (s, C¹¹), 146.0 (s, C¹³), 135.1 (s, C⁹), 122.8 (s, C¹⁰), 105.6 (s, C¹²), 61.1 (s, C²), 55.9 (s, C⁸), 46.8 (s, C⁷), 33.2 (s, C³), 26.8 (s, C⁶), 20.8 (s, C⁵), 19.0 (s, C⁴), 13.9 (s, C¹).

¹⁵N-NMR (40.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -153.7 (s N^c), -172.4 (s, N^b), -202.9 (s, N^a).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2961 (w, ν_{sym} . arom. C-H), 2931 (w), 2874 (w, ν , aliph. C-H), 1699 (m), 1620 (m, ν_{sym} . arom. C=C), 1583 (m, ν_{asym} . arom. C=C), 1508 (s), 1456 (m), 1388 (m, δ aliph. C-H), 1374 (m), 1305 (m), 1224 (m), 1160 (m, δ_{sym} . aliph. C-H), 1089 (w), 1011 (w), 942 (s), 910 (w), 833 (s), 808 (s), 774 (s).

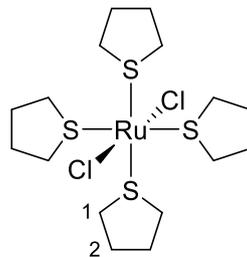
ESI-MS: m/z (%) = 568 (34) [C₂₇H₃₃ClN₅Pd]⁺.

5.5.4. Synthese von Tetrakis(tetrahydrothiophen)rutheniumdichlorid **29**

$\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (523 mg, 2.00 mmol) wird in trockenem, entgastem EtOH (30 mL) suspendiert. Hierzu wird Tetrahydrothiophen (1.78 g, 20.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird zunächst für 15 Minuten unter Rückfluss gerührt. Anschließend werden ihr Formaldehyd (1.95, 24.0 mmol, 37 %) und NEt_3 (1.01 g, 10.0 mmol) zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss über Nacht gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte orangefarbene Suspension wird filtriert, der Feststoff mit EtOH (3 x 50 mL) und Et_2O (50 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[109]

Ausbeute: 786 mg (1.50 mmol, 75 %) eines orangefarbenen Feststoffs.

Charakterisierung:



524.67 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	S	[%]
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{RuS}_4$ ber.	36.63	6.15	-	24.45	
$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{RuS}_4$ gef.	36.52	6.17	-	24.22	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 3.03 (s, 16H, H^1), 2.07 (s, 16H, H^2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 35.1 (s, C^1), 30.6 (s, C^2).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3085 (w, ν_{sym} . aliph. C,H), 2961 (w, ν_{asym} . aliph. C,H), 1613 (w), 1570 (w), 1471 (m, δ_{asym} . aliph. C,H), 1368 (w, δ_{asym} . aliph. C,H), 1288 (m, δ_{asym} . aliph. C,H), 1211 (w, δ_{asym} . aliph. C,H), 1170 (w δ_{asym} . aliph. C,H), 933 (m, δ_{sym} . aliph. C,H), 904 (w), 785 (m, ν C,S).

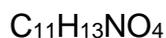
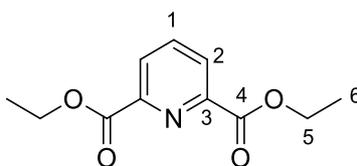
5.6. Synthese dikationischer Ruthenium(II)komplexe

5.6.1. Synthese von 2,6-Pyridindicarbonsäurediethylester **30**

2,6-Pyridindicarbonsäure wird in einer Mischung aus Ethanol (400 mL) und Toluol (240 mL) vorgelegt. Nach Zugabe katalytischer Menge an konz. H_2SO_4 (1.7 mL) wird die Reaktionsmischung unter Wasserabscheidung für 46 h unter Rückfluss gerührt. Dann wird die Lösung auf ein Volumen von etwa 100 mL eingeeengt, Na_2CO_3 -Lösung (1 M, 200 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wird mit Diethylether (3 x 100 mL) extrahiert und die vereinigten org. Phasen über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck bis auf 75 mL eingeeengt und kristallisiert. Der farblose Feststoff wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[73,84]

Ausbeute: 53.7 g (241 mmol, 76 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ ber.	59.19	5.87	6.27	
$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ gef.	59.04	5.77	6.12	

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 8.22 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, H^2), 7.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H^1), 4.42 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 4H, H^5), 1.39 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz, 6H, H^6).

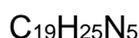
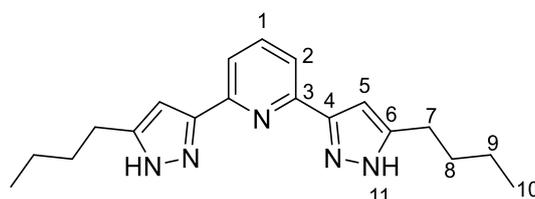
$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 164.4 (s, C^4), 148.6 (s, C^3), 138.3 (s, C^1), 127.8 (s, C^2), 62.3 (s, C^5), 14.2 (s, C^6).

5.6.2. Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin **31**

2,6-Pyridindicarbonsäurediethylester (13.3 g, 40.0 mmol) wird in EtOH (200 mL) gelöst. Hierzu wird $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (4.81 g, 120 mmol, 80 %) gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Rückfluss für vier Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt, der Rückstand aus EtOAc umkristallisiert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[73,84]

Ausbeute: 8.50 g (26.3 mmol, 66 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



323.44 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$ ber.	70.56	7.79	21.65	
$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$ gef.	70.51	7.78	21.60	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.74 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, 1 H¹), 7.54 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 2H, H²), 6.63 (s, 2H, H⁵), 2.70 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 4H, H⁷), 1.68 (qi, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 4H, H⁸), 1.40 (sx, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, H⁹), 0.94 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 6H, H¹⁰).

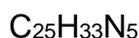
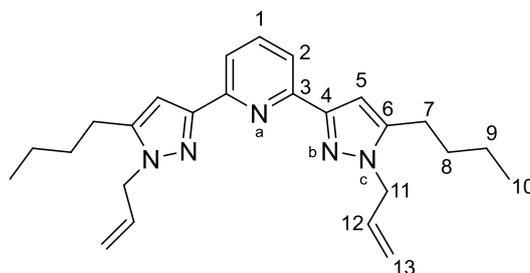
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 153.5 (br. s, C³), 147.9 (br. s, C¹), 142.6 (br. s, C⁴), 137.0 (s, C⁶), 117.7 (s, C²), 101.4 (s, C⁵), 31.6 (s, C⁸), 27.4 (s, C⁷), 22.5 (s, C⁹), 13.8 (s, C¹⁰).

5.6.3. Synthese von 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin **32**

Natriumhydrid (457 mg, 11.4 mmol, 60 %) wird in trockenem, entgastem THF (150 mL) suspendiert. Hierzu wird 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (1.48 g, 4.57 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird bis zum Erliegen der Gasbildung bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird Allylbromid (1.38 g, 11.4 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 16 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck destillativ entfernt und der gelbe Rückstand mit Chloroform (3 x 30 mL) extrahiert. Die Mutterlauge wird unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und der blassgelbe Rückstand aus EtOAc / *n*-Pentan umkristallisiert.^[73,84]

Ausbeute: 1.78 g (4.41 mmol, 97 %) eines farblosen Feststoffs.

Charakterisierung:



403.27 g/mol

Elementaranalyse:

	C	H	N	[%]
$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_5$ ber.	74.40	8.24	17.35	
$\text{C}_{25}\text{H}_{33}\text{N}_5$ gef.	74.23	8.20	17.17	

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.87 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.7$ Hz, 2H, H²), 7.72 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz, 1H, H¹), 6.88 (s, 2H, H⁵), 5.92–6.05 (m, 2H, H¹²), 5.19 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 11$ Hz, 2H, H¹³), 5.01 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 12$ Hz, 2H, H¹³), 4.74–4.79 (m, 4H, H¹¹), 2.56–2.66 (m, 4H, H⁷), 1.71 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 15.6$ Hz, 4H, H⁸), 1.44 (sx, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, 4H, H⁹), 0.96 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 6H, H¹⁰).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 151.8 (s, C^3), 150.7 (s, C^4), 144.9 (s, C^6), 137.4 (s, C^1), 133.4 (s, C^{12}), 118.6 (s, C^2), 117.1 (s, C^{13}), 103.8 (s, C^5), 52.1 (s, C^{11}), 30.7 (s, C^8), 25.4 (s, C^7), 22.6 (s, C^9), 14.0 (s, C^{10}).

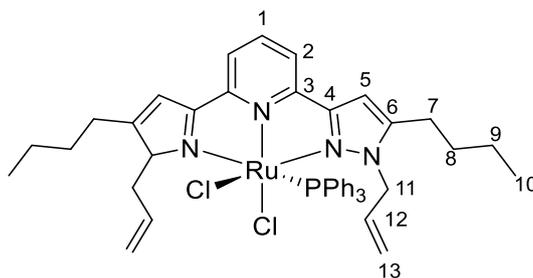
^{15}N -NMR (40.6 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = -82.5 (s, N^b), -91.9 (s, N^a), -173.2 (s, N^c).

5.6.4. Synthese von (2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin(dichlorido)-(triphenylphosphan)ruthenium(II) **33**

2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (240 mg, 595 μmol) und $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ (571 mg, 595 μmol) werden in trockenem, entgastem Dichlormethan (5 mL) gelöst. Die Reaktionsmischung wird für drei Runden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird mit Et_2O (50 mL) gefällt. Der rote kristalline Feststoff wird mit Et_2O (2 x 10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[73,84]

Ausbeute: 363 mg (433 μmol , 73 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Charakterisierung:



837.84 g/mol

Elementaranalyse:

		C	H	N	[%]
$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$	ber.	61.64	5.77	8.46	
$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{PRu}$	gef.	61.39	5.88	8.09	

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.32 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 1H, H^1), 7.19 - 7.23 (m, 3H, H^{Ph}), 7.12 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8$ Hz, 2H, H^2), 7.05 - 7.08 (m, 12H, H^{Ph}), 6.46 (s, 2H, H^5), 6.16–6.26 (m, 4H, H^{11} , H^{12}), 5.13 (m, 4H, H^{13}), 4.18 - 4.24 (m, 2H, H^{11}), 2.53-2.58 (m,

4H, H⁷), 1.57 (qi, ³J_{H,H} = 8 Hz, 4H, H⁸), 1.30–1.40 (sx, ³J_{H,H} = 8 Hz, 4H, H⁹), 0.93 (t, ³J_{H,H} = 8 Hz, 6H, H¹⁰).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 156.1 (C³), 151.6 (C⁴), 148.0 (C⁶), 134.2 (d, J_{C,P} = 41 Hz, C^{Ph}), 134.0 (C¹²), 133.3 (d, J_{C,P} = 9.4 Hz, C^{Ph}), 132.0 (C¹), 128.8 (br. s, C^{Ph}), 127.5 (d, J_{C,P} = 9.1 Hz, C^{Ph}), 117.6 (C²), 116.6 (C¹³), 104.0 (C⁵), 53.8 (C¹¹), 30.1 (s, C⁸), 25.7 (s, C⁷), 22.3 (s, C⁹), 13.9 (s, C¹⁰).

³¹P{H}-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 42.8 (PPh₃).

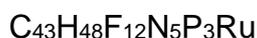
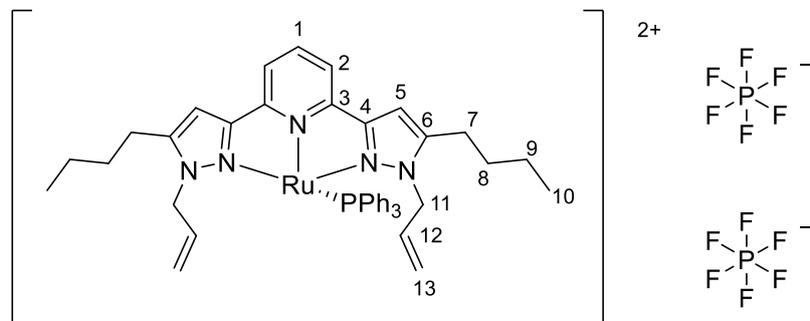
FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3045 (w), 291 (w), 2858 (w), 1590 (w), 1547 (w), 1433 (m), 1375 (w), 1347 (m), 1312 (w), 1184 (w), 1090 (s), 1001 (w), 920 (w), 841 (w), 800 (m), 747 (s), 691 (s).

5.6.5. Synthese von [(2,6-Bis-(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(triphenylphosphan)ruthenium(II)]bis(hexafluorophosphat) **34**

2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin(dichlorido)(triphenylphosphan)ruthenium(II) (335 mg, 0.40 mmol) und AgPF₆ (202 mg, 0.80 mmol) werden in trockenem, entgastem Dichlormethan (10 mL) suspendiert. Die kirschrote Reaktionsmischung wird bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Die orangebraune Suspension wird filtriert und das Filtrat unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Der orangebraune Rückstand wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.^[84]

Ausbeute: 347 mg (328 μmol, 82 %) eines orangebraunen Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

		C	H	N	[%]
$C_{43}H_{48}F_{12}N_5P_3Ru$	ber.	48.87	4.58	6.63	
$C_{43}H_{48}F_{12}N_5P_3Ru$	gef.	48.71	4.73	6.59	

1H -NMR (400.1 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 7.95 (dd, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.8$ Hz, 1H, H¹), 7.87 (d, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 2H, H²), 7.40 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 3H, H^{Ph}), 7.24 (t, $^3J_{H,H} = 6.7$ Hz, 6H, H^{Ph}), 7.14 (s, 2H, H⁵), 6.84 (t, $^3J_{H,H} = 8.7$ Hz, 6H, H^{Ph}), 5.64–5.73 (m, 2H, H¹²), 5.18 (d, $^3J_{H,H} = 11$ Hz, 2H, H¹³), 4.88 (d, $^3J_{H,H} = 17$ Hz, 2H, H^{13'}), 4.79 (d, $^2J_{H,H} = 17$ Hz, 2H, H^{11'}), 4.46 (dd, $^2J_{H,H} = 17$ Hz, $^3J_{H,H} = 6.0$ Hz, 2H, H¹¹), 2.54 (t, $^3J_{H,H} = 7.7$ Hz, 4H, H⁷), 1.56 (p, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 4H, H⁸), 1.33 (sx, $^3J_{H,H} = 7.2$ Hz, 4H, H⁹), 0.91 (t, $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz, 6H, H¹⁰).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 156.3 (s, C³), 152.0 (s, C⁴), 149.9 (s, C⁶), 136.8 (s, C¹), 132.4 (d, $J_{CP} = 9.2$ Hz, C^{Ph}), 131.7 (s, C¹²), 131.3 (s, C¹²), 130.0 (s, C^{Ph}), 128.3 (d, $J_{CP} = 9.2$ Hz, C^{Ph}), 119.0 (s, C²), 117.6 (s, C¹³), 106.4 (s, C⁵), 51.6 (s, C¹¹), 29.2 (s, C⁸), 25.0 (s, C⁷), 21.6 (s, C⁹), 13.7 (s, C¹⁰).

$^{31}P\{H\}$ -NMR (162.0 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 46.6 (s, PPh_3), -15.0 (t, $J_{F,P} = 951$ Hz, $PO_2F_2^-$), -142 (sp, $J_{F,P} = 713$ Hz, PF_6).

^{19}F -NMR (376.0 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = -70.1 (d, $J_{F,P} = 711$ Hz, PF_6), -78.2 (d, $J_{F,P} = 951$ Hz, PO_2F_2).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2958 (w), 2937 (w), 2874 (w), 1615 (w), 1549 (w), 1484 (w), 1463 (w), 1436 (w), 1220 (w), 1090 (m), 997 (w), 879 (w), 835 (m), 776 (m), 746 (m), 694 (s).

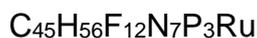
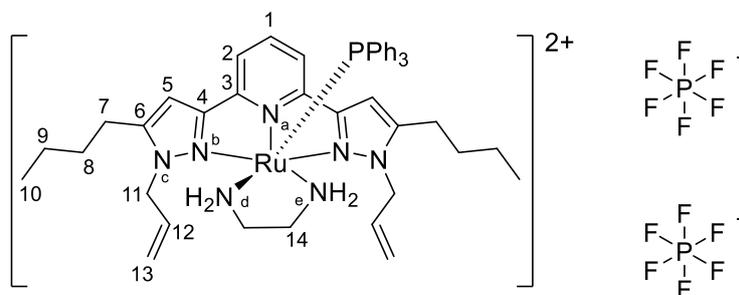
ESI-MS: m/z (%) = 383 (100) [$C_{43}H_{48}N_5PRu$]²⁺.

5.6.6. Synthese von [(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(1,2-ethandiamino-*N,N'*-(triphenylphosphan)ruthenium(II)]bis(hexafluorophosphat) **35**

[(2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)(triphenylphosphan)ruthenium(II)]-bis(hexafluorophosphat) (106 mg, 100 μ mol) und Ethylendiamin (60.4 mg, 1.00 mmol) werden in trockenem entgastem DCM (10 mL) gelöst und bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Ölpumpenvakuum entfernt und der rote Rückstand in DCM (5 mL) gelöst und aus kaltem Et₂O (20 mL) gefällt. Der rote Feststoff wird mit Et₂O (2 x 10 mL) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Feststoff wird in CHCl₃ (3 mL) gelöst und mit Et₂O bei 4 °C kristallisiert.

Ausbeute: 49.0 mg (44.0 μ mol, 44 %) eines dunkelroten Feststoffs.

Charakterisierung:



Elementaranalyse:

		C	H	N	[%]
C ₄₅ H ₅₆ F ₁₂ N ₇ P ₃ Ru	ber.	48.39	5.05	8.78	
C ₄₅ H ₅₆ F ₁₂ N ₇ P ₃ Ru	gef.	48.11	5.13	8.81	

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 7.68–7.81 (m, 1H, H¹), 7.63 (d, ³J_{H,H} = 7.9 Hz, 2H, H²), 7.46–7.53 (m, 1H, H^{1'}), 7.29–7.40 (m, 5H, H^{2'}), 7.19–7.29 (m, 11H, H^{Ph}), 7.02–7.11 (m, 7H, H^{Ph}), 6.82 (s, 2H, H^{5'}), 6.65–6.77 (m, 7H, H^{Ph}), 6.63 (s, 1H, H⁵), 5.64–5.88 (m, 4H, H¹²), 4.99–5.25 (m, 5H, H¹³), 4.65–4.85 (m, 4H, H^{13'}), 4.20 (d, ³J_{H,H} = 17 Hz, 2H, H^{11'}), 3.78–3.92 (m, 4H, H¹¹), 3.05 (s, 2H, NH₂), 2.94 (s, 2H, NH₂),

2.31–2.61 (m, 9H, H¹⁴, H⁷), 1.45–1.74 (m, 9H, H⁸), 1.24–1.29 (m, 9H, H⁹), 0.87–1.01 (m, 13H, H¹⁰).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 156.1 (s, C³), 153.5 (s, C⁴), 152.9 (s, C⁴), 136.6 (s, C¹), 133.3 (d, *J*_{CP} = 9.5 Hz, C^{Ph}), 132.9 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz, C^{Ph}), 132.4–132.8 (m, C^{Ph}), 131.5 (s, C^{12'}), 130.3 (s, C¹²), 129.0 (d, *J*_{CP} = 9.2 Hz, C^{Ph}), 119.5 (s, C²), 119.0 (s, C²), 118.1 (s, C¹³), 117.7 (s, C^{13'}), 105.9 (s, C⁵), 105.2 (s, C⁵), 51.6 (s, C^{11'}), 50.9 (s, C¹¹), 43.8 (s, C¹⁴), 30.0 (s, C⁸), 29.7 (s, C⁸), 25.9 (s, C⁷), 25.6 (s, C⁷), 22.4 (s, C⁹), 22.3 (s, C⁹), 13.9 (C¹⁰).

³¹P{H}-NMR (162.0 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 42.0 (s, PPh₃), 40.1 (s, PPh₃), -144.6 (sp, 713 Hz, PF₆⁻).

¹⁹F-NMR (376.0 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = -72.9 (d, *J*_{PF} = 712 Hz, PF₆⁻).

¹⁵N-NMR (40.6 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = -117.0 (s, N^a), -128.65 (s, N^a), -154.6 (s, N^b), -157.4 (s, N^b), -167.3 (s, N^c), -170.0 (s, N^c), -332.3 (s, N^{en}).

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 3315 (w, ν N-H), 3062 (w), 2958 (w, ν C-H, aliph.), 2931 (w, ν C-H, aliph.), 2872 (w, ν C-H, aliph.), 1614 (w), 1595 (w), 1551 (w), 1510 (w), 1483 (w), 1463 (m, δ =CH₂, aliph.), 1434 (m, δ =CH₂, aliph.), 1371 (w), 1348 (w), 1303 (w), 1231 (w), 1188 (w), 1130 (m), 1091 (m), 1055 (m), 1000 (m), 932 (m), 829 (s), 745 (s), 697 (s).

ESI-MS: *m/z* (%) = 413 (100) [C₄₅H₅₆N₇PRu]²⁺.

5.6.7. Koordination von NH₃

Der dikationische Rutheniumkomplex **23** (106 mg, 100 μmol) wurde in trockenem, entgastem DCM (10 mL) gelöst. Anschließend wurde unter kontinuierlichem Gasstrom NH₃ in die Lösung über 15 Minuten geleitet. Die nun rote Reaktionslösung wurde in einer von NH₃ gesättigten Atmosphäre für eine Stunde gerührt und vom Lösungsmittel befreit. Der orangefarbene Rückstand wurde bei Raumtemperatur im ÖPV getrocknet.

5.6.8. ICR-Experimente mit N₂

Die ICR-Experimente zur Koordination gasförmigen Stickstoffs als Liganden an den dikationischen Rutheniumkomplex **23** wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg der Physikalischen Chemie der RPTU Kaiserslautern von Maximilian Luczak und Christopher Wiehn durchgeführt. Es wurde ein Hexapolgerät „Apex Ultra“ mit ICR-Massenspektrometer verwendet. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 26 K und einer Detektortemperatur von 6 K durchgeführt.

5.6.9. Koordination von Cyclooctadien

Der dikationische Rutheniumkomplex **23** (106 mg, 100 µmol) wurde in trockenem, entgastem DCM (10 mL) gelöst. Hierzu wurde Cyclooctadien (22.0 mg, 200 µmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei Raumtemperatur für 18 h gerührt. Das Volumen wurde auf etwa 5 mL eingeeengt und die orangefarbene Lösung mit Et₂O (30 mL) überschichtet. Der ausgefallene Feststoff wurde filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

5.7. Analytische Methoden

5.7.1. Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Die zur qualitativen und quantitativen Analytik mittels Kernspinresonanzspektroskopie (NMR) bei den Synthesen verwendeten Methoden waren ¹H-NMR, ¹³C{¹H}-NMR, ¹⁹F{¹H}-NMR, ³¹P{¹H}-NMR, sowie H,H-COSY und HMQC. Die Messungen wurden mit den NMR-Spektrometern *Avance 400* und *Avance 600* der Firma *Bruker* durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden deuteriertes Chloroform (CDCl₃), deuteriertes Dichlormethan (CD₂Cl₂) und deuteriertes Dimethylsulfoxid (DMSO-*d*₆) verwendet, welche gleichzeitig als interne Standards dienen (CDCl₃: δ = 7.26 ppm ¹H-NMR, 77.2 ppm ¹³C-NMR; CD₂Cl₂: δ = 5.32 ppm ¹H-NMR, 54.00 ppm ¹³C-NMR; DMSO: δ = 2.50 ppm ¹H-NMR, 39.52 ppm ¹³C-NMR). Die chemische Verschiebung δ der Signale ist auf das Lösungsmittel bezogen und in der Einheit ppm angegeben. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die abgebildeten ¹⁵N-NMR-Spektren wurden aus zuvor aufgenommenen zweidimensionalen ¹⁵N-HMBC-NMR-Spektren extrapoliert. Als externe Referenz diente hierbei MeNO₂, δ = 379.39 ppm.

5.7.2. Elementaranalyse

Die Elementaranalysen (CHNS) wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Organische Chemie durch Birgit Dusch und Jana Ellmer durchgeführt. Das hierfür eingesetzte Gerät war ein *Element Analyzer 2400 CHN* (*Perkin Elmer*) und ein *Elemental Analyzer vario Micro cube* (*Hanau*).

5.7.3. Gaschromatographie

Zur qualitativen und quantitativen Analytik der Katalyseexperimente wurde ein Gaschromatograph *Clarus GC 580* des Herstellers *Perkin Elmer* genutzt. Zur Enantiomerentrennung wurde eine chirale Säule (*FS-enantioselekt-beta1*) mit einer Länge von 30 m und einem Kapillardurchmesser von 0.25 mm verwendet. Als Trägergas wurde Helium verwendet. Zum Betrieb des Flammenionisationsdetektors (FID) wurden synthetische Luft und Wasserstoff (10 : 1) eingesetzt. Die Injektortemperatur wurde mit 250 °C und die Detektortemperatur mit 320 °C gewählt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Programms *TotalChrom* von *Perkin Elmer*. Als Starttemperatur wurde 80 °C eingestellt. Die Verweildauer sowie der Temperaturgradient waren abhängig von den eingesetzten Substraten und beliefen sich auf 20 bis 40 Minuten sowie 2–6 K/min. Detaillierte Parameter sind unter Kapitel 5.8.4 aufgeführt.

5.7.4. Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie

Die GC-MS-Messungen wurden mit dem Gerät *GC/MC Varian 2100T* des Herstellers *Varian* durchgeführt. Die verwendete Säule (*FS-OV-1-CB-0.25*) hatte eine Länge von 30 m und einen Durchmesser von 0.25 mm. Die Messungen erfolgten im Temperaturbereich von 60 °C bis 280 °C.

5.7.5. FT-IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden auf einem *Spectrum 100-FT-IR-Spectrometer* des Herstellers *Perkin Elmer* mit einer ATR-Zelle *Universal ATR Sampling Accessory*, ebenfalls von *Perkin Elmer* in einem Messbereich von 4000–650 cm^{-1} angefertigt.

5.7.6. ESI-Massenspektrometrie

Die Aufnahme der ESI-Massenspektren erfolgte in der Abteilung der physikalischen Chemie im Arbeitskreis von Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durch Katharina Rediger und Maximilian Huber. Die zu vermessenden Substanzen wurden in Acetonitril, Dichlormethan oder Methanol gelöst und auf Konzentrationen von etwa 10^{-4} mol/L verdünnt. Anschließend wurde die Probelösung in die ESI-Kammer des Gerätes „amaZon ETD“ Quadrupol-Ionenfalleninstrumentes der Firma *Bruker* injiziert. Es wurden positive, wie auch negative Kanäle vermessen.

5.7.7. ESR-Spektroskopie

Die Aufnahme der ESR-Spektren der Ruthenium(III)komplexe erfolgte im Arbeitskreis von Prof. Dr. Pierik der Abteilung Biochemie durch Jéssica Soares an einem *ElexSys*-Spektrometer mit einer gepulsten Mikrowellenbrücke *E580-1010*, bei Verwendung eines Standardresonators *ER 4102ST* der Firma *Bruker*. Die Proben wurden durch Lösen der Komplexe (ca. 20–40 mg) in DCM (ca. 1 mL) vorbereitet und anschließend mit flüssigem Stickstoff eingefroren. Die Tieftemperaturmessungen erfolgten mit einem Heliumkryostaten *ER4112* bei einem Vakuum von 10^{-6} mbar.

5.7.8. Kristallstrukturanalyse

Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle wurden an einem Röntgendiffraktometer *D8 Venture* der Firma *Bruker* von Dr. Harald Kelm und Dr. Yu Sun vermessen. Die Auswertung und Verfeinerung erfolgte mittels *SHELXS-97* sowie *SHELXL-97*. Zur Visualisierung in dieser Arbeit diente die Software *Mercury* von *Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)*.

5.7.9. Ermittlung des Diastereomerenüberschusses

Die quantitative Bestimmung der Diastereomerenüberschüsse bei den auf *L*-Menthon basierenden Verbindungen erfolgte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie (s. oben). Hierzu wurden die Integrale der von scharf gegeneinander abgrenzbaren Dublettsignalen der Enol-Gruppe bei **4**, bzw. der Isopropylgruppe bei **5**, **6**, **7**, **8**, **9**, und in benachbart auftretender chemischer Verschiebung erkennbare Dublettsignale des dazugehörigen Diastereomers ins Verhältnis gesetzt und mit folgender Formel der Diastereomerenüberschuss *d.e.* berechnet:

$$d.e. = \frac{I_{D1} - I_{D2}}{I_{D1} + I_{D2}} \quad (05)$$

d.e.: Diastereomerenüberschuss; I_{D1} : Integral über Signal zu Diastereomer 1; I_{D2} : Integral über Signal zu Diastereomer 2.

5.8. Katalyseexperimente

Nach der Standardvorschrift wurden die Katalyseexperimente in Headspacevials mit einem Volumen von 20 mL durchgeführt. Als Verschluss diene eine Crimp-Bördelkappe mit Septum aus PTFE-beschichtetem Butylkautschuk. Der als Katalysator eingesetzte Rutheniumkomplex wurde jeweils zusammen mit der Base Kaliumhydroxid und dem jeweiligen Substrat eingewogen. Im Anschluss wurden die Vials mittels Bördelkappen verschlossen und unter dreimaliger Evakuierung und folgendem Atmosphärentausch gegen das Inertgas Stickstoff unterzogen. Das als Wasserstoffquelle verwendete Propan-2-ol wurde zunächst auf die entsprechende Reaktionstemperatur thermostiert. Das so vorgeheizte Propan-2-ol (3.80 mL) wurde mittels Spritze ins Reaktionsgefäß gegeben und hierdurch die Reaktion gestartet.

Es wurden 1.00 mmol Substrat, 10.0 µmol KOH und 0.50 µmol Katalysator eingesetzt. Zur Bestimmung des Umsatzes wurde Cyclohexan (etwa 100 µL) gravimetrisch in das Reaktionsgefäß vor Beginn der Reaktion zugesetzt.

Die Probenentnahme erfolgte mittels Spritze in Volumina zwischen 0.1 bis 0.2 mL. Die Abtrennung des Katalysators wurde über eine Säule, bestehend aus Aluminiumoxid und Magnesiumsulfat mit Ethylacetat (ca. 2 mL) als Eluenten realisiert.

5.8.1. Bestimmung von Ausbeute und Umsatz

Zur Bestimmung der Ausbeute wurden die über die Signale von Substrat und Produkt gebildeten Integrale ins Verhältnis gesetzt. Hierzu war zuvor die Bestimmung deren Responsefaktoren notwendig (s. Kapitel 5.8.3). Dieses Verhältnis wurde nach folgender Formel berechnet:

$$Y_{Rf} = \frac{A_P}{\frac{A_E \cdot R_E}{R_P} + A_P} \cdot 100 \quad (06)$$

A_P : Integral Produktsignal; A_E : Integral Eduktsignal; R_P : Responsefaktor Produkt;
 R_E : Responsefaktor Edukt

Sofern keine Refernzsubstanz für den bei der Transferhydrierung entstandenen Alkohol zur Verfügung stand, wurde der Umsatz der Reaktion bestimmt.

$$X_{IS} = \left[1 - \left(\frac{\frac{A_E}{R_E}}{\frac{A_{IS}}{R_{IS}}} \right) : \left(\frac{n_E}{n_{IS}} \right) \right] \cdot 100 \quad (07)$$

A_{IS} : Integral int. Standard; A_E : Integral Eduktsignal; R_{IS} : Responsefaktor int. Standard;
 R_E : Responsefaktor Edukt; n_E : Stoffmenge Edukt; n_{IS} : Stoffmenge int. Standard

5.8.2. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses

Die Ermittlung der Enantiomerenüberschüsse basierte auf den zuvor erhaltenen Ergebnissen aus der Berechnung der jeweiligen Ausbeuten für das entsprechende Enantiomer. Diese wurden anschließend nach unten stehender Formel ins Verhältnis gesetzt:

$$e.e. = \frac{|Y_{E1} - Y_{E2}|}{Y_{E1} + Y_{E2}} \cdot 100 \% \quad (08)$$

Y_{E1} : Ausbeute Enantiomer 1, Y_{E2} : Ausbeute Enantiomer 2

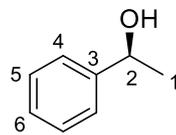
5.8.3. Bestimmung der Responsefaktoren

Auf Grund der unterschiedlichen Wechselwirkung verschiedener Analyten mit dem Säulenmaterial und dem auf dem Detektor resultierenden Signal in Abhängigkeit der Konzentration des Analyten ergibt sich eine substanzspezifische Konzentrationsabhängigkeit der Experimente. Die quantitative Analyse der gaschromatographisch erhaltenen Daten erforderte die Anfertigung gravimetrischer

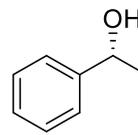
Konzentrationsreihen für Substrate und zu erwartende Produkte. Nach Auftragung der Konzentration des Analyten gegen das Integral des zugehörigen gaschromatographisch erhaltenen Signals wurde mittels linearer Regression durch den Nullpunkt eine Steigung erhalten. Diese Steigung bildet den sogenannten Responsefaktor, welcher nun für die Berechnung von Ausbeute, bzw. Umsatz konzentrationsunabhängig, aber weiterhin stoffspezifisch ist.

5.8.4. Charakterisierungen der Produkte

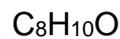
Synthese von 1-Phenylethanol



(S)



(R)

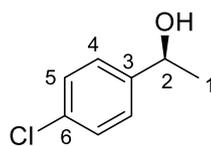


122.17 g/mol

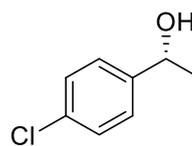
Acetophenon wurde nach der Standardvorschrift (s. Kapitel 5.8) zu den Enantiomeren von 1-Phenylethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 7.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4.5$ Hz, 4H, H^4 , H^5), 7.16–7.23 (m, 1H, H^1), 4.76 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H^2), 2.57 (br. s, 1H, OH), 1.37 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3H, H^1).

Synthese von 1-(4-Chlorophenyl)ethanol



(S)



(R)

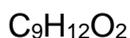
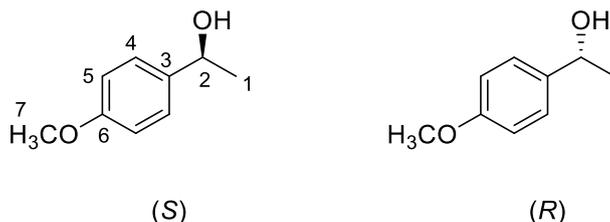


156.61 g/mol

4-Chloracetophenon wurde nach der Standardvorschrift (s. Kapitel 5.8) zu den Enantiomeren von 1-(4-Chlorphenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 7.26–7.32 (m, 4H, H^4 , H^5), 4.84 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H^2), 2.04 (br. s, 1H, OH), 1.44 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3H, H^1).

Synthese von 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol

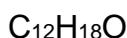
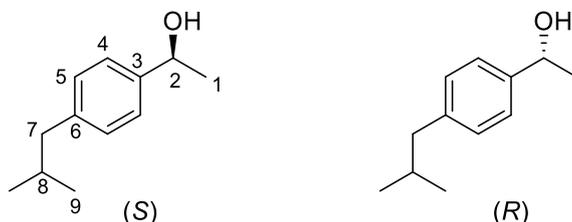


152.19 g/mol

4-Methoxyacetophenon wurde nach der Standardvorschrift (s. Kapitel 5.8) zu den Enantiomeren von 1-(4-Methoxyphenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 7.15–7.21 (m, 2H, H^4), 6.72–6.79 (m, 2H, H^5), 4.72 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H^2), 3.66 (s, 3H, H^7), 2.38 (br. s, 1H, OH), 1.34 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3H, H^1).

Synthese von 1-(4-Isobutylphenyl)ethanol

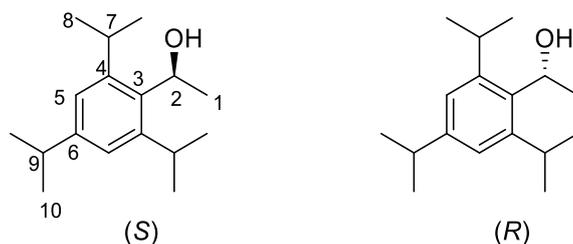


178.28 g/mol

4-Isobutylacetophenon wurde nach der Standardvorschrift (s. Kapitel 5.8) zu den Enantiomeren von 1-(4-Isobutylphenyl)ethanol umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 7.23 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, H^4), 7.08 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 2H, H^5), 5.14 (br. s, 1H, OH), 4.67 (q, q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 1H, H^2), 2.42 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz, 2H, H^7), 1.80 (o, $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6.8$ Hz, 1H, H^8), 1.30 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.5$ Hz, 3H, H^1), 0.97 (d, , $^3J_{\text{H,H}} = 6.7$ Hz, 6H, H^9).

Synthese von 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)ethanol



$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}$

248.41 g/mol

2,4,6-Triisopropylacetophenon wurde nach der Standardvorschrift (s. Kapitel 5.8) zur Darstellung der Enantiomere von 1-(2,4,6-Triisopropylphenyl)ethanol eingesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3 , 20 °C): δ [ppm] = 7.05 (s, 2H, H^5), 5.56 (q, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, H^2), 2.56-3.65 (m, 2H, H^7), 2.89 (hp, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 1H, H^9), 1.77 (br. s, 1H, OH), 1.62 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.6$ Hz, 3H, H^1), 1.29 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 6H, H^{10}), 1.28 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6.9$ Hz, 12H, H^8).

6. Literaturverzeichnis

- [1] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [2] H. Yamamoto, E. M. Carreira, *Comprehensive Chirality*, Elsevier, Oxford, **2012**.
- [3] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [4] M. Knollmüller, M. Ferencic, P. Gärtner, K. Mereiter, C. R. Noe, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, 9, 4009.
- [5] Q.-L. Liu, W. Chen, Q.-Y. Jiang, X.-F. Bai, Z. Li, Z. Xu, L.-W. Xu, *ChemCatChem* **2016**, 8, 1495.
- [6] D. K. Mandal in *Stereochemistry and Organic Reactions*, Elsevier, **2021**, S. 247–265.
- [7] Z. G. Brill, M. L. Condakes, C. P. Ting, T. J. Maimone, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 11753.
- [8] G. Casiraghi, F. Zanardi, G. Rassu, P. Spanu, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 1677.
- [9] G. Klebe, *Wirkstoffdesign. Entwurf und Wirkung von Arzneistoffen*, 2. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, **2009**.
- [10] D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chem. Unserer Zeit* **1985**, 19, 177.
- [11] E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, 27, 3189.
- [12] E. Fischer, J. Hirschberger, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1889**, 22, 365.
- [13] W. Marckwald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 349.
- [14] T. Eriksson, S. Björkman, B. Roth, P. Höglund, *J. Pharm. Pharmacol.* **2000**, 52, 807.
- [15] W. S. Knowles, *J. Chem. Educ.* **1986**, 63, 222.
- [16] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5974.
- [17] Y. Gao, J. M. Klunder, R. M. Hanson, H. Masamune, S. Y. Ko, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5765.
- [18] R. Noyori, T. Ohkuma, M. Kitamura, H. Takaya, N. Sayo, H. Kumobayashi, S. Akutagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5856.
- [19] 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.

- [20] K. Mashima, K. Kusano, N. Sato, Y. Matsumura, K. Nozaki, H. Kumobayashi, N. Sayo, Y. Hori, T. Ishizaki, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3064.
- [21] P. Ahlberg, "Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2001 Catalytic asymmetric synthesis", zu finden unter <https://www.nobelprize.org/uploads/2018/06/advanced-chemistryprize2001.pdf>.
- [22] a) T. J. Leitereg, D. G. Guadagni, J. Harris, T. R. Mon, R. Teranishi, *J. Agric. Food Chem.* **1971**, *19*, 785; b) C. Morcia, G. Tumino, R. Ghizzoni, V. Terzi in *Essential Oils in Food Preservation, Flavor and Safety*, Elsevier, **2016**, S. 309–316.
- [23] J. S. Kandula, V. P. K. Rayala, R. Pullapanthula, *Sep. Sci. Plus* **2023**, *6*, 1.
- [24] J. Gal, *Chirality* **2012**, *24*, 959.
- [25] A. M. Evans, *Eur. J. Clin. Pharmacol.* **1992**, *42*, 237.
- [26] S. W. Smith, *Toxicol. Sci.* **2009**, *110*, 4.
- [27] J. K. Aronson, *Meyler's side effects of analgesics and anti-inflammatory drugs*, Elsevier, Amsterdam, Boston, London, **2010**.
- [28] C. Schmuck, *Chemie für Mediziner*, Pearson Studium, München, **2011**.
- [29] J.-H. Xie, Q.-L. Zhou in *Dynamic Kinetic Resolution (DKR) and Dynamic Kinetic Asymmetric Transformations (DYKAT)* (Hrsg.: J.-E. Bäckvall), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2023**.
- [30] a) G. K. E. Scriba, *Chiral Separations*, Humana Press, Totowa, NJ, **2013**; b) B. L. He, D. K. Lloyd in *Specification of Drug Substances and Products*, Elsevier, **2020**, S. 425–458.
- [31] J.-E. Bäckvall (Hrsg.) *Dynamic Kinetic Resolution (DKR) and Dynamic Kinetic Asymmetric Transformations (DYKAT)*, Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2023**.
- [32] C. K. Winkler, K. Faber, W. Kroutil in *Dynamic Kinetic Resolution (DKR) and Dynamic Kinetic Asymmetric Transformations (DYKAT)* (Hrsg.: J.-E. Bäckvall), Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, **2023**.
- [33] in *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (Hrsg.: V. Gold), International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), Research Triangle Park, NC, **2019**.
- [34] Anil V. Karnik, Mohammed Hasan, *Stereochemistry - A Three-Dimensional Insight*, Elsevier, **2021**.
- [35] S.-M. Paek, M. Jeong, J. Jo, Y. M. Heo, Y. T. Han, H. Yun, *Mol.* **2016**, *21*, 951.

- [36] a) H. Kim, H. M. R. Hoffmann, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2000, 2195; b) J. Busch-Petersen, E. Corey, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6941; c) K. W. Henderson, W. J. Kerr, J. H. Moir, *Chem. Commun.* **2000**, 479.
- [37] Simon Jones, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2002**, 1.
- [38] a) M. Majewski, P. Nowak, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 5152; b) Marek Majewski, Marc DeCaire, Pawel Nowak, Fan Wang, *Synlett.* **2000**, 1321.
- [39] R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6709.
- [40] R. Noyori, I. Tomino, M. Yamada, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6717.
- [41] R. Noyori, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 15.
- [42] D. Enders, H. Klipphardt, P. Fey, *Org. Synth.* **1987**, 65, 183.
- [43] C. Moberg, *Isr. J. Chem.* **2012**, 52, 653.
- [44] A. Pfenninger, *Synthesis* **1986**, 1986, 89.
- [45] a) H. Kumobayashi, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 201; b) S. Akutagawa, *Applied Catalysis A: General* **1995**, 128, 171.
- [46] H. U. Blaser, E. Schmidt, *Asymmetric catalysis on industrial scale. Challenges, approaches and solutions*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [47] M. Kitamura, Y. Hsiao, M. Ohta, M. Tsukamoto, T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 297.
- [48] J. K. Whitesell, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1581.
- [49] a) R. Shintani, Y. Ichikawa, K. Takatsu, F.-X. Chen, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 869; b) H. Kim, D. W. C. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 398; c) H. Zhang, F. Fang, F. Xie, H. Yu, G. Yang, W. Zhang, *Tetrahedron Lett.* **2010**, 51, 3119; d) Z. Liu, M. Shi, *Organometallics* **2010**, 29, 2831; e) R. Mariz, A. Poater, M. Gatti, E. Drinkel, J. J. Bürgi, X. Luan, S. Blumentritt, A. Linden, L. Cavallo, R. Dorta, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 14335.
- [50] a) W. Ai, R. Zhong, X. Liu, Q. Liu, *Chem. Rev.* **2019**, 119, 2876; b) R. H. Morris, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 2282; c) C. Yuan, B. Liu, *Org. Chem. Front.* **2018**, 5, 106; d) P. Dupau, M.-L. Tran Do, S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 13004.
- [51] A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7932.
- [52] S. Gladiali, E. Alberico, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 226.

- [53] P. A. Dub, J. C. Gordon, *Dalton Trans.* **2016**, 45, 6756.
- [54] R. Noyori, T. Ohkuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40.
- [55] T. Ikariya, A. J. Blacker, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1300.
- [56] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, 115, 6621.
- [57] a) S. Kumar, N. Singh, R. Prasad, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2010**, 14, 1830; b) T. Schubert, *Biofuels, Bioprod. Bioref.* **2020**, 14, 845; c) *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**; d) G. M. Anantharamaiah, K. M. Sivanandaiah, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 490; e) R. V. Jagadeesh, G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, A.-E. Surkus, H. Junge, K. Junge, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 14375.
- [58] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 2201.
- [59] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138.
- [60] R. Cohen, C. R. Graves, S. T. Nguyen, J. M. L. Martin, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14796.
- [61] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Cem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 237.
- [62] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931.
- [63] T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 566.
- [64] Y. R. S. Laxmi, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611.
- [65] O. Pàmies, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5052.
- [66] J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 105.
- [67] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 701.
- [68] a) D. Plaul, E. T. Spielberg, W. Plass, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1268; b) A. Winter, S. Hoepfener, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *Adv. Mat.* **2011**, 23, 3484; c) J. C. Dickenson, M. E. Haley, J. T. Hyde, Z. M. Reid, T. J. Tarring, D. A. Iovan, D. P. Harrison, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 9956; d) S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 449; e) M. Boča, R. F. Jameson, W. Linert, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 290.
- [69] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 5135.
- [70] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3648.
- [71] Simon Walg, *Dissertation* **2015**, TU Kaiserslautern.
- [72] D. Dehe, I. Munstein, A. Reis, W. R. Thiel, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 1151.

- [73] L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**.
- [74] P. Weingart, Y. Sun, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 6223.
- [75] P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844.
- [76] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880.
- [77] D. L. Christenson, C. J. Tokar, W. B. Tolman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2148.
- [78] Daniel D. LeCloux, Christopher J. Tokar, Masahisa Osawa, Robert P. Houser, Michael C. Keyes, William B. Tolman, *Organometallics* **1994**, *13*, 2855.
- [79] D. D. LeCloux, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1153.
- [80] C. Groß, *Dissertation* **2019**, TU Kaiserslautern.
- [81] C. Groß, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [82] A. Berkessel, H. Gröger, *Asymmetric Organocatalysis. From biomimetic concepts to applications in asymmetric synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [83] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [84] P. Weingart, *Dissertation* **2019**, TU Kaiserslautern.
- [85] L. Taghizadeh Ghoochany, *Dissertation* **2012**, TU Kaiserslautern.
- [86] T. Money, *Nat. Prod. Rep.* **1985**, *2*, 253.
- [87] H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, *8*, 846.
- [88] R. M. Claramunt, C. López, C. Pérez-Medina, M. Pérez-Torralba, J. Elguero, G. Escames, D. Acuña-Castroviejo, *Bioorg. Med. Chem.* **2009**, *17*, 6180.
- [89] L. Wang, N. Liu, B. Dai, H. Hu, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, *2014*, 6493.
- [90] J. M. Stanley, X. Zhu, X. Yang, B. J. Holliday, *Inorg. chem.* **2010**, *49*, 2035.
- [91] G. Zoppellaro, M. Baumgarten, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, *2005*, 2888.
- [92] Donald L. Jameson, Kenneth A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4992.
- [93] A. S. Abel, A. D. Averin, M. V. Anokhin, O. A. Maloshitskaya, G. M. Butov, E. N. Savelyev, B. S. Orlinson, I. A. Novakov, I. P. Beletskaya, *Russ. J. Org. Chem.* **2015**, *51*, 301.
- [94] a) Marcetta Darensbourg, *Inorganic Syntheses*, Wiley-VCH, Weinheim; b) A. F. Littke, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4176; c) S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1132; d) D. P. Phillips, X.-F. Zhu, T. L. Lau, X. He, K. Yang, H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 7293.
- [95] *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, Florida, London, New York, **2017**.

- [96] D. M. Hodgson, S. Salik, D. J. Fox, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 2157.
- [97] W. Klyne, *Experientia* **1956**, *12*, 284.
- [98] O. Takahashi, K. Yamasaki, Y. Kohno, Y. Kurihara, K. Ueda, Y. Umezawa, H. Suezawa, M. Nishio, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2433.
- [99] A. Hafez Hussien Elghandour, R. Faure, A. Frideling, J.-P. Galy, I. Alkorta, J. Elguero, *HETEROCYCLES* **2002**, *57*, 307.
- [100] a) I. F. Choji Kashima, and Akira Hosomi, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 7821-4824;
b) C. Kashima, Y. Miwa, S. Shibata, H. Nakazono, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 1235.
- [101] L. L. Merritt, E. Schroeder, *Acta Cryst* **1956**, *9*, 801.
- [102] Ben J. M. Jansen, Cindy C. J. Hendrikx, Nikolai Masalov, Gerrit A. Stork, *Tetrahedron* **2000**, 2075.
- [103] R. C. Allgrove, L. A. Cort, J. A. Elvidge, *J. Chem. Soc., C* **1971**, 434.
- [104] A. O. Terent'ev, D. A. Borisov, V. V. Chernyshev, G. I. Nikishin, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3335.
- [105] a) N. Zacharopoulos, K. Koukoulakis, E. Bakeas, A. I. Philippopoulos, *Open. Chem. J.* **2016**, *14*, 308; b) M. Aydemir, A. Baysal, *Polyhedron* **2010**, *29*, 1219;
c) M. P. de Araujo, A. T. de Figueiredo, A. L. Bogado, G. von Poelhsitz, J. Ellena, E. E. Castellano, C. L. Donnici, J. V. Comasseto, A. A. Batista, *Organometallics* **2005**, *24*, 6159.
- [106] a) Sandra Schäfer, *Diplomarbeit*, TU Kaiserslautern, **2013**; b) Z. Cao, H. Qiao, F. Zeng, *Organometallics* **2019**, *38*, 797; c) D. Deng, B. Hu, M. Yang, D. Chen, *Organometallics* **2018**, *37*, 2386.
- [107] Deng, Yu, Dong, Wu, *Organometallics* **2005**, *24*, 4110.
- [108] M. Liu, B. He, H. Liu, X. Yan, *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *263*, 461.
- [109] B. K. Maiti, H. Görls, O. Klobes, W. Imhof, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5713.
- [110] C. Elschenbroich, M. Walter, *Organometallchemie*, 7. Aufl., Springer Berlin; Springer Spektrum, Berlin, **2024**.
- [111] E. Duin, "Electron Paramagnetic Resonance Theory", zu finden unter https://webhome.auburn.edu/~duinedu/epr/1_theory.pdf.
- [112] Y. Motoyama, H. Nishiyama in *Lewis Acids in Organic Synthesis* (Hrsg.: H. Yamamoto), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, S. 59–88.
- [113] K.-M. Frosin, L. Dahlenburg, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 83.
- [114] N. J. Beach, G. J. Spivak, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *343*, 244.

- [115] W. Du, Q. Wang, L. Wang, Z. Yu, *Organometallics* **2014**, *33*, 974.
- [116] J. D. S. Newman, G. J. Blanchard, *Langmuir* **2006**, *22*, 5882.
- [117] R. C. Badger, J. S. D'Acchioli, T. A. Oudenhoven, B. J. Walder, *Organometallics* **2010**, *29*, 1061.
- [118] T. Shiragami, S. Fukami, Y. Wada, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* **1993**, 12882.
- [119] M. Schmallegger, G. Gescheidt, *Monatsh. Chem.* **2018**, *149*, 499.
- [120] a) H. Rang, J. Kann, V. Oja, *OS* **2006**, *23*, 164; b) R. A. Pandey, S. Malhotra, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1999**, *29*, 229.
- [121] Vishnu J. Ram, A. Sethi, M. Nath, R. Pratap (Hrsg.) *The Chemistry of Heterocycles*, Elsevier, **2019**.
- [122] F. A. Cotton, F. Zingales, *Inorg. Chem.* **1962**, *1*, 145.
- [123] W. Strohmeier, J. F. Guttenberger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1871.
- [124] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 3. Aufl., Gruyter, Berlin, **2003**.
- [125] S. Okazoe, L. Staiger, M. Cokoja, K. Kusada, T. Yamamoto, T. Toriyama, S. Matsumura, H. Kitagawa, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2021**, *2021*, 1186.
- [126] F. Su, L. Lv, F. Y. Lee, T. Liu, A. I. Cooper, X. S. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14213.
- [127] M. J.-L. Tschan, O. Diebolt, P. W. N. M. van Leeuwen, *Top. Catal.* **2014**, *57*, 1054.
- [128] S. Doherty, J. G. Knight, T. Backhouse, T. S. T. Tran, R. Paterson, F. Stahl, H. Y. Alharbi, T. W. Chamberlain, R. A. Bourne, R. Stones et al., *Catal. Sci. Technol.* **2022**, *12*, 3549.
- [129] H. Frye, E. Kuljian, J. Viebrock, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1966**, *2*, 119.
- [130] a) B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1966**, 699, 1; b) T. Yamamoto, S. Wakabayashi, K. Osakada, *J. Org. Chem.* **1992**, *428*, 223.
- [131] R. J. Key, J. M. M. Tengco, M. D. Smith, A. K. Vannucci, *Organometallics* **2019**, *38*, 2007.
- [132] N. Miyaoura, A. Suzuki, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2457.
- [133] a) C. C. C. Johansson Seechurn, M. O. Kitching, T. J. Colacot, V. Snieckus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5062; b) R. Martin, S. L. Buchwald, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1461; c) N. Liu, L. Wang, Z.-X. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 1598; d) K. D. Jones, D. J. Power, D. Bierer, K. M. Gericke, S. G.

- Stewart, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 208; e) A. V. Gatién, C. M. Lavoie, R. N. Bennett, M. J. Ferguson, R. McDonald, E. R. Johnson, A. W. H. Speed, M. Stradiotto, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 5328; f) S. L. Zultanski, G. C. Fu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 624; g) E. Serrano, R. Martin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11207.
- [134] H. M. Wisniewska, E. C. Swift, E. R. Jarvo, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9083.
- [135] S.-Q. Zhang, B. L. H. Taylor, C.-L. Ji, Y. Gao, M. R. Harris, L. E. Hanna, E. R. Jarvo, K. N. Houk, X. Hong, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 12994.
- [136] S. Ge, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 12837.
- [137] R. Gao, W.-H. Sun, C. Redshaw, *Catal. Sci. Technol.* **2013**, *3*, 1172.
- [138] a) W. Keim, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 12722; b) M. Peuckert, W. Keim, *Organometallics* **1983**, *2*, 594.
- [139] a) R. Hogg, R. G. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1962**, *0*, 341; b) M. T. Kwasny, L. Zhu, M. A. Hickner, G. N. Tew, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 7961.
- [140] a) J. S. Judge, W. A. Baker, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 239; b) J. S. Judge, W. M. Reiff, G. M. Intille, P. Ballway, W. A. Baker, *J. inorg. nucl. chem.* **1967**, *29*, 1711.
- [141] W. Pfab, E. O. Fischer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1953**, *274*, 316.
- [142] W. L. Jolly, D. J. Chazan, N. A. D. Carey, H. C. Clark in *Inorganic Syntheses* (Hrsg.: W. L. Jolly), Wiley-VCH, Weinheim, **1968**, S. 122–123.
- [143] M. F. Kuehnel, K. L. Orchard, K. E. Dalle, E. Reisner, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 7217.
- [144] a) C. Arana, S. Yan, M. Keshavarz-K., K. T. Potts, H. D. Abruna, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3680; b) N. Elgrishi, M. B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 13635.
- [145] a) K. W. Rosenmund, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1918**, *51*, 585; b) J. P. Wolfe, J. Jack Li in *Tetrahedron Organic Chemistry Series*, Elsevier, **2007**, S. 1–35.
- [146] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, *28*, 3252.
- [147] L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2460.
- [148] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, *2001*, 55.
- [149] P. van der Valk, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1766.
- [150] Samuel Brandstetter, *Masterarbeit* **2019**, TU Kaiserslautern.
- [151] Samuel Brandstetter, *Bachelorarbeit* **2017**, TU Kaiserslautern.

- [152] a) T. G. Müller, M. R. Buchner, T. J. Scheubeck, N. Korber, F. Kraus, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 796; b) E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Aufl., de Gruyter, Berlin, **2011**.
- [153] a) C. N. Tsai, Y.-H. Tian, X. Shi, R. L. Lord, H. B. Schlegel, Y. J. Chen, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 9774; b) C.-N. Tsai, M. M. Allard, R. L. Lord, D.-W. Luo, Y.-J. Chen, H. B. Schlegel, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11965.
- [154] S. S. Isied, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3070.
- [155] R. F. Service, *Science (New York, N.Y.)* **2018**, *361*, 120.
- [156] a) F. Haber, G. van Oordt, *Z. Anorg. Chem.* **1905**, *44*, 341; b) P. Häussinger, R. Glatthaar, W. Rhode, H. Kick, C. Benkmann, J. Weber, H.-J. Wunschel, V. Stenke, E. Leicht, H. Stenger in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**; c) J. G. Chen, R. M. Crooks, L. C. Seefeldt, K. L. Bren, R. M. Bullock, M. Y. Darensbourg, P. L. Holland, B. Hoffman, M. J. Janik, A. K. Jones et al., *Science (New York, N.Y.)* **2018**, 360.
- [157] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, *Industrielle Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [158] a) A. Valera-Medina, H. Xiao, M. Owen-Jones, W. David, P. J. Bowen, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *69*, 63; b) A. Boisen, S. Dahl, J. Norskov, C. Christensen, *Journal of Catalysis* **2005**, *230*, 309.
- [159] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5512.
- [160] a) W. W. Weare, X. Dai, M. J. Byrnes, J. M. Chin, R. R. Schrock, P. Müller, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2006**, *103*, 17099; b) K. Arashiba, Y. Miyake, Y. Nishibayashi, *Nat. chem.* **2011**, *3*, 120.
- [161] T. Husch, M. Reiher, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10527.
- [162] Y. Nishibayashi, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9234.
- [163] R. R. Schrock, *Nat. chem.* **2011**, *3*, 95.
- [164] A. Najafian, T. R. Cundari, *J. Phys. Chem.* **2019**, *123*, 7973.
- [165] J. P. Chauvel, M. M. Folkendt, N. S. True, *Magn. Reson. Chem.* **1987**, *25*, 101.
- [166] I. Alkorta, J. Elguero, *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 955.
- [167] M. Horstmann, H. J. Drexler, N. Janssen, W. Baumann, D. Heller, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 922, 121342.
- [168] A. D. Allen, C. V. Senoff, *Chem. Commun.* **1965**, 621.
- [169] A. Yamamoto, S. Kitazume, L. S. Pu, S. Ikeda, *Chem. Commun.* **1967**, 79.

[170] J. Chatt, R. L. Richards, *J. Org. Chem.* **1982**, 239, 65.

[171] a) R. Tsuchida, *BCSJ* **1938**, 13, 388; b) R. Tsuchida, *BCSJ* **1938**, 13, 436.

[172] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, 6. Aufl., Elsevier, **2009**.

7. Anhang

7.1. Kristallographischer Anhang

7.1.1. Kristallstrukturdaten zu Bpp-men **9**

Identification code	22179oc	
Empirical formula	C ₂₇ H ₃₇ N ₅	
Formula weight	431.61	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C 2	
Unit cell dimensions	a = 24.6617(6) Å	α = 90°.
	b = 7.8044(2) Å	β = 95.391(2)°.
	c = 6.2807(2) Å	γ = 90°.
Volume	1203.50(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.191 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.072 mm ⁻¹	
F(000)	468	
Crystal size	0.360 x 0.260 x 0.140 mm ³	
Theta range for data collection	3.258 to 32.417°.	
Index ranges	-35 ≤ h ≤ 36, -11 ≤ k ≤ 11, -9 ≤ l ≤ 8	
Reflections collected	8787	
Independent reflections	3822 [R(int) = 0.0283]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85356	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	3822 / 1 / 149
Goodness-of-fit on F^2	1.071
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0350$, $wR_2 = 0.0898$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0389$, $wR_2 = 0.0940$
Absolute structure parameter	0.8(8)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.227 and -0.237 e. \AA^{-3}

7.1.2. Kristallstrukturdaten zu $[\text{Ru}(\text{Bpp-men})\text{Cl}_2\text{PPh}_3]$ **23**

Identification code	B2023S0022
Empirical formula	$\text{C}_{49}\text{H}_{56}\text{Cl}_{14}\text{N}_5\text{P Ru}$
Formula weight	1343.32
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	$a = 11.6243(6)$ \AA $\alpha = 90^\circ$. $b = 16.7431(9)$ \AA $\beta = 102.384(2)^\circ$. $c = 18.2700(10)$ \AA $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3473.1(3) \AA^3
Z	2
Density (calculated)	1.285 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.820 mm^{-1}
$F(000)$	1364
Crystal size	0.165 x 0.115 x 0.066 mm^3
Theta range for data collection	1.908 to 30.508 $^\circ$.
Index ranges	$-16 \leq h \leq 16$, $-23 \leq k \leq 23$, $-26 \leq l \leq 26$
Reflections collected	106254
Independent reflections	21198 [$R(\text{int}) = 0.0929$]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	100.0 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	21198 / 1 / 638
Goodness-of-fit on F^2	1.020

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0526, wR2 = 0.1114
R indices (all data)	R1 = 0.0861, wR2 = 0.1253
Absolute structure parameter	0.05(3)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.744 and -0.804 e.Å ⁻³

7.1.3. Kristallstrukturdaten zu [Ru(Bpp-men)Cl(THT)₂]Cl **24**

Identification code	SB 736
Empirical formula	C ₃₇ H ₅₅ Cl ₆ N ₅ Ru S ₂
Formula weight	947.75
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 10.5315(5) Å α = 90°. b = 12.1314(5) Å β = 90°. c = 33.9068(18) Å γ = 90°.
Volume	4332.0(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.453 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.861 mm ⁻¹
F(000)	1960
Crystal size	0.385 x 0.086 x 0.081 mm ³
Theta range for data collection	2.064 to 24.122°.
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -38 ≤ l ≤ 39
Reflections collected	36496
Independent reflections	6873 [R(int) = 0.0400]
Completeness to theta = 24.122°	99.8 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6873 / 0 / 465
Goodness-of-fit on F ²	1.109
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0773
R indices (all data)	R1 = 0.0317, wR2 = 0.0777

Absolute structure parameter	0.003(11)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.916 and -0.378 e.Å ⁻³

7.1.4. Kristallstrukturdaten zu [Ni(Bpp-cam)₂](ClO₄)₂ **26**

Identification code	22180ob_sq
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₆ Cl ₂ N ₁₀ Ni O ₈
Formula weight	1112.77
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	F d d d
Unit cell dimensions	a = 15.2676(3) Å α = 90.00°. b = 23.4377(5) Å β = 90.00°. c = 39.3366(9) Å γ = 90.00°.
Volume	14076.1(5) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.050 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.400 mm ⁻¹
F(000)	4688
Crystal size	0.560 x 0.520 x 0.460 mm ³
Theta range for data collection	2.863 to 32.231°.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -33 ≤ k ≤ 34, -38 ≤ l ≤ 58
Reflections collected	34155
Independent reflections	5893 [R(int) = 0.0336]
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.72578
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5893 / 30 / 269
Goodness-of-fit on F ²	1.098

Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0777, wR2 = 0.2176
R indices (all data)	R1 = 0.0841, wR2 = 0.2216
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.463 and -0.763 e.Å ⁻³

7.1.5. Kristallstrukturdaten zu [Ni(Bpp-men)₂](BPh₄)₂ **27**

Identification code	SB569
Empirical formula	C102 H114 B2 N10 Ni
Formula weight	1560.36
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 12.11280(10) Å α = 90°. b = 26.2500(2) Å β = 90°. c = 27.6852(2) Å γ = 90°.
Volume	8802.81(12) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.177 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.719 mm ⁻¹
F(000)	3336
Crystal size	0.380 x 0.350 x 0.200 mm ³
Theta range for data collection	3.610 to 62.548°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -30 ≤ k ≤ 23, -31 ≤ l ≤ 31
Reflections collected	52756
Independent reflections	13936 [R(int) = 0.0435]
Completeness to theta = 62.548°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.876 and 0.707
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	13936 / 84 / 1120

Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0447$, $wR_2 = 0.1187$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0467$, $wR_2 = 0.1205$
Absolute structure parameter	-0.024(8)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.493 and -0.398 e. \AA^{-3}

7.1.6. Kristallstrukturdaten zu $[\text{Pd}(\text{Bpp-cam})\text{Cl}]\text{PF}_6$ **28**

Identification code	SB543
Empirical formula	$\text{C}_{30} \text{H}_{39} \text{Cl} \text{F}_6 \text{N}_5 \text{O} \text{P} \text{Pd}$
Formula weight	772.48
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 \AA
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$P 2_1 2_1 2_1$
Unit cell dimensions	$a = 7.34160(10) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 14.9877(2) \text{\AA}$ $\beta = 90^\circ$. $c = 29.0918(4) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	3201.08(8) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.603 Mg/m^3
Absorption coefficient	0.782 mm^{-1}
$F(000)$	1576
Crystal size	0.560 x 0.100 x 0.080 mm^3
Theta range for data collection	3.058 to 29.999 $^\circ$.
Index ranges	$-10 \leq h \leq 10$, $-20 \leq k \leq 21$, $-40 \leq l \leq 40$
Reflections collected	33854
Independent reflections	9336 [$R(\text{int}) = 0.0381$]
Completeness to $\theta = 25.242^\circ$	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66928
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Data / restraints / parameters	9336 / 0 / 414

Goodness-of-fit on F^2	1.104
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0811
R indices (all data)	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0830
Absolute structure parameter	-0.028(10)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.482 and -1.395 e.Å ⁻³

7.1.7. Kristallstrukturdaten zu [RuCl₂THT₄] **29**

Identification code	B2023S0020.	
Empirical formula	C16 H32 Cl2 Ru S4	
Formula weight	524.62	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	I 4/m	
Unit cell dimensions	a = 9.8915(6) Å	α = 90°.
	b = 9.8915(6) Å	β = 90°.
	c = 10.8104(9) Å	γ = 90°.
Volume	1057.71(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.647 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.386 mm ⁻¹	
F(000)	540	
Crystal size	0.351 x 0.249 x 0.150 mm ³	
Theta range for data collection	2.791 to 33.698°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	16803	
Independent reflections	1106 [R(int) = 0.0614]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	1106 / 0 / 49	
Goodness-of-fit on F^2	1.103	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0179, wR2 = 0.0508	

R indices (all data)	R1 = 0.0212, wR2 = 0.0522
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.754 and -0.778 e.Å ⁻³

7.1.8. Kristallstrukturdaten zu [Ru(Bpp-bu-al)(η²-en)PPh₃](PF₆) **35**

Identification code	B2023S0036
Empirical formula	C ₄₅ H ₅₆ F ₁₂ N ₇ P ₃ Ru
Formula weight	1116.94
Temperature	100(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.0669(7) Å α = 90°. b = 16.7107(10) Å β = 92.051(3)°. c = 26.0568(17) Å γ = 90°.
Volume	4815.7(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.541 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.513 mm ⁻¹
F(000)	2288
Crystal colour and habit	Orange block
Crystal size	0.184 x 0.153 x 0.135 mm ³
Theta range for data collection	1.983 to 36.330°.
Index ranges	-18<=h<=18, -27<=k<=27, -36<=l<=43
Reflections collected	239525
Independent reflections	23351 [R(int) = 0.0563]
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.9080
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²

Data / restraints / parameters	23351 / 0 / 615
Goodness-of-fit on F^2	1.040
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0259, wR2 = 0.0666
R indices (all data)	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0695
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.062 and -0.549 e.Å ⁻³

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

7.2. Lebenslauf

Persönliche Daten

Samuel Brandstetter

geb. in Germersheim

Nationalität: deutsch

Bildungsweg

02/2020 – 06/2023

Promotion

im Arbeitskreis Prof. Dr. Werner R. Thiel

Fachbereich Chemie der RPTU Kaiserslautern-
Landau, Standort Kaiserslautern

*„Neuartige chirale Bispyrazolylpyridinliganden zur
rutheniumkatalysierten enantioselektiven
Transferhydrierung“*

10/2017 – 12/2019

Masterstudium Chemie, M. Sc.

im Arbeitskreis Prof. Dr. Werner R. Thiel

Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern

*„Chirale Liganden für die rutheniumkatalysierte
enantioselektive Transferhydrierung“*

10/2014 – 02/2018

Bachelorstudium Chemie, B. Sc.

im Arbeitskreis Prof. Dr. Werner R. Thiel

Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern

*„Rutheniumkatalysierte Transferhydrierungen von
Acetophenon-Derivaten“*