

Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd- Komplexe: Synthese, Struktur und Additionsreaktionen

Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg

vorgelegt von
Frank Fischer
aus Würzburg

Würzburg 2006

Eingereicht am: _____

bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: _____

2. Gutachter: _____

der Dissertation

1. Prüfer: _____

2. Prüfer: _____

3. Prüfer: _____

des Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums:

Doktorurkunde ausgehändigt am: _____

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation „Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe: Synthese, Struktur und Additionsreaktionen“ selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher noch in anderer Form bereits in anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

(Frank Fischer)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2003 bis März 2006 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter der Anleitung von Prof. Dr. Wolfdieter A. Schenk angefertigt.

Zuerst möchte ich mich bei meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. W. A. Schenk für die Bereitstellung dieses äußerst interessanten Themas bedanken. Auch möchte ich ihm für seine ständige Diskussionsbereitschaft, seine Anregungen und die gewährte Unterstützung danken.

Bei allen Mitgliedern und Ehemaligen des Arbeitskreises möchte ich mich für das gute Arbeitsklima und die ständige Hilfs- und Diskussionsbereitschaft bedanken.

Großer Dank gilt Herrn cand. Chem. R. Sigriz und Herrn cand. Chem. U. Hintermair für Ihr überdurchschnittliches Engagement im Rahmen ihrer F-Praktika. Herrn J. Schmidt und Frau K. Zienert danke ich für die praktische Hilfe im Labor im Zuge ihrer Laborantenausbildung.

Für die stete Diskussionsbereitschaft und die Hilfe bei allen kristallographischen Problemen geht ein herzliches Dankeschön an die Mitarbeiter des Arbeitskreis Stalke sowie an Herrn Dr. K. Radacki vom Arbeitskreis Braunschweig. Herrn Dr. R. Bertermann und Frau M.-L. Schäfer danke ich für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren und die Erfüllung zahlreicher Sonderwünsche. Frau R. Schedl, welche die DSC-Messungen durchführte, und Herrn C. P. Kneis, zuständig für die Elementaranalysen, wünsche ich alles Gute für ihren Ruhestand und bedanke mich nochmals herzlich für die geleistete Arbeit. Allen technischen Angestellten des Hauses danke ich für die handwerklich hochwertige und stets zügige Hilfe bei allen „Sonderaufträgen“ und Reparaturen.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit gilt mein besonders herzlicher Dank Herrn Dr. S. Dilsky, Frau Dr. B. Vedder sowie Herrn Dr. W. Wolfsberger.

Der Firma CEM GmbH, Kamp-Lintfort, danke ich für die zeitweilige Überlassung eines Mikrowellen-Reaktors, Typ „Discover“, zu Testzwecken.

Ganz besonders möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, ohne deren – nicht nur finanzielle – Unterstützung dieses Studium nicht möglich gewesen wäre.

Zu guter Letzt – Danke, Birgit für die gemeinsame Zeit und das Durchstehen aller Höhen und Tiefen.

Allen Freunden und Mitarbeitern, die an dieser Stelle vielleicht zu kurz gekommen sein könnten – Danke!

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht

F. Fischer, W. A. Schenk, *GDCh-Jahrestagung Chemie*, 11. – 14. September **2005**,
Universität Düsseldorf.

„Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe: Synthese, Struktur, Addition von
Nucleophilen, Dienen und Dienophilen“

F. Bock, F. Fischer, W. A. Schenk, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 68 – 69.

„Diastereoselective Proton Transfer: A Route to Enantiomerically Pure Halfsandwich
Rhenium Complexes“

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Kenntnisstand	3
2.1 Freie Thioaldehyde	3
2.1.1 Eigenschaften	3
2.1.2 Synthese	4
2.1.3 Reaktionen	7
2.2 Thioaldehyd-Komplexe.....	10
2.2.1 Eigenschaften	10
2.2.2 Synthese	11
2.2.3 Reaktionen	13
3. Aufgabenstellung	18
4. Diskussion der Ergebnisse.....	19
4.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Chloro-Komplexe	19
4.2 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe.....	26
4.3 Darstellung kationischer Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe	28
4.3.1 Synthese achiraler Thiobenzaldehyd-Komplexe	28
4.3.2 Synthese chiraler Thiobenzaldehyd-Komplexe	33
4.3.3 Synthese chiraler Thiozimtaldehyd-Komplexe	40
4.4 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an Thiozimtaldehyd-Komplexen.....	41
4.4.1 Umsetzungen von achiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen mit Acrolein	41
4.4.2 Umsetzungen von 21 mit Dienophilen	45
4.5 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen.....	46
4.5.1 Umsetzungen von achiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Dienen	46
4.5.1.1 Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	46
4.5.1.2 Reaktionen mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien	48
4.5.1.3 Reaktionen mit 2,3-Diphenyl-1,3-butadien	49
4.5.1.4 Reaktionen mit Cyclopentadien	49
4.5.2 Umsetzungen von chiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Dienen ..	52
4.5.2.1 Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien	52
4.5.2.2 Reaktionen mit Cyclopentadien	52

4.6 Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen	57
4.6.1 Umsetzungen von achiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Enolaten.....	57
4.6.1.1 Reaktionen mit Acetylacetonat.....	57
4.6.1.2 Reaktionen mit Malonsäurediethylesterat	60
4.6.1.3 Reaktionen mit 2-Methylacetessigsäureethylesterat.....	62
4.6.1.4 Reaktionen mit 2-Methylacetessigsäure- <i>tert</i> -butylesterat	65
4.6.2 Umsetzungen von chiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Enolaten	67
4.7 Versuche zur Darstellung von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen	69
4.8 Fazit und Ausblick	72
5. Experimentalteil.....	73
5.1 Arbeitsmethoden	73
5.1.1 Generelle Versuchsdurchführung	73
5.1.2 Analytische Methoden.....	73
5.1.3 Spektroskopische Methoden.....	73
5.1.4 Kristallstrukturanalysen	74
5.1.5 Lösungsmittel.....	74
5.1.6 Ausgangsverbindungen	75
5.2 Beschreibung der Versuche	75
5.2.1 Darstellung der Chloro-Komplexe	75
5.2.2 Darstellung der Hydrogensulfid-Komplexe.....	78
5.2.3 Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe	82
5.2.4 Cycloadditionsreaktionen an Thiozimtaldehyd-Komplexen	91
5.2.5 Cycloadditionsreaktionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen.....	95
5.2.6 Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen	107
5.2.7 Versuche zur Darstellung von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen.....	130
6. Zusammenfassung.....	133
6. Summary	143
7. Literaturverzeichnis	153
8. Anhang.....	157

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

acac	Acetylacetonat
Ar	Aryl
<i>t</i> -Bu	<i>tertiär</i> -Butyl
CHIRAPHOS	(2 <i>S</i> ,3 <i>S</i>)-(-)-Bis(diphenylphosphino)butan
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cp [*]	Pentamethylcyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
DA	Diels-Alder
DIOP	(4 <i>S</i> ,5 <i>S</i>)-(+)-4,5-Bis(diphenylphosphinomethyl)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan
dmpe	1,2-Bis(dimethylphosphino)ethan
dppa	Bis(diphenylphosphino)amin
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppp	1,3-Bis(diphenylphosphino)propan
dpype	1,2-Bis(dipyrrrolylphosphino)ethan
Et	Ethyl
Flu	Fluorenyl
HDA	Hetero-Diels-Alder
Ind	Indenyl
i. Vak.	im Vakuum
<i>kat.</i>	Katalytische Menge
maese	2-Methylacetessigsäureethylesterat
maest	2-Methylacetessigsäure- <i>tert</i> -butylesterat
mde	Malonsäurediethylesterat
Me	Methyl
Ph	Phenyl
RT	Raumtemperatur
<i>s</i> -Mes	<i>super</i> -Mesityl
THF	Tetrahydrofuran

Positionen von Substituenten an aromatischen Resten:

<i>o</i>	ortho
<i>m</i>	meta
<i>p</i>	para

NMR-Spektren:

s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
q	Quartett
sept	Septett
m	Multiplett
b	verbreitertes Signal
v	virtuelles Signal
DEPT	Distortionless Enhancement by Polarisation Transfer
COSY	Correlated Spectroscopy
n. gef.	nicht gefunden

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und sind in ppm angegeben. Fettgedruckte Ziffern weisen auf Verbindungen hin, Zahlen in hochgestellten eckigen Klammern verweisen auf Literaturzitate. Tabellen und Abbildungen sind durchgehend nummeriert.

Verzeichnis der Verbindungen

- 1 [IndRu(PPh₃)₂Cl]
- 2 [IndRu(dppe)Cl]
- 3 [IndRu(dpppe)Cl]
- 4 [IndRu(DIOP)Cl]
- 5 [IndRu(CHIRAPHOS)Cl]
- 6 [IndRu(PPh₃)₂SH]
- 7 [IndRu(DIOP)SH]
- 8 [IndRu(CHIRAPHOS)SH]
- 9 [IndRu(dpppe)SH]
- 10 [IndRu(dppe)SH]
- 11 [IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆
- 12 [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆
- 13 [IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆
- 14 [IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆
- 15 [IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆
- 16 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆
- 17 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆
- 18 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆
- 19 [IndRu(DIOP){SCH(C₆H₅)}]PF₆
- 20 [IndRu(DIOP){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆
- 21 [IndRu(CHIRAPHOS){S=CH-CH=CH(C₆H₅)}]PF₆
- 22 [IndRu(dppe){S=CH-CH=CH(C₆H₅)}]PF₆
- 23 [IndRu(dppe){S=CH-CH=CH(*p*-Me₂N-C₆H₄)}]PF₆
- 24 C₁₂H₁₂OS
- 25 C₁₄H₁₇NOS
- 26 [IndRu(dppe)(NCMe)]PF₆
- 27 [IndRu(CHIRAPHOS)(NCMe)]PF₆
- 28 [IndRu(dppe)(SC₁₃H₁₆)]PF₆
- 29 [IndRu(dppe)(SC₁₄H₁₈O)]PF₆
- 30 [IndRu(dppe)(SC₁₃H₁₅Cl)]PF₆
- 31 [IndRu(dppe)(SC₁₃H₁₅NO₂)]PF₆
- 32 C₁₃H₁₆O₂S

- 33 [IndRu(dppe)(SC₁₂H₁₂)]PF₆
34 [IndRu(dppe)(SC₁₃H₁₄O)]PF₆
35 [IndRu(dppe)(SC₁₂H₁₁Cl)]PF₆
36 [IndRu(dppe)(SC₁₂H₁₁NO₂)]PF₆
37 C₁₂H₁₂S
38 C₁₂H₁₁ClS
39 [IndRu(DIOP)(SC₁₂H₁₁Cl)]PF₆
40 [IndRu(dppe){SCH(acac)(C₆H₅)}]
41 [IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-MeO-C₆H₄)}]
42 [IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
43 [IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-NO₂-C₆H₄)}]
44 [IndRu(dppe){SCH(acac)(C₆F₅)}]
45 [IndRu(dppe){SCH(mde)(C₆H₅)}]
46 [IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-MeO-C₆H₄)}]
47 [IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
48 [IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-NO₂-C₆H₄)}]
49 [IndRu(dppe){SCH(mde)(C₆F₅)}]
50 [IndRu(dppe){SCH(maese)(C₆H₅)}]
51 [IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-MeO-C₆H₄)}]
52 [IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
53 [IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-NO₂-C₆H₄)}]
54 [IndRu(dppe){SCH(maese)(C₆F₅)}]
55 [IndRu(dppe){SCH(maest)(C₆H₅)}]
56 [IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-MeO-C₆H₄)}]
57 [IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
58 [IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-NO₂-C₆H₄)}]
59 [IndRu(dppe){SCH(maest)(C₆F₅)}]
60 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(acac)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
61 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(acac)(C₆F₅)}]
62 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(mde)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
63 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maese)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
64 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maese)(C₆F₅)}]
65 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maest)(*p*-Cl-C₆H₄)}]
66 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maest)(C₆F₅)}]

- 67** [FluRu(PPh₃)₂Cl]
- 68** [FluRu(dppe)Cl]
- 69** [Ru(dppe)₂Cl₂]
- 70** [FluRu(COD)Cl]

1. Einleitung

Halbsandwich-Komplexe der Übergangsmetalle stellen seit über 50 Jahren einen festen Bestandteil der metallorganischen Chemie dar.^[1] Bis heute nimmt bei dieser Verbindungsklasse der Cyclopentadienyl-Ligand eine herausragende Stellung ein. Verbindungen mit anderen anionischen 6π -Liganden, wie z.B. Indenyl oder Fluorenyl, wurden bisher weit weniger untersucht, obwohl zwei Tatsachen ihre Verwendung ausgesprochen interessant erscheinen lassen:

Zum einen kann bei Verwendung von Indenyl oder Fluorenyl an Stelle von Cyclopentadienyl eine bis zu 10^8 -fache Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeiten in Ligandenaustausch-Reaktionen beobachtet werden. Dieser Befund ist in der Literatur unter der Bezeichnung „Indenyl-Effekt“ bekannt und wurde erstmals 1983 von Basolo und Mitarbeitern beschrieben.^[2] Der Grund hierfür liegt in der Fähigkeit des Indenylliganden, seine Koordination von η^5 auf η^3 zu ändern. Triebkraft dieser Reaktion ist die Rearomatisierung des Sechsrings beim Wechsel zur η^3 -Koordination. Durch diesen Shift wird eine weitere Koordinationsstelle am Metall freigegeben, wodurch der Übergangszustand einer S_N2 -Reaktion im Gegensatz zu Cyclopentadienyl-Komplexen stabilisiert wird.

Des Weiteren wurde bei vielen Reaktionen beobachtet, dass Indenyl- oder Fluorenylliganden stereochemischen Einfluss auf den Reaktionsverlauf nehmen. Bekanntestes Beispiel hierfür ist wohl der Austausch von Cyclopentadienyl durch Indenyl bei Zirkonocen-Katalysatoren in der Olefin-Polymerisation, bekannt unter dem Namen Ziegler-Natta-Synthese. Während Cyclopentadienyl als Ligand bei der Propylen-Polymerisation ein ataktisches Produktgemisch liefert, kann durch Einsatz entsprechender Indenyl-Komplexe eine Isotaktizität von über 90% erreicht werden. Bei einer Jahresproduktion von fast 30 Millionen Tonnen Polypropylen hat die Entwicklung möglichst effizienter Katalysatoren natürlich auch hohe wirtschaftliche Bedeutung.^[3]

Aufgrund dieser Fakten ist es nicht erklärlich, warum gegenüber Cyclopentadienyl-alternative 6π -Liganden in der klassischen metallorganischen Chemie bisher eher wenig Beachtung fanden. Deutlich gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeiten und die Aussicht auf bessere Stereoselektivitäten sollten ausreichend Anreiz zur

1. Einleitung

Beschäftigung mit diesen Liganden bieten. Die vorliegende Arbeit beschreibt die Synthese neuartiger Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe sowie Untersuchungen zu deren Reaktivität.

2. Kenntnisstand

2.1 Freie Thioaldehyde

2.1.1 Eigenschaften

Freie Thioaldehyde stellen eine Verbindungsklasse dar, deren erste stabile Vertreter seit Mitte des 20. Jahrhunderts bekannt sind. Die Isolierung der Monomere scheitert allerdings meist an der erhöhten Oligo- und Polymerisationsneigung der Thioaldehyde. Die hohe Reaktivität lässt sich mit der geringen Orbitalüberlappung der C-S- π -Bindung erklären, da Schwefel als Element der 3. Periode nur unter Einbeziehung eines 3p-Orbitals eine π -Bindung ausbilden kann. Daher besitzt die C=S-Doppelbindung eine um ca. 210 kJ/mol niedrigere Bindungsenergie als die C=O-Doppelbindung.^[4]

Ferner ist die Elektronegativität des Schwefels geringer als die des Sauerstoffs, weshalb die C=S-Doppelbindung im Vergleich zur C=O-Doppelbindung eine geringere Polarität aufweist.^[5] Deswegen können nucleophile Additionen sowohl am Kohlenstoff- (carbophil) als auch am Schwefelatom (thiophil) erfolgen.^[6-8]

Betrachtet man die HOMO- und LUMO-Energieniveaus von Aldehyden und Ketonen im Vergleich zu den entsprechenden Thioverbindungen, wird ein weiterer Unterschied ersichtlich. Thiocarbonylverbindungen besitzen ein höher liegendes HOMO und ein tiefer liegendes LUMO als die entsprechenden Sauerstoffanaloge, woraus sowohl erhöhte Nucleophilie als auch erhöhte Elektrophilie im Vergleich zu Aldehyden resultiert (Abbildung 1).^[9, 10]

2. Kenntnisstand

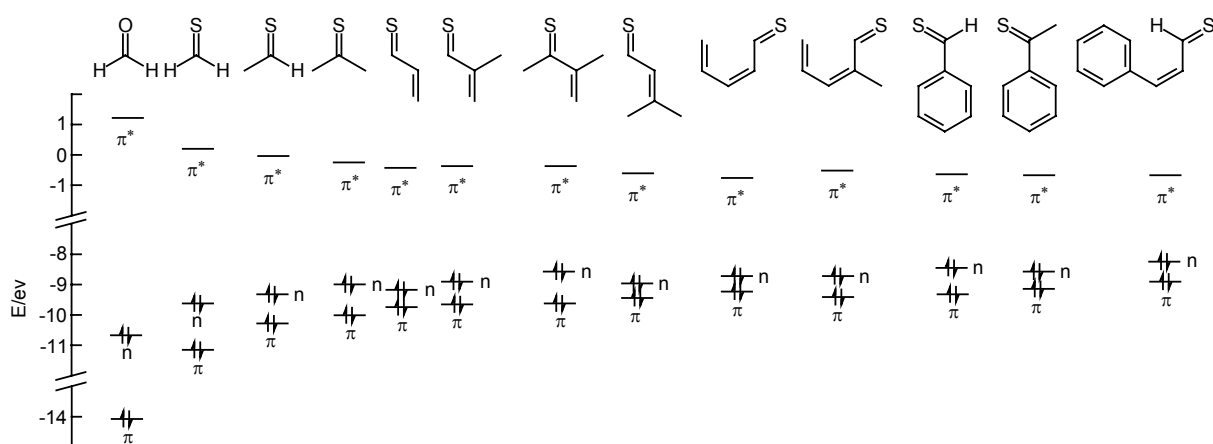


Abbildung 1: Energien der Grenzorbitale von Thiocarbonylverbindungen

2.1.2 Synthese

Aus den oben genannten Gründen lassen sich stabile Thioaldehyde nur dann erhalten, wenn sie elektronisch oder sterisch stabilisiert sind. Im Jahr 1960 wurden von Woodward die ersten elektronisch stabilisierten Thioaldehyde publiziert, in denen eine Resonanzstabilisierung durch π -Wechselwirkung zwischen der C=S-Doppelbindung und einem Heteroatom stattfindet (Abbildung 2).^[11]

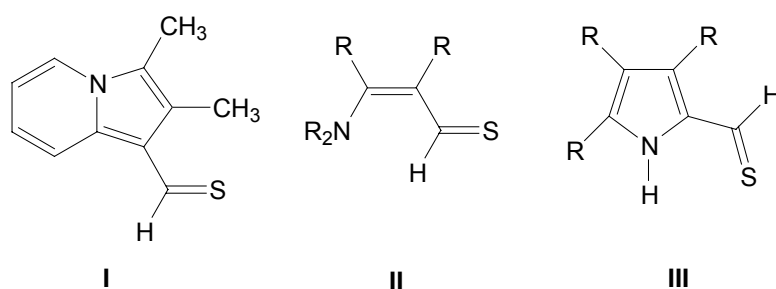


Abbildung 2: Resonanzstabilisierte Thioaldehyde

Okazaki und Mitarbeiter berichteten mehr als 20 Jahre später von der Synthese der ersten sterisch stabilisierten Thioaldehyde.^[12, 13] Beispiele hierfür sind 2,4,6-Tri-*tert*-butylthiobenzaldehyd (IV),^[12, 13] Tris(trimethylsilyl)ethanthial (V),^[14] sowie 2,4,6-Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]thiobenzaldehyd (VI)^[15] (Abbildung 3).

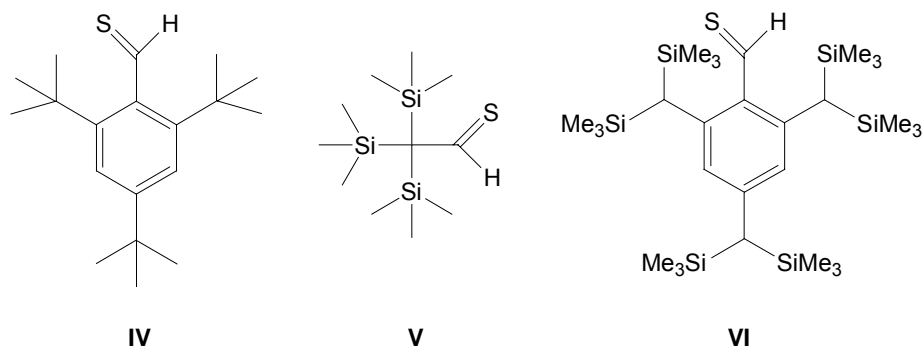
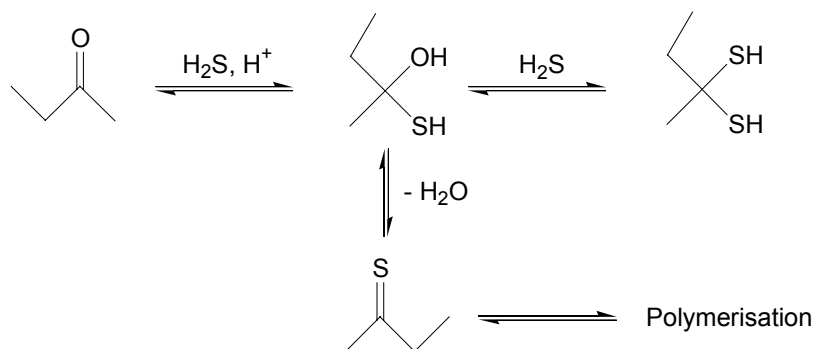


Abbildung 3: Sterisch stabilisierte Thioaldehyde

In der Literatur sind inzwischen eine Vielzahl an Darstellungsmöglichkeiten für Thioaldehyde publiziert worden. In den meisten Fällen wird jedoch die Route der direkten Thionierung einer Carbonylgruppe mit Schwefelwasserstoff oder einem phosphorhaltigen Schwefelübertragungsreagenz gewählt. Die säurekatalysierte Umsetzung einer Carbonylverbindung mit Schwefelwasserstoff besitzt den Nachteil, dass einige Nebenprodukte entstehen können (Schema 1).^[6, 16-18]

Schema 1: Umsetzung von Carbonylverbindungen mit H₂S-Gas

Daher wird der Sauerstoff-Schwefel-Austausch häufig mit Phosphorpentasulfid^[19] oder mit dem Lawesson's Reagenz^[20-24] durchgeführt (Abbildung 4). Ersteres kann aufgrund seines Lösungsverhaltens nur in Pyridin oder Diglyme eingesetzt werden, das Lawesson's Reagenz hingegen ist in vielen organischen Solvenzien verwendbar.

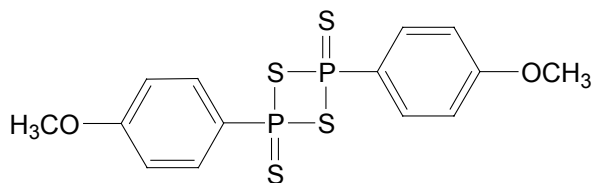
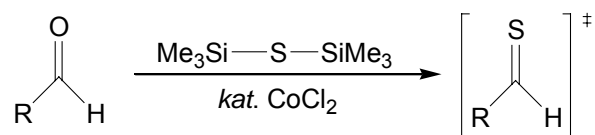


Abbildung 4: Lawesson's Reagenz

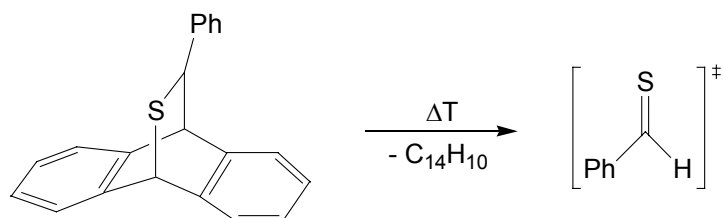
Hexamethyldisilathian und vergleichbare Sulfide haben ebenfalls große Bedeutung bei der direkten Umwandlung von Aldehyden in Thioaldehyde erlangt. Die oft nur mäßigen Ausbeuten können durch Zugabe von Katalysatoren, z.B. Kobalt(II)chlorid oder Trimethylsilyltrifluormethansulfonat, erheblich gesteigert werden (Gleichung 1).^[25, 26]

Gleichung 1:



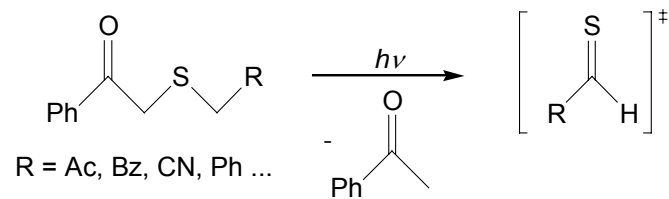
Die als reaktive Zwischenstufe entstehenden Thioaldehyde können beispielsweise mit konjugierten Dienen abgefangen werden.^[24] Die Umkehrung, also die Freisetzung eines Thioaldehyds durch Retro-Diels-Alder-Reaktion aus einem Cycloaddukt, ist in der Literatur ebenfalls vielfach beschrieben. Besonders geeignet ist hierfür das Cycloaddukt aus Thioaldehyden und Anthracen, da die Cycloreversion aus sterischen Gründen hier sehr leicht abläuft (Gleichung 2).^[27]

Gleichung 2:



Eine weitere gebräuchliche Methode zur *in situ* Darstellung von Thioaldehyden ist die photolytische Spaltung von α -Thioacetophenonen. Diese erstmals von Vedejs publizierte Methode verläuft nach einem Norrish-Typ-II-Mechanismus (Gleichung 3).^[28]

Gleichung 3:

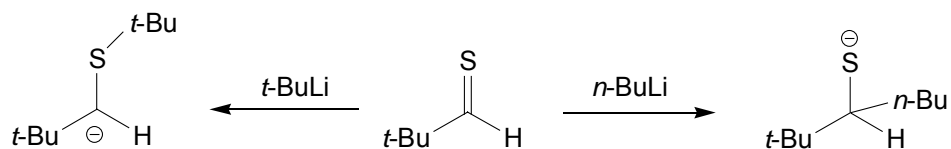


Darüber hinaus wurde eine Vielzahl weiterer Synthesen für teilweise sehr spezielle Anwendungen entwickelt und publiziert, auf die hier nicht näher eingegangen wird.^[29]

2.1.3 Reaktionen

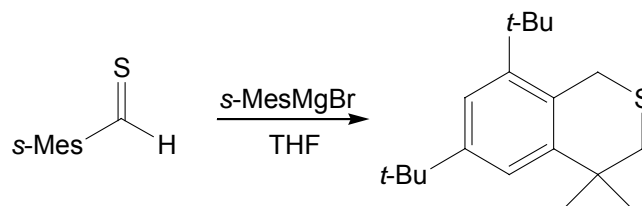
Die C=S-Funktion in Thioaldehyden reagiert aufgrund ihrer im Vergleich zur C=O-Bindung geringeren Stabilität leicht mit Elektrophilen, Nucleophilen und Radikalen. Während elektrophile Angriffe immer regioselektiv am Schwefelatom erfolgen, zeigen demgegenüber Nucleophile ein anderes Verhalten. Je nach Art des Nucleophils erfolgt dessen Angriff entweder am Schwefel- oder am Kohlenstoffatom der C=S-Funktion (Gleichung 4).^[30]

Gleichung 4:



Ein Beispiel für eine elektrophile Addition mit darauffolgendem intramolekularem Ringschluss zeigt Gleichung 5 am Beispiel des *super*-Mesitylthioaldehyds.^[31]

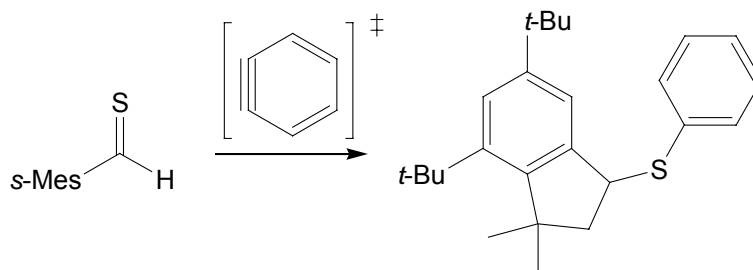
Gleichung 5:



2. Kenntnisstand

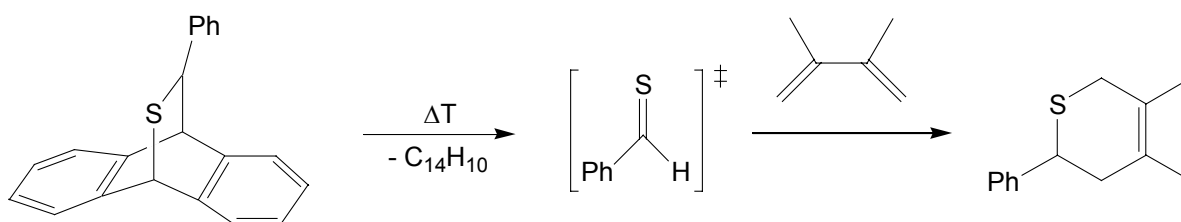
Unerwartetes Reaktionsverhalten zeigt der gleiche Thioaldehyd bei Umsetzung mit Dehydrobenzol (Gleichung 6). Statt einer Cycloaddition findet eine Radikalreaktion zum 1-Indenylphenylsulfid statt.

Gleichung 6:



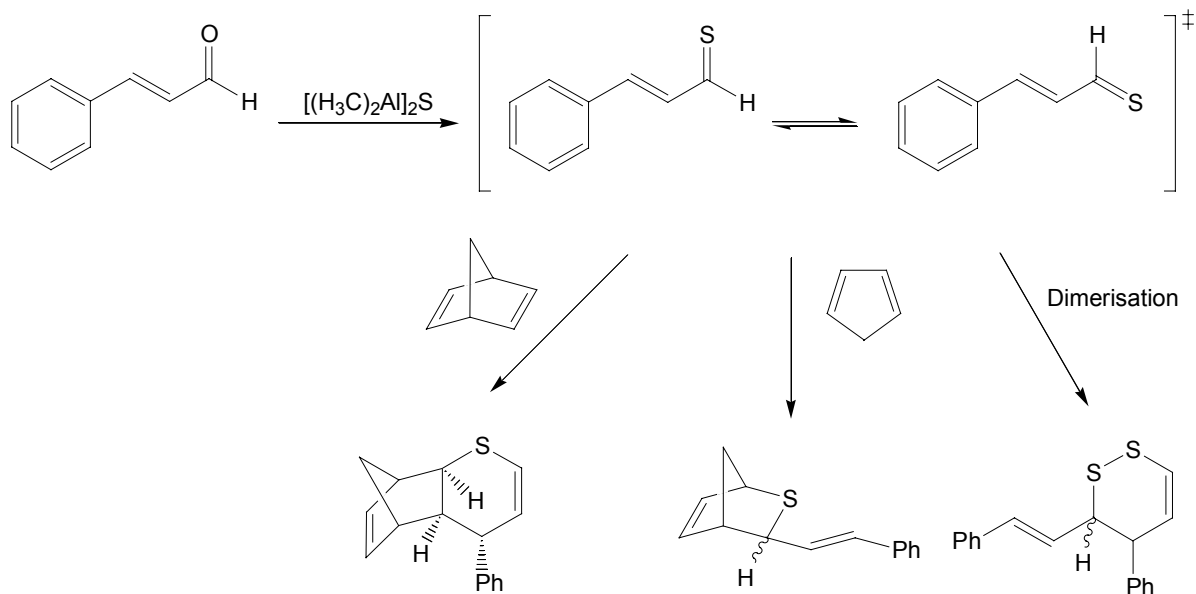
In Hetero-Diels-Alder-Reaktionen können Thioaldehyde als Dienophile eingesetzt werden. Gegenüber 1,3-Dienen zeigen sie im Vergleich zu ihren Sauerstoffanaloga eine deutlich gesteigerte Reaktivität. Eine Einschränkung des präparativen Nutzens dieser Reaktion ergibt sich durch die Tatsache, dass die Thioaldehyde in Dominoartigen Reaktionen erst *in situ* erzeugt werden müssen, um dann von einem in der Reaktionsmischung bereits vorhandenen Dien abgefangen zu werden. Häufig verwendete Diene sind hierbei Cyclopentadien oder 2,3-Dimethylbutadien. Ein Beispiel ist das in Gleichung 7 gezeigte Dihydro-Thiopyran, welches durch Reaktion von Thiobenzaldehyd mit 2,3-Dimethylbutadien generiert wird.^[27]

Gleichung 7:



Bei Verwendung von asymmetrischen Dienen können unterschiedliche Regioisomere gebildet werden. MO-Berechnungen und experimentelle Daten lassen dabei meist Rückschlüsse auf die zu erwartende Regioselektivität einer Reaktion zu. Bestimmend hierfür sind vor allem die Grenzorbitalkoeffizienten und die Energieunterschiede der HOMO-LUMO-Wechselwirkung, welche maßgeblich von Art und Position der Substituenten an Dien und Dienophil abhängen.

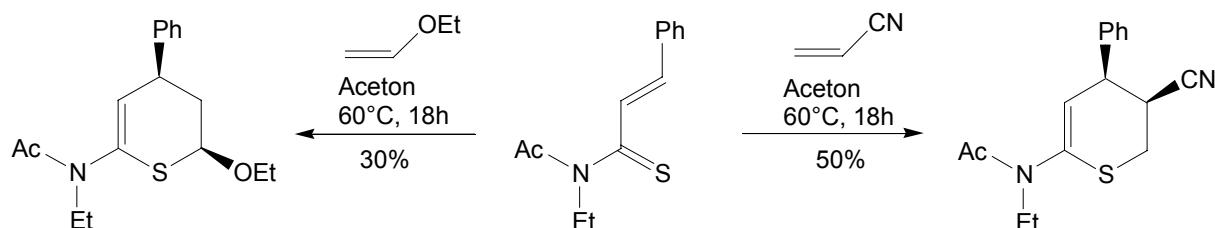
Ebenso ist der Einsatz von 1,3-Thiobutadienderivaten als Diene in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen möglich. So können beispielsweise Thiozimtaldehyde, welche durch Reaktion von Zimtaldehyden mit Bis(dimethylaluminium)sulfid gebildet werden, in Abfangreaktionen mit Cyclopentadien oder Norbornadien umgesetzt werden. Liegt kein Abfangreagenz in der Lösung vor, erfolgt spontane Dimerisierung (Schema 2).^[32]



Schema 2: Reaktionen des Thiozimtaldehyds

Einige 1,3-Thiobutadiene reagieren sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Dienophilen. Beispiel hierfür ist die in Gleichung 8 gezeigte Verbindungsklasse, welche mit Ethylvinylether und mit Acrylnitril zur Reaktion gebracht werden kann.^[33, 34]

Gleichung 8:



2.2 Thioaldehyd-Komplexe

2.2.1 Eigenschaften

Wie eingangs erwähnt, existieren verschiedene Möglichkeiten zur Stabilisierung von Thioaldehyden. Eine Alternative ist die sterische Abschirmung der C=S-Funktion durch sperrige Substituenten, eine weitere ist die elektronische Stabilisierung durch π -Wechselwirkung der Thiocarbonylgruppe mit einem Heteroatom wie Stickstoff oder Sauerstoff. Die dritte Möglichkeit stellt die Koordination des Thioaldehyds an ein Metall dar.^[35]

Dabei existieren grundsätzlich zwei Möglichkeiten der Koordination des Thioaldehyds an das Metallzentrum: Zum einen kann der Thioaldehyd η^1 oder *end-on* über ein freies Elektronenpaar am Schwefel an das Zentralatom gebunden sein, zum anderen kann eine η^2 oder *side-on* Koordination an die C=S-Doppelbindung erfolgen (Abbildung 5).^[36]

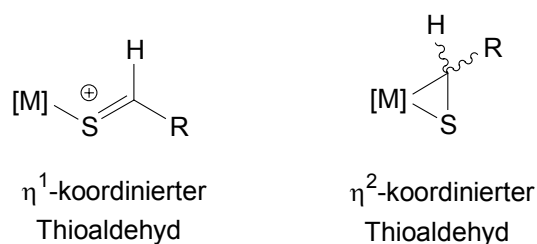


Abbildung 5: Koordinationsmöglichkeiten der Thioaldehyd-Liganden

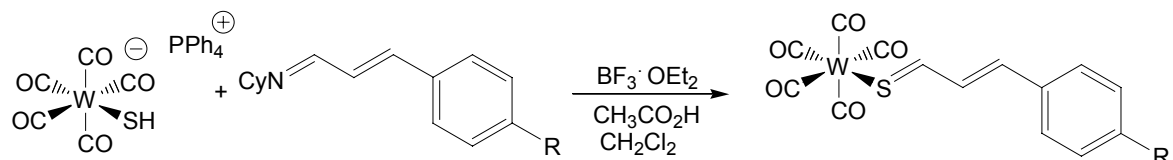
Bei den meisten der bisher bekannten Thioaldehyd-Komplexen handelt es sich um den *end-on* koordinierten Typ. Die Substituenten an der C=S-Funktionalität können dabei *cis* oder *trans* zueinander stehen. In einigen Fällen wurde auch ein η^1/η^2 -Gleichgewicht beobachtet, dessen Lage von der Solvenspolarität, der Temperatur und den elektronischen Verhältnissen bzw. den Substituenten an Metall und Thioaldehyd abhängt.^[36, 37]

Die Thioaldehyd-Metallkomplexe sind mikrokristalline Feststoffe, welche meist leicht handhabbar, langfristig lagerfähig und oftmals sogar begrenzt luft- und wasserstabil sind. In der Vielfalt ihrer Folgereaktionen stehen sie freien oder *in situ* erzeugten Thioaldehyden in nichts nach.

2. Kenntnisstand

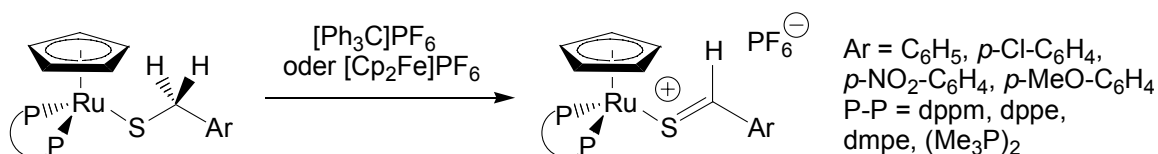
Durch Umsetzung von Wolfram-Hydrogensulfid-Komplexen mit verschiedenen Zimtaldehyd-Cyclohexyliminen gelangten Muraoka et al. zu Wolfram-Thiozimtaldehyd-Komplexen (Gleichung 12).^[41]

Gleichung 12:



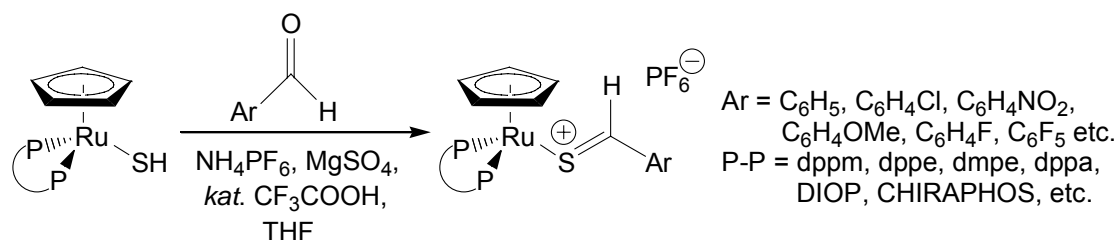
Von Schenk und Mitarbeitern wurden erstmals Ruthenium- und Rhenium-Thiobenzaldehyd-Komplexe durch β -Hydridabstraktion aus Thiolat-Komplexen dargestellt. Als Oxidationsmittel kamen Trityliumhexafluorophosphat oder Ferroceniumhexafluorophosphat zum Einsatz (Gleichung 13).^[36, 42]

Gleichung 13:

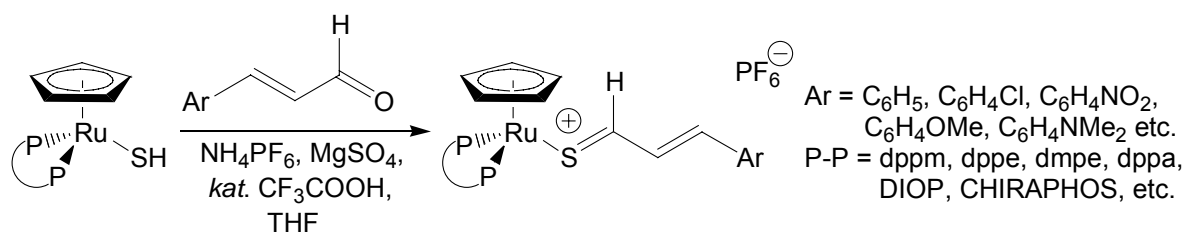


Nach der von Angelici beschriebenen Kondensationsmethode (s.o.) wurden auch von Schenk et al. eine Reihe von Thioaldehyd-Komplexen mit den Metallen Rhenium, Ruthenium und Wolfram synthetisiert. Das Verfahren wurde in einigen präparativen Details modifiziert und verbessert, Ausgangsverbindungen stellen aber nach wie vor Hydrogensulfid-Komplexe dar, welche mit den jeweiligen Aldehyden umgesetzt werden. Die Gleichungen 14 und 15 zeigen exemplarisch die Reaktionen der Cyclopentadienyl-Ruthenium-Hydrogensulfid-Komplexe mit Benzaldehyden bzw. Zimtaldehyden.^[43]

Gleichung 14:

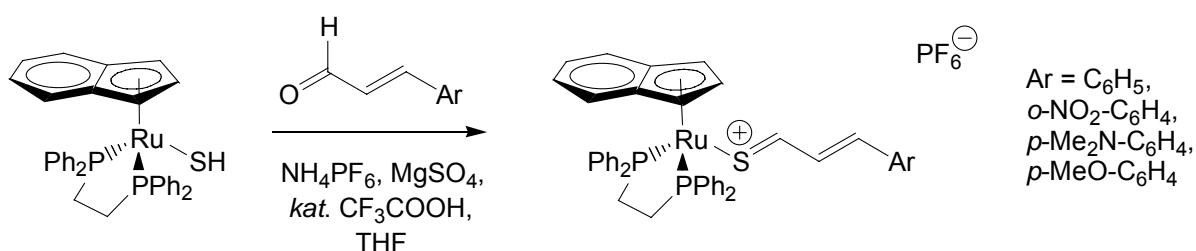


Gleichung 15:



Erste Versuche zur Darstellung von Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexen wurden ebenfalls unternommen. So gelang die Darstellung von fünf verschiedenen Thiozimaldehyd-Komplexen mit dem Chelatliganden dppe (Gleichung 16). Die Verwendung des Phosphans dppm hingegen resultiert in der Bildung von Zersetzungsprodukten.^[44]

Gleichung 16:



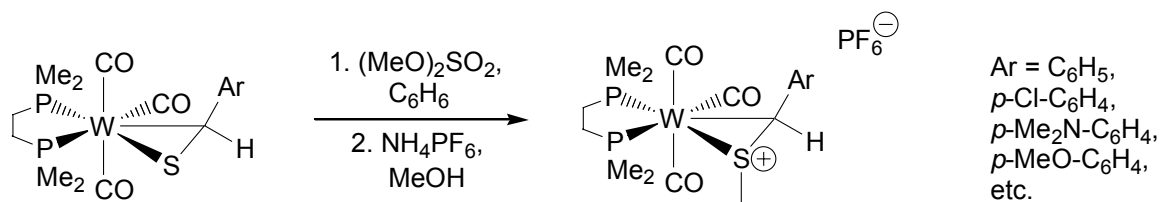
2.2.3 Reaktionen

In der Mannigfaltigkeit der Folgereaktionen stehen Thioaldehyd-Komplexe den freien Thioaldehyden in nichts nach. So sind beispielsweise Reaktionen mit Elektrophilen, Nucleophilen sowie verschiedene Cycloadditionsreaktionen publiziert worden. Die folgenden Beispiele, welche alle aus der Arbeitsgruppe Schenk stammen, sollen nur einen kurzen Einblick in dieses Themengebiet vermitteln.

Die Addition von Elektrophilen ist bei den in Gleichung 17 gezeigten Komplexen aufgrund der η^2 -Koordination des Thioaldehyd-Liganden leicht möglich. Mit Dimethylsulfat wird der entsprechende S-methylierte, kationische Komplex gebildet.^[45]

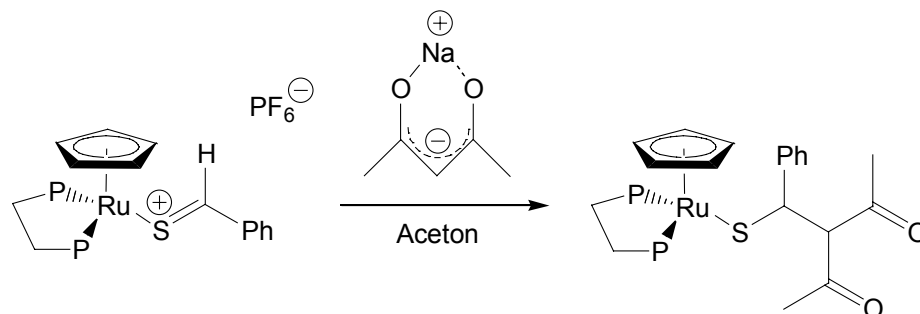
2. Kenntnisstand

Gleichung 17:



Ist der Thioaldehyd-Ligand hingegen *end-on* an das Metall gebunden, so geht er bereitwillig Reaktionen mit Nucleophilen ein. Während Organolithium- und Grignard-Reagenzien aufgrund konkurrierender Redoxreaktionen gelegentlich zur Bildung unerwünschter Nebenprodukte führen, verlaufen Additionen von Hydrid, Cyanid, Trimethylphosphan, Thiolaten oder von Nucleophilen des Enolat-Typs in der Regel glatt und in hohen Ausbeuten. Gleichung 18 zeigt exemplarisch die Addition von Natriumacetylacetonat an einen Ruthenium-Thiobenzaldehyd-Komplex. Diese Synthesemethode ermöglicht relativ einfachen Zugang zu hoch funktionalisierten Thiolaten.^[36, 46, 47]

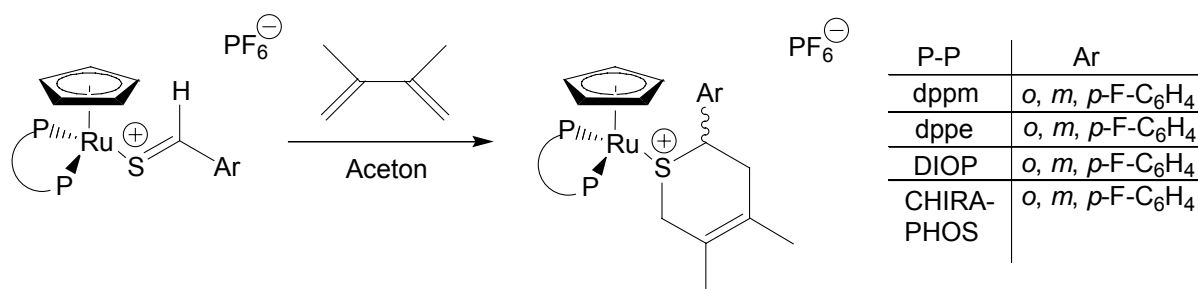
Gleichung 18:



Die C=S-Funktionalität in η^1 -gebundenen Thioaldehyden legt die Verwendung dieser Verbindungsklasse als Dienophile in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen nahe. Entsprechende Versuche wurden sowohl mit offenkettigen (z.B. 2,3-Dimethylbutadien) als auch mit cyclischen Dienen (z.B. Cyclopentadien) unternommen. Man erhält die entsprechenden metallgebundenen Thiopyrane in guten Ausbeuten. Mit steigendem sterischen Anspruch des Metallfragments bzw. des Diens liegt das Gleichgewicht der Reaktion aber zunehmend auf der Eduktseite oder es findet überhaupt keine Reaktion mehr statt. Durch die Verwendung asymmetrischer Diene, wie beispielsweise Isopren oder Myrcen, zeigt sich die ausgesprochene Regioselektivität der Reaktion, da in den meisten Fällen nur ein

Regioisomer gebildet wird. Der Einsatz chiraler Chelatphosphane am Metall führt zur Bildung von Diastereomeren, die Diastereoselektivitäten sind dabei mäßig bis gut. Die bei der Reaktion entstehenden cyclischen Thioether lassen sich mit Natriumiodid quantitativ vom Metallfragment abspalten. In Gleichung 19 ist beispielhaft die Addition von 2,3-Dimethylbutadien an einige Ruthenium-Thiobenzaldehyd-Komplexe gezeigt.^[36, 46]

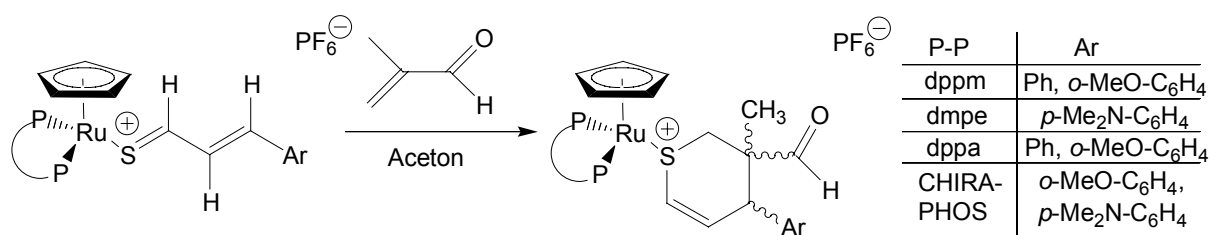
Gleichung 19:



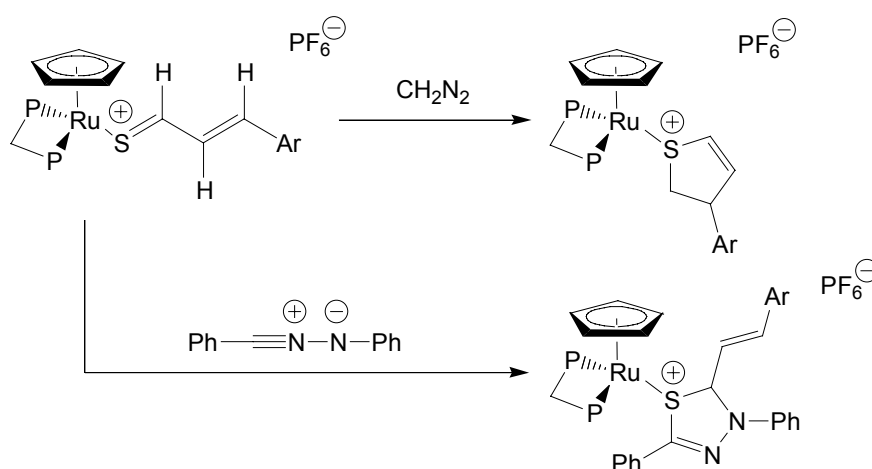
Metallgebundene Thiozimaldehyde können mit ihren zwei konjugierten Doppelbindungen auch als Diene in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen eingesetzt werden. Interessanterweise reagieren sie sowohl mit elektronenarmen (z.B. Methacrolein) als auch mit elektronenreichen (z.B. Ethylvinylether) oder elektronisch neutralen Dienophilen (z.B. Norbornen). Die Additionen verlaufen alle regioselektiv, es wird stets nur ein Regioisomer gebildet. Die Diastereoselektivitäten bewegen sich bei dieser Reaktion ebenfalls im mäßigen bis brauchbaren Bereich und sind durch die Verwendung chiraler Chelatphosphane nur bedingt steigerbar. Wird das Metallfragment durch seine Substituenten sterisch zu anspruchsvoll, so spaltet der entstehende cyclische Thioether nach der Reaktion gleich vom Metall ab. Durch Erhitzen der Ruthenium-Thiopyran-Komplexe in Acetonitril kann diese Abspaltung auch forciert werden, um so einen Reaktionskreislauf zu realisieren. In Gleichung 20 ist exemplarisch die Reaktion einiger Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe mit Methacrolein dargestellt.^[48-50]

2. Kenntnisstand

Gleichung 20:



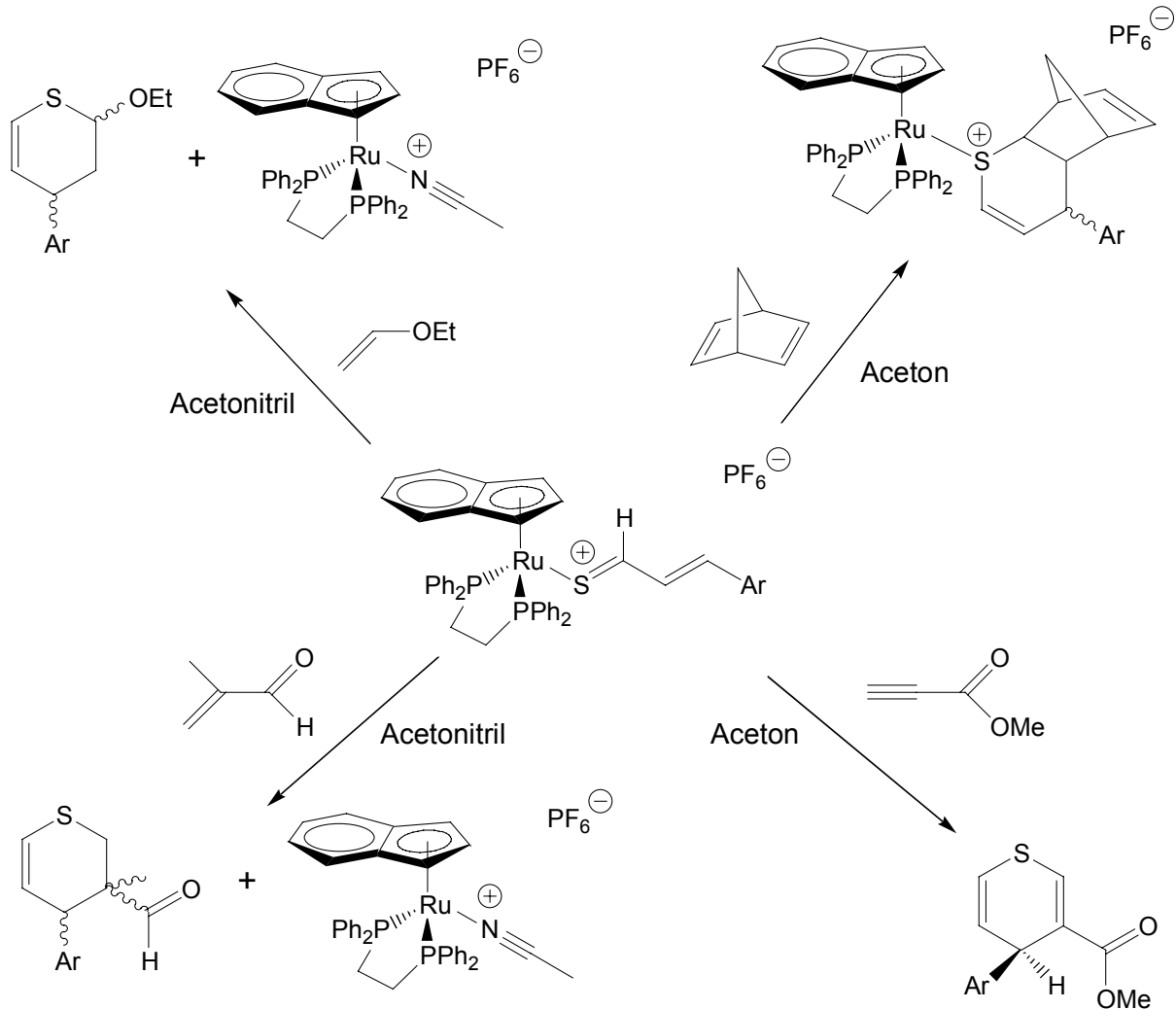
Außer Hetero-Diels-Alder-Reaktionen sind noch eine Reihe weiterer Cycloadditionsreaktionen an diesem Verbindungstyp möglich. Vor allem Cycloadditionsreaktionen mit 1,3-Dipolen wurden eingehend untersucht. Diese sind sowohl an Thiobenzaldehyd- als auch an Thiozimaldehyd-Komplexen durchgeführt worden. Mit Thiocarbonyl-Yliden und Nitriliminen werden so beispielsweise in einer [3+2]-Cycloaddition die entsprechenden fünfgliedrigen Heterocyclen gebildet. Bei der Reaktion von Diazomethan mit Thiozimaldehyd-Komplexen hingegen findet eine [4+1]-Cycloaddition statt. Dabei wird ein Fünfring mit nur einem Heteroatom gebildet. Schema 3 verdeutlicht die geschilderten Sachverhalte an einem Beispiel.^[43, 49, 51]



Schema 3: Reaktionen von Thiozimaldehyd-Komplexen mit 1,3-Dipolen

Die bereits bekannten, achiralen Indenyl-Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe (siehe Kapitel 2.2.2) wurden auch auf Ihre Reaktivität als Diene in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen hin überprüft. Dabei zeigte sich eine im Vergleich zu analogen Cyclopentadienyl-Komplexen deutlich verringerte Reaktivität, während die Diastereoselektivitäten meist vergleichbar waren. Auch hier sind Reaktionen mit elektronenarmen, elektronenreichen und elektronisch neutralen Dienophilen möglich. Einen gewissen Einfluss auf die Reaktion hat das Lösungsmittel: In Aceton erhält

man meist die Ruthenium-Thioether-Komplexe, während eine Reaktionsführung in Acetonitril zum freien Thioether und dem entsprechenden Solvenskomplex führt. Einen Überblick über die bisher durchgeführten Reaktionen gibt Schema 4.^[44]



Schema 4: Bisherige Studien zur Reaktivität der Indenyl-Ruthenium-Thiozimaldehyd-Komplexe

3. Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung neuer Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe und deren Untersuchung hinsichtlich ihrer Reaktivität in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen und nucleophilen Additionen. Dabei war vor allem auch auf ein vergleichendes Studium der Reaktivität und Stereoselektivität der zu synthetisierenden Indenyl-Komplexe mit den analogen, aber bereits bekannten Cyclopentadienyl-Komplexen gedacht. Des Weiteren sollten diese Untersuchungen auch auf Thioaldehyd-Komplexe ausgedehnt werden, welche einen chiralen Chelatphosphan-Liganden am Metallatom tragen, um eine Verbesserung der Stereoselektivitäten in Folgereaktionen zu erreichen.

Außerdem sollte der Versuch unternommen werden, Fluoren als Ligand in Ruthenium-Halbsandwich-Komplexen zu etablieren, um auch Fluorenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe in die Substanzbibliothek mit aufzunehmen.

Da dem strukturellen Vergleich der Indenyl-Komplexe mit den entsprechenden Cyclopentadienyl-Komplexen in dieser Arbeit ein besonderes Gewicht zukommt, sollten von möglichst vielen Produkten auch Kristallstrukturanalysen angefertigt werden.

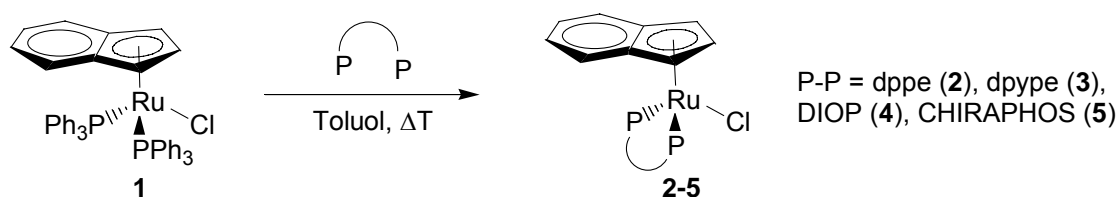
4. Diskussion der Ergebnisse

4.1 Darstellung der Bis(phosphan)-Chloro-Komplexe

Das Edukt für alle im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Komplexe stellt [IndRu(PPh₃)₂Cl] (**1**) dar. Diese Verbindung ist in einer zweistufigen Synthese in hohen Ausbeuten aus Ruthenium-III-chlorid zu erhalten.^[52, 53]

Die Umsetzung mit den jeweiligen Chelatphosphanen erfolgt ebenfalls nach literaturbekannten Methoden.^[52, 53] Chlorokomplexe, welche dppe (**2**),^[53] dppm^[54], dppp oder dmpe als Liganden tragen, wurden bereits veröffentlicht und wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert.^[44] Weitere Komplexe mit den Chelatphosphanen dpype (**3**), DIOP (**4**) und CHIRAPHOS (**5**) können auf die selbe Art erhalten werden.

Gleichung 21:



Die Reaktionszeit beträgt etwa vier Stunden, die Ausbeuten belaufen sich auf 60-83%. Die niedrigen Ausbeuten werden bei den Komplexen mit chiraalem Chelatphosphan erzielt, was auf die relativ gute Löslichkeit der Verbindungen **4** und **5** in unpolaren Lösungsmitteln zurückzuführen ist. Dies führt zu hohen Ausbeuteverlusten beim Reinigen der Verbindungen durch Waschen oder Umkristallisation. Eine erhebliche Zeitersparnis bei gleichzeitiger Ausbeuteerhöhung kann bei der Synthese der Komplexe **1** und **2** durch den Einsatz eines Mikrowellenreaktors erreicht werden. Die Reaktionsdauer beträgt dann nur noch fünf bis zehn Minuten bei Ausbeuten von 95 bzw. 97%.

Die eindeutige Charakterisierung der Produkte erfolgt durch ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie. Im ³¹P-NMR-Spektrum erhält man für die beiden magnetisch äquivalenten Phosphoratome von **3** ein Singulett, wohingegen die Phosphoratome von **4** und **5** zu einem AB-System aufspalten (Tabelle 1). Während bei achiralen

4. Diskussion der Ergebnisse

Komplexen im ^1H -NMR-Spektrum zwei Signale für die Protonen des Indenyl-Fünfringes zu beobachten sind, führt der Einsatz chiraler Phosphane zum Auftreten einzelner Signale für jedes der drei Protonen (Tabelle 2).

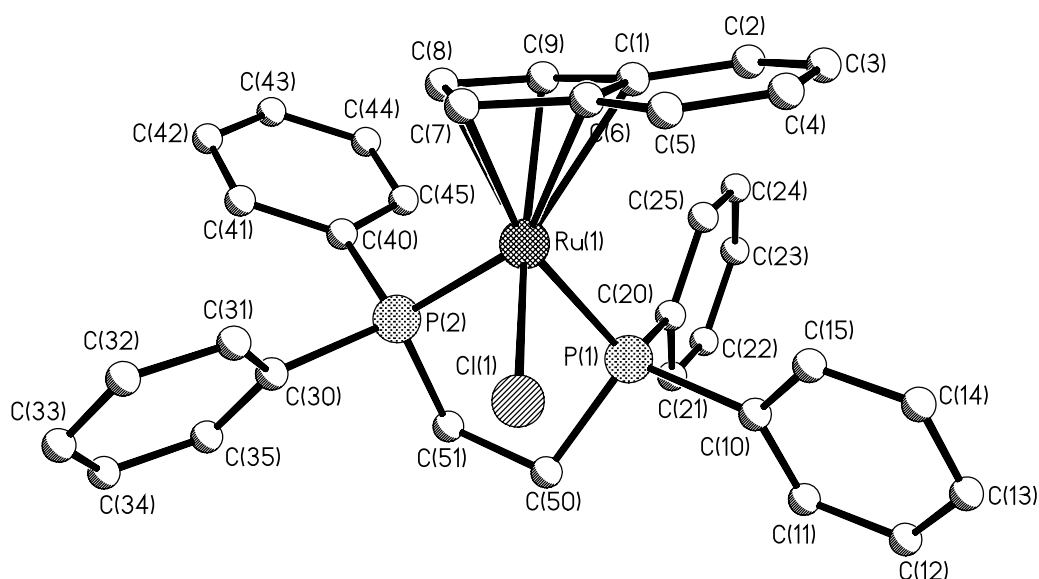
Tabelle 1: Charakteristische ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **3-5**

^{31}P -NMR (C_6D_6)	
Verbindung	δ (ppm)
3	152.9 (s)
4	35.0, 48.0 (AB-System, $J(\text{AB}) = 43.1$ Hz)
5	74.8, 92.2 (AB-System, $J(\text{AB}) = 35.6$ Hz)

Tabelle 2: Charakteristische ^1H -NMR-Daten der Komplexe **3-5**

^1H -NMR (C_6D_6)			
Verbindung	<i>H</i> -2	<i>H</i> -1,3	<i>H</i> -1,3
3	4.71 – 4.73 (m)	4.55 (bs, 2H)	4.55 (bs, 2H)
4	4.44 – 4.46 (m)	3.60 (bs)	4.10 (bs)
5	4.74 – 4.76 (m)	3.77 (bs)	4.61 – 4.63 (m)

Von den Verbindungen **2-5** sowie von $[\text{IndRu}(\text{dppp})\text{Cl}]$ konnten zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle durch Übersichten einer benzolischen Lösung mit Pentan erhalten werden. Wichtige Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 3 – 7 zusammengefasst.

Abbildung 6: Struktur von [IndRu(dppe)Cl] (**2**) im KristallTabelle 3: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **2**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-Cl1	2.4306(5)	Cl1-Ru1-P1	84.141(17)
Ru1-P1	2.2955(5)	Cl1-Ru1-P2	91.576(17)
Ru1-P2	2.2297(5)	P1-Ru1-P2	82.107(18)
Ru1-C1	2.3774(18)	Ru1-P1-C50	106.79(6)
Ru1-C8	2.1738(18)	Ru1-P2-C51	112.34(6)

Alle fünf Verbindungen liegen in der für Ruthenium-Halbsandwich-Komplexe typischen verzerrt-oktaedrischen Geometrie vor. Die Bindungslängen vom zentralen Metallatom zu den Chlor- bzw. Phosphoratomen liegen im erwarteten Rahmen und sind z.B. mit denen der Verbindungen [IndRu(dppm)Cl]^[44] oder [IndRu(NBD)Cl]^[55] vergleichbar. Auffällig sind die im Vergleich zu analogen Cyclopentadienylkomplexen im Mittel 0.2 Å differierenden Ruthenium-Indenyl-Kohlenstoff-Abstände. Die Bindung des Indenylliganden an das Zentralatom weicht somit von einer echten η^5 -Koordination teilweise in Richtung auf eine η^3 -Koordination ab. Diese Besonderheit wurde bereits für andere Indenyl-Halbsandwich-Verbindungen festgestellt.^[44, 56]

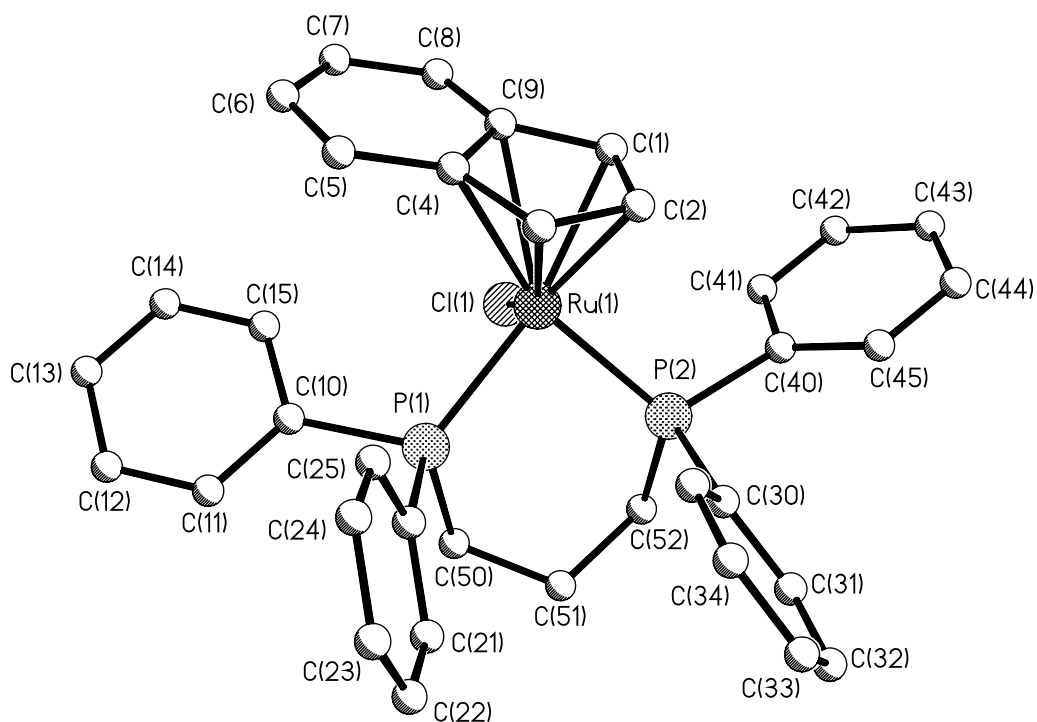


Abbildung 7: Struktur von [IndRu(dppp)Cl] im Kristall

Tabelle 4: Wichtige Bindungslängen und –winkel von [IndRu(dppp)Cl]

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-Cl1	2.4382(12)	Cl1-Ru1-P1	87.77(4)
Ru1-P1	2.3011(13)	Cl1-Ru1-P2	91.16(4)
Ru1-P2	2.2359(13)	P1-Ru1-P2	88.66(5)
Ru1-C2	2.161(5)	Ru1-P1-C50	115.05(16)
Ru1-C9	2.364(5)	Ru1-P2-C52	114.81(17)

Theoretische Studien weisen darauf hin, dass es so zu einer besseren Metall-Indenyl- π -Wechselwirkung und einem zusätzlichen Gewinn an Aromatizität des Sechsrings in diesem Koordinationsmodus kommt.^[57] Die P-Ru-P-Winkel decken von 80° bis 98° einen relativ großen Bereich ab, je nachdem ob das Chelatphosphan mit dem Metall einen Fünf-, Sechs-, oder Siebenring ausbildet. Die Ru-P-Bindungslängen variieren leicht bei allen untersuchten Verbindungen. Da der längere

Ru-P-Abstand ausnahmslos für dasjenige Phosphoratom gefunden wird, welches sich auf der Seite des C₆-Ringes des Indenylliganden befindet, erscheinen sterische Gründe für diesen Befund wahrscheinlich.

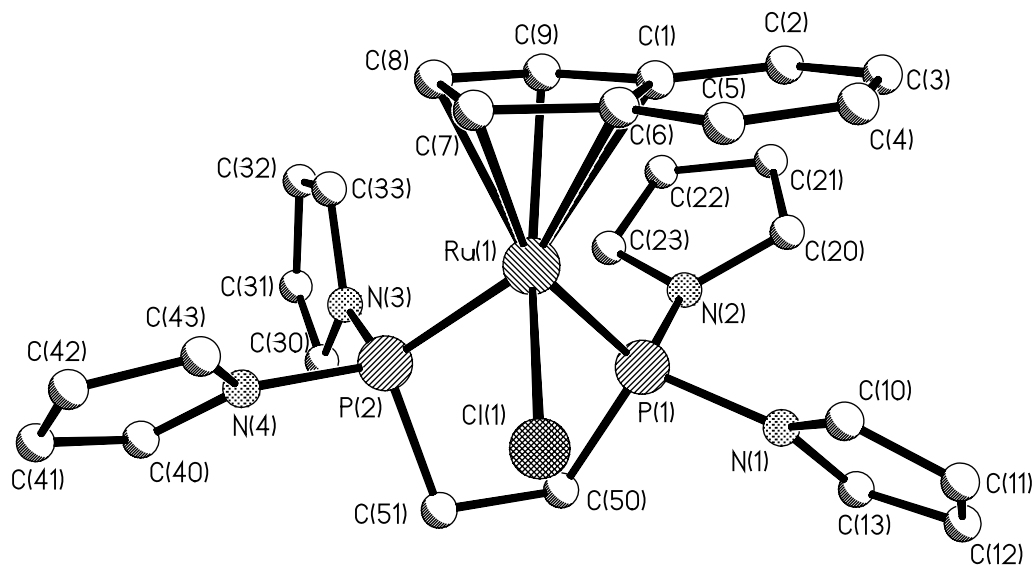


Abbildung 8: Struktur von [IndRu(dppe)Cl] (**3**) im Kristall

Tabelle 5: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **3**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-Cl1	2.4321(4)	Cl1-Ru1-P1	92.642(16)
Ru1-P1	2.2311(4)	Cl1-Ru1-P2	89.141(16)
Ru1-P2	2.2000(4)	P1-Ru1-P2	80.679(16)
Ru1-C1	2.3468(17)	Ru1-P1-C50	113.10(6)
Ru1-C8	2.2167(17)	Ru1-P2-C51	109.65(6)

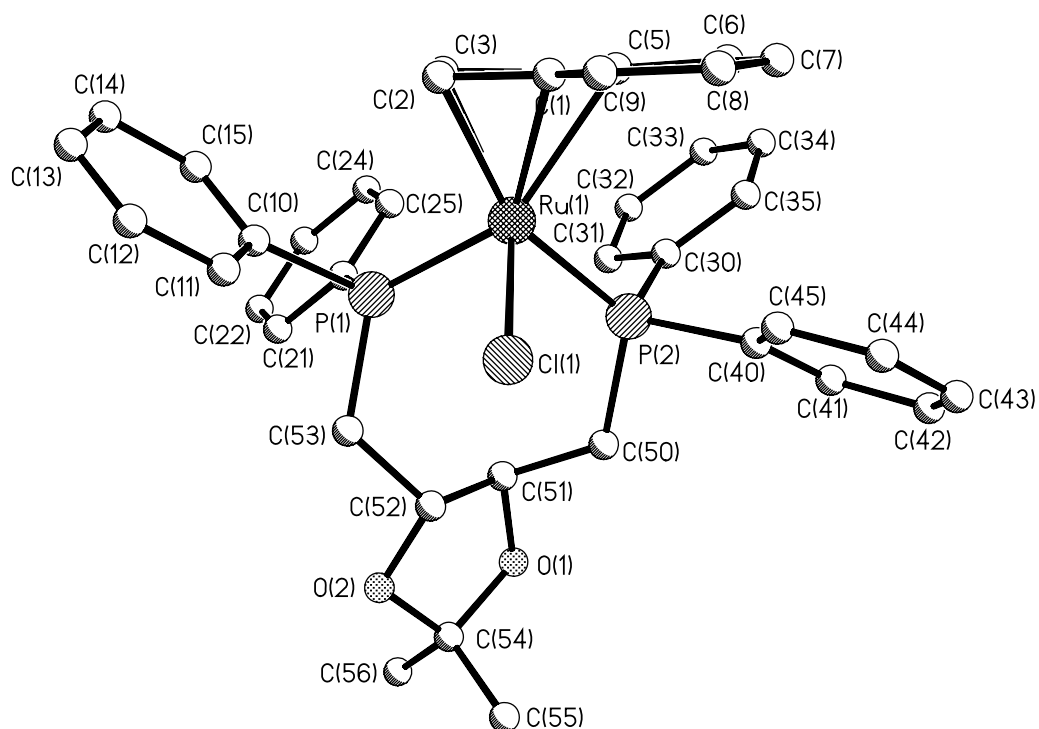
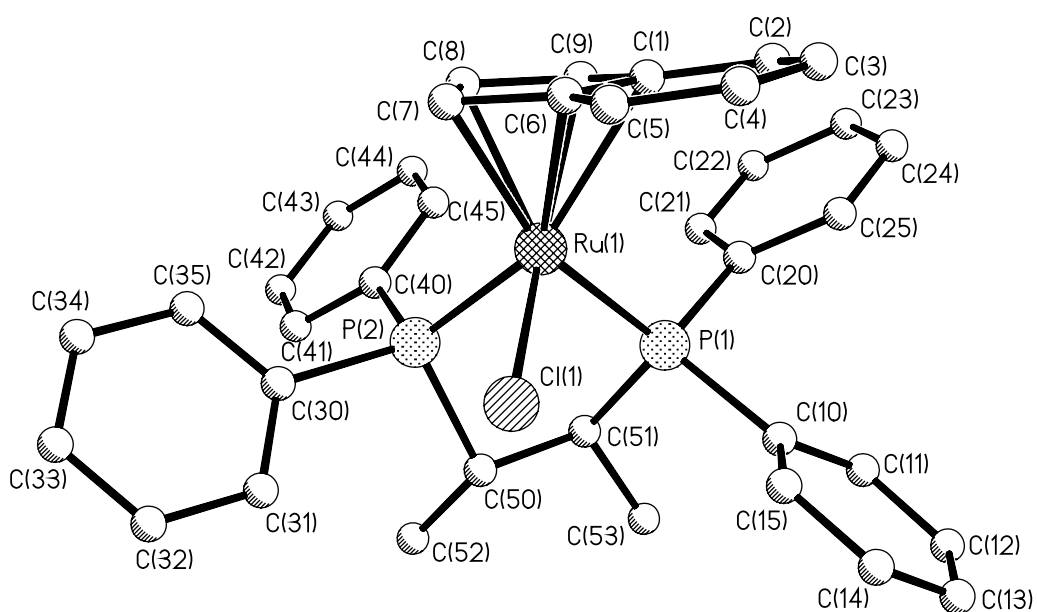


Abbildung 9: Struktur von [IndRu(DIOP)Cl] (**4**) im Kristall

Tabelle 6: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **4**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-Cl1	2.4321(18)	Cl1-Ru1-P1	87.26(6)
Ru1-P1	2.2493(13)	Cl1-Ru1-P2	88.85(6)
Ru1-P2	2.2931(17)	P1-Ru1-P2	97.98(5)
Ru1-C3	2.148(7)	Ru1-P1-C53	119.0(2)
Ru1-C1	2.334(6)	Ru1-P2-C50	122.99(18)

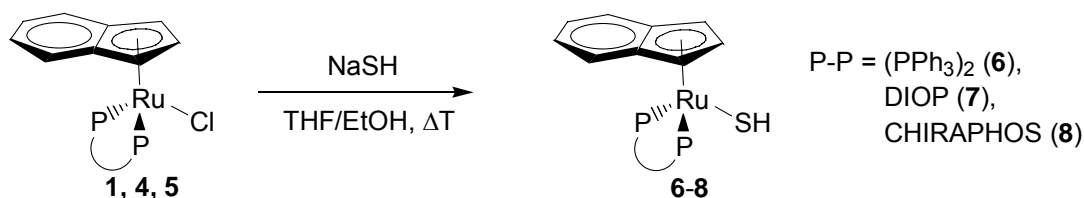
Abbildung 10: Struktur von [IndRu(CHIRAPHOS)Cl] (**5**) im KristallTabelle 7: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **5**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-Cl1	2.4375(8)	Cl1-Ru1-P1	97.77(3)
Ru1-P1	2.3088(8)	Cl1-Ru1-P2	86.51(3)
Ru1-P2	2.2362(9)	P1-Ru1-P2	83.28(3)
Ru1-C8	2.152(4)	Ru1-P1-C51	108.86(11)
Ru1-C1	2.357(3)	Ru1-P2-C50	107.61(11)

4.2 Darstellung der Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe

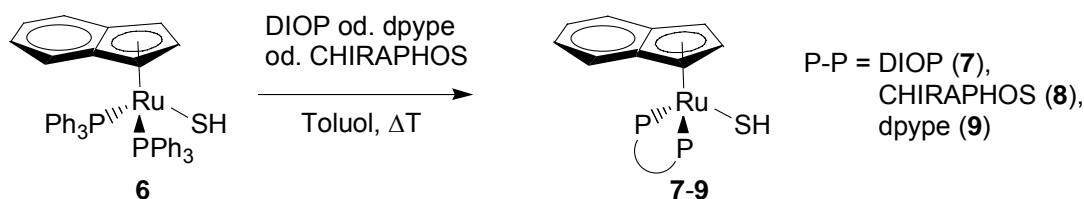
In Anlehnung an literaturbekannte Methoden^[48, 50] können die Bis(phosphan)-Hydrogensulfid-Komplexe durch Ligandenaustausch innerhalb von 1-24 Stunden aus den entsprechenden Chloro-Komplexen durch Erhitzen mit einem Überschuss Natriumhydrogensulfid in Ausbeuten von 30-86% erhalten werden (Gleichung 22). Hydrogensulfid-Komplexe mit dppe und dppe als Liganden wurden bereits beschrieben.^[44]

Gleichung 22:



Wie schon im vorherigen Kapitel für die Chloro-Komplexe dargestellt, besitzen auch die chiralen Hydrogensulfid-Komplexe eine vergleichsweise gute Löslichkeit in unpolaren Solvenzien, wodurch die Aufarbeitung der Rohprodukte erschwert wird. Die braunen Feststoffe **6-8** unterliegen selbst unter Schutzgas nach zwei Tagen bereits deutlicher Zersetzung, was eine schnelle Weiterverarbeitung notwendig macht. Die relativ lange Reaktionsdauer (24 Stunden) zur Synthese von **7** und **8** kann auf 3 Stunden verkürzt werden, indem man zur Darstellung **6** mit dem entsprechenden Chelatphosphan umsetzt (Gleichung 23). Die Synthese von **9** gelingt ausschließlich auf diesem Weg, die in Gleichung 22 beschriebene, von **3** ausgehende Methode führt lediglich zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

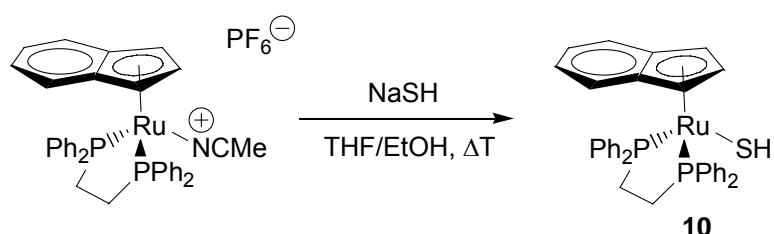
Gleichung 23:



Für die Darstellung von [IndRu(dppe)SH] (**10**) wurde eine alternative Synthese, welche anstelle von **2** von [IndRu(dppe)(NCMe)]PF₆ als Edukt ausgeht, erprobt

(Gleichung 24). Dies sollte es ermöglichen, den Metallkomplex z.B. nach durchgeführter Hetero-Diels-Alder-Reaktion und Abspaltung des Reaktionsproduktes in Acetonitril für weitere Reaktionen zurückzugewinnen und so einen Reaktionskreislauf zu realisieren.

Gleichung 24:



Außer den bereits für die Chloro-Komplexe beschriebenen charakteristischen Signalen in den ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren ist bei den Hydrogensulfid-Komplexen im ^1H -NMR-Spektrum das deutlich Hochfeld-verschobene Hydrogensulfid-Proton zu finden. Je nachdem, ob der Komplex ein chirales Phosphan enthält oder nicht, ist das Signal dieses Protons entweder als Dublett von Dubletts oder als Triplet zu beobachten.

Tabelle 8: Charakteristische ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten der Komplexe **6-9** (in C_6D_6)

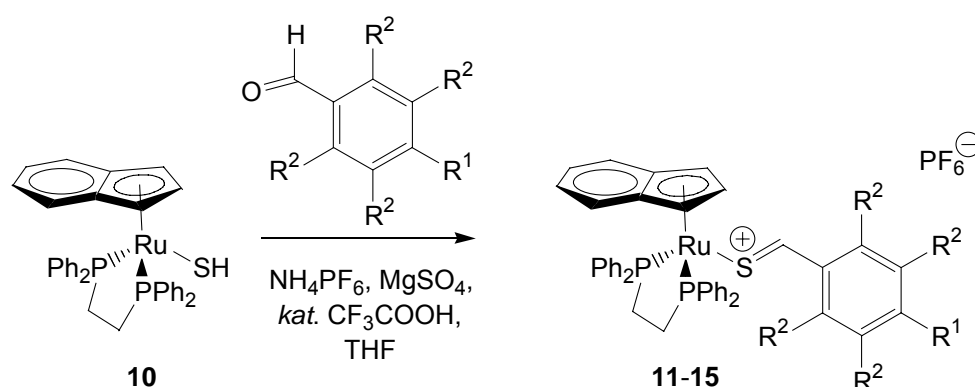
Komplex	^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm})$	^1H -NMR $\delta(\text{ppm})$: SH
6	49.8 (s)	-3.22 (t, $^3J(\text{P},\text{H}) = 3.96$ Hz)
7	38.9, 48.5 (AB-System, $J(\text{AB}) = 38.6$ Hz)	-3.46 (dd, $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.90$ Hz, $^3J(\text{P},\text{H}) = 3.42$ Hz)
8	81.5, 94.6 (AB-System, $J(\text{AB}) = 33.6$ Hz)	-3.89 (dd, $^3J(\text{P},\text{H}) = 6.80$ Hz, $^3J(\text{P},\text{H}) = 4.68$ Hz)
9	154.9 (s)	-3.68 (t, $^3J(\text{P},\text{H}) = 5.68$ Hz)

4.3 Darstellung kationischer Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexe

4.3.1 Synthese achiraler Thiobenzaldehyd-Komplexe

Zur Darstellung von Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexen hat sich die Kondensationsmethode nach Angelici bewährt.^[39] Diese wurde folgendermaßen modifiziert: Der Hydrogensulfid-Komplex wird mit dem 10-fachen Überschuss des gewünschten aromatischen Aldehydes in THF gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine stöchiometrische Menge an Ammoniumhexafluorophosphat, welche der Einführung des Gegenions dient. Zum Abfangen des bei der Kondensationsreaktion entstehenden Wassers wird noch wasserfreies Magnesiumsulfat zugesetzt. Die Reaktion wird durch Zugabe einer katalytischen Menge Trifluoressigsäure gestartet. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung erhält man die Thioaldehyd-Komplexe als rote bis violette, mikrokristalline Pulver in sehr guten Ausbeuten.

Gleichung 25:



	11	12	13	14	15
R ¹	H	OMe	Cl	NO ₂	F
R ²	H	H	H	H	F

Die Reaktion von **9** mit Benzaldehyd oder 4-Chlorbenzaldehyd führt ausschließlich zur Bildung von Zersetzungsprodukten.

Charakteristisch für die Verbindungen **11-15** ist die Tieffeld-verschobene Lage des Thioaldehyd-Protons im ¹H-NMR-Spektrum bei etwa 9 ppm, was auf den η¹-Bindungsmodus der C=S-Funktion schließen lässt. Wichtige NMR-Daten sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Tabelle 9: Charakteristische ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten der Komplexe **11-15** (in D_6 -Aceton)

Komplex	^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm})$	^1H -NMR $\delta(\text{ppm})$: S=C(H)
11	82.1 (s)	9.08 (s)
12	81.1 (s)	8.88 (s)
13	82.3 (s)	8.99 (s)
14	82.7 (s)	9.09 (s)
15	81.8 (s)	8.72 (s)

Von **11**, **12** und **13** konnten zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle durch Übersichten einer Acetonlösung mit Pentan erhalten werden. Wichtige Bindungsparameter sind in den Tabellen 10-12 aufgeführt.

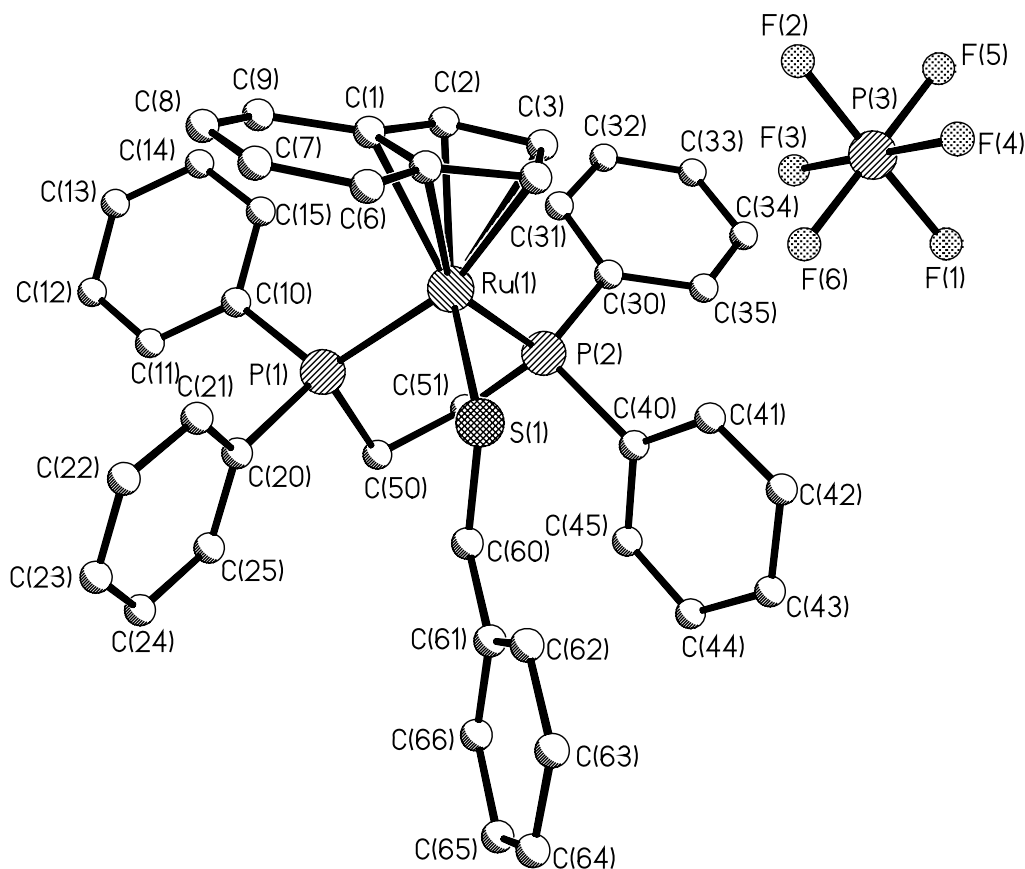
Abbildung 11: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**11**) im Kristall

Tabelle 10: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **11**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.2719(17)	S1-Ru1-P1	93.82(6)
Ru1-P1	2.3099(14)	S1-Ru1-P2	96.07(6)
Ru1-P2	2.2722(15)	P1-Ru1-P2	83.93(5)
S1-C60	1.616(7)	Ru1-S1-C60	121.4(2)
C60-C61	1.435(9)	S1-C60-C61	126.1(5)

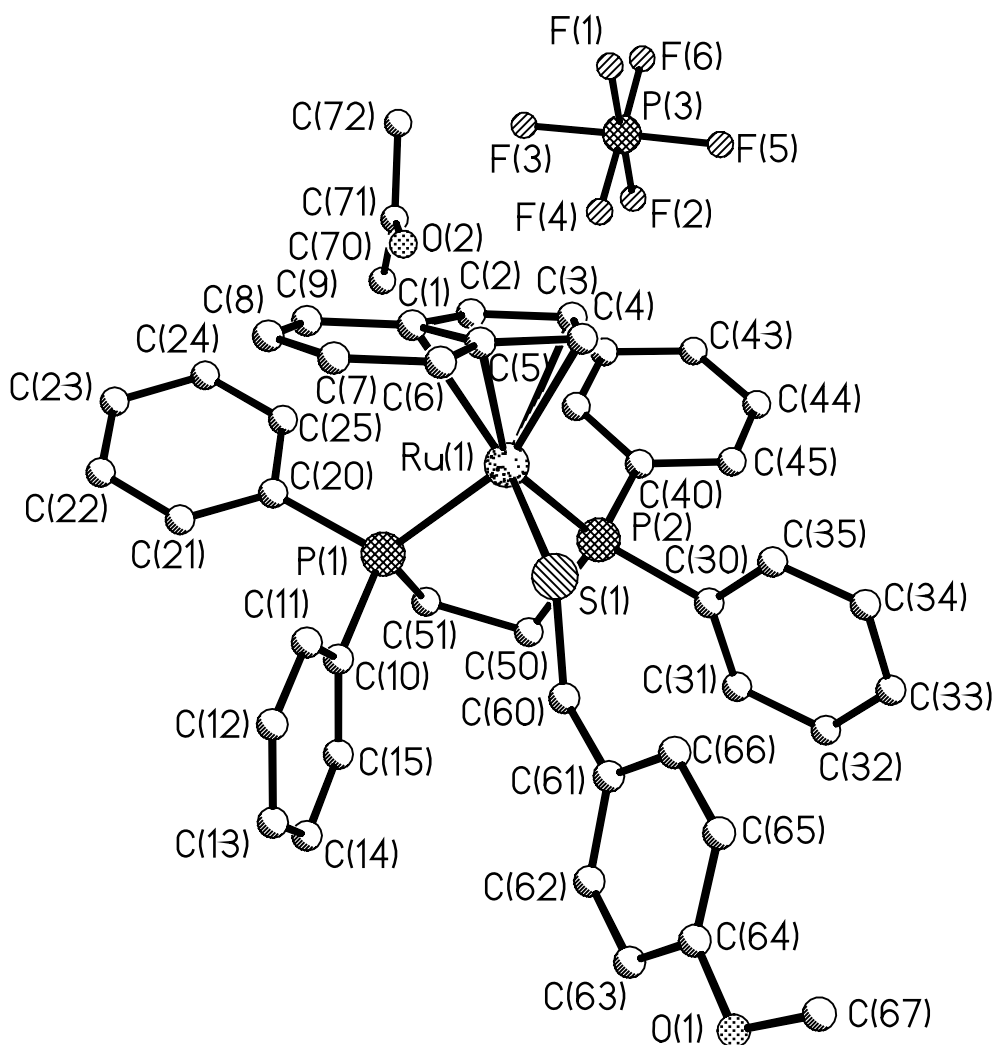
Abbildung 12: Struktur von [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) im Kristall

Tabelle 11: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **12**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.2931(4)	S1-Ru1-P1	98.784(15)
Ru1-P1	2.2946(4)	S1-Ru1-P2	92.418(15)
Ru1-P2	2.2619(4)	P1-Ru1-P2	84.243(16)
S1-C60	1.6362(17)	Ru1-S1-C60	121.20(6)
C60-C61	1.445(2)	S1-C60-C61	124.0(13)

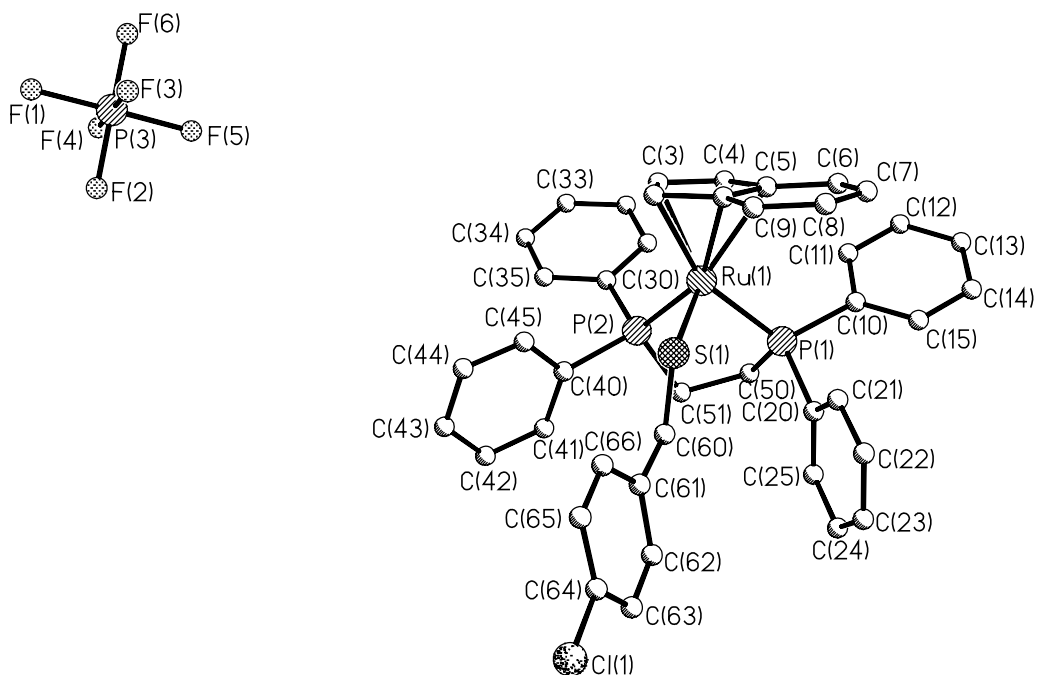
Abbildung 13: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**13**) im Kristall

Tabelle 12: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **13**

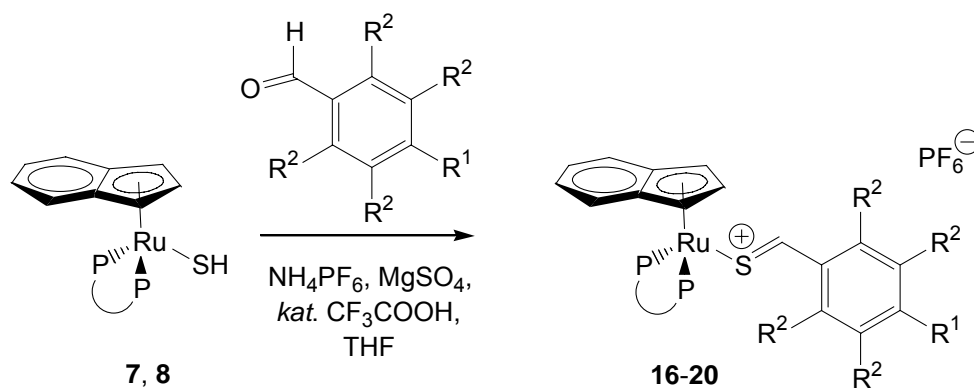
Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.2745(5)	S1-Ru1-P1	98.854(19)
Ru1-P1	2.2949(5)	S1-Ru1-P2	93.146(19)
Ru1-P2	2.2628(5)	P1-Ru1-P2	84.101(19)
S1-C60	1.627(2)	Ru1-S1-C60	122.64(7)
C60-C61	1.458(3)	S1-C60-C61	123.50(15)

Der untersuchte Kristall von **11** enthielt ein Molekül Pentan pro asymmetrischer Einheit, während die Kristalle von **12** und **13** je ein Molekül Aceton enthielten. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Lösungsmitelein schlüsse auf den Bildern teilweise ausgeblendet. Alle drei Verbindungen unterscheiden sich untereinander nur unwesentlich in Bindungslängen und –winkeln. Das Cyclopentadienyl-Analogon von **12**, $[\text{CpRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$, ist bereits literaturbekannt und soll daher als Vergleich dienen.^[58] Alle drei Thioaldehyd-Liganden koordinieren η^1 an das Metall, wobei Arylgruppe und Metallfragment die energetisch günstigere *trans*-Position zueinander einnehmen. Die C=S-Abstände entsprechen dem des Cp-Komplexes und sind damit nur unwesentlich länger als in freiem 2,4,6-Tri(*tert*-butyl)thiobenzaldehyd (1.602 Å).^[31] Die Ru-S-Abstände sind bei **11-13** nur etwa 0.03 Å länger. Der Thioaldehyd-Ligand orientiert sich genau zwischen den Phenylringen des Chelatphosphans, was für ihn die sterisch günstigste Position darstellt. Das $[\text{IndRu}(\text{dppe})]^+$ -Fragment besitzt weitgehend die selbe Geometrie wie bei den Chloro-Komplexen.

4.3.2 Synthese chiraler Thiobenzaldehyd-Komplexe

Nach der im vorigen Kapitel geschilderten Methode gelingt auch die Synthese chiraler Thiobenzaldehyd-Komplexe (Gleichung 26).

Gleichung 26:



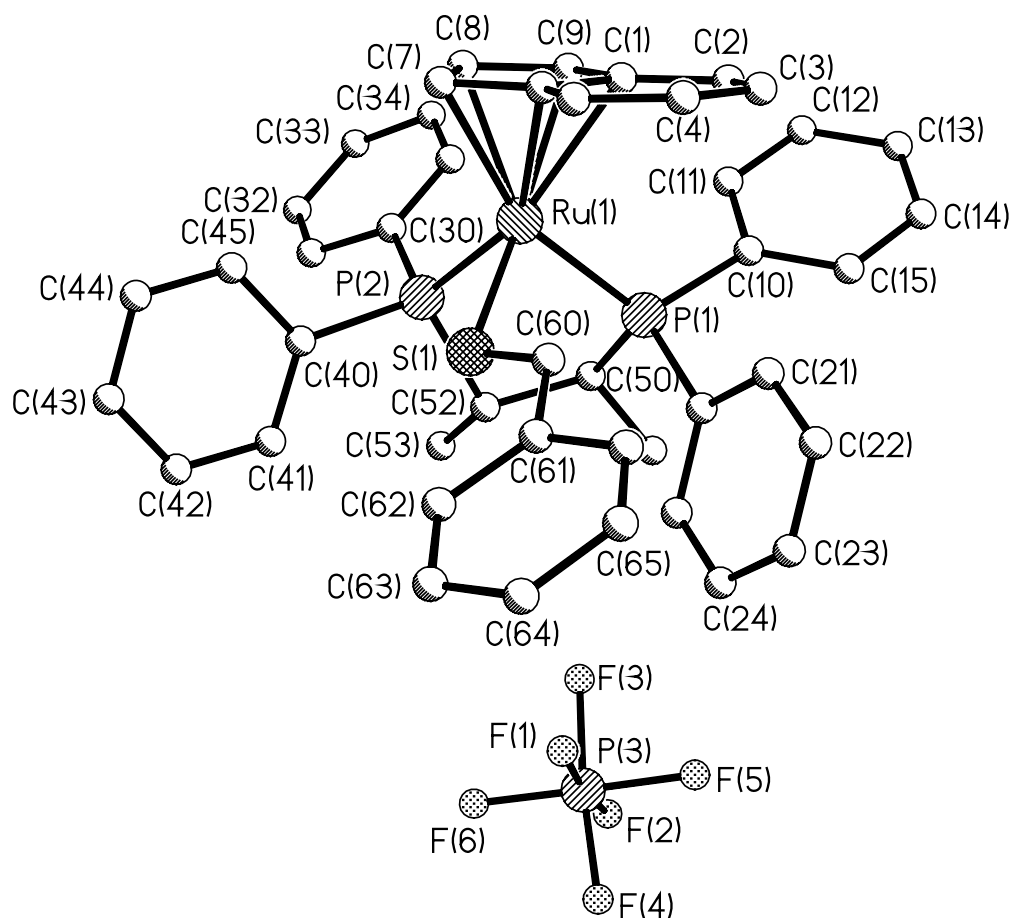
	16	17	18	19	20
R ¹	H	Cl	F	H	Cl
R ²	H	H	F	H	H
P-P	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	DIOP	DIOP

Auch hier erfolgt die eindeutige Charakterisierung der Produkte durch ³¹P- und ¹H-NMR-Spektroskopie. Tabelle 13 gibt einen Überblick über die wichtigsten spektroskopischen Daten von **16-20**. Interessanterweise tritt nur bei den DIOP-Komplexen eine ⁴J(P,H)-Kopplung des Thioaldehyd-Protons zu einem der Phosphoratome auf. Dass es sich tatsächlich um eine P,H-Kopplung handelt, wurde durch Aufnahme eines ¹H{³¹P}-Spektrums und eines P-H-Korrelationspektrums bestätigt. Offenbar ist die freie Drehbarkeit der Thioaldehydgruppe bei **19** und **20** durch den sterisch anspruchsvollen DIOP-Liganden aufgehoben. Daher wurde von **17** eine ¹H-NMR-Messreihe bei tiefer Temperatur durchgeführt, um festzustellen, ob auch bei CHIRAPHOS-Komplexen die Drehbarkeit durch „Einfrieren“ aufgehoben werden kann. Allerdings konnte selbst bei -80° C keine Kopplung des Thioaldehyd-Protons zu einem der Phosphoratome festgestellt werden.

Tabelle 13: Charakteristische ^{31}P - und ^1H -NMR-Daten der Komplexe **16-20** (in D_6 -Aceton)

Komplex	^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm})$	^1H -NMR $\delta(\text{ppm})$: S=C(H)
16	80.7, 88.4 (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.7 \text{ Hz}$)	8.84 (s)
17	80.9, 88.1 (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.4 \text{ Hz}$)	8.82 (s)
18	80.0, 87.3 (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.0 \text{ Hz}$)	8.67 (s)
19	35.8, 38.8 (AB-System, $J(\text{AB}) = 31.6 \text{ Hz}$)	9.08 (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.28 \text{ Hz}$)
20	35.5, 38.8 (AB-System, $J(\text{AB}) = 31.5 \text{ Hz}$)	9.06 (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.20 \text{ Hz}$)

Von **16** und **18** konnten zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle durch Überschichten einer Acetonlösung mit Pentan erhalten werden. Die Ergebnisse der Strukturanalysen sind in den Abbildungen 14 und 15 gezeigt, wichtige Bindungsparameter sind in den Tabellen 14 und 15 aufgeführt.

Abbildung 14: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**16a**) im KristallTabelle 14: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **16a**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.3133(16)	S1-Ru1-P1	94.37(6)
Ru1-P1	2.3039(15)	S1-Ru1-P2	86.86(6)
Ru1-P2	2.2587(16)	P1-Ru1-P2	84.00(6)
S1-C60	1.628(6)	Ru1-S1-C60	112.1(2)
C60-C61	1.449(8)	S1-C60-C61	126.4(5)

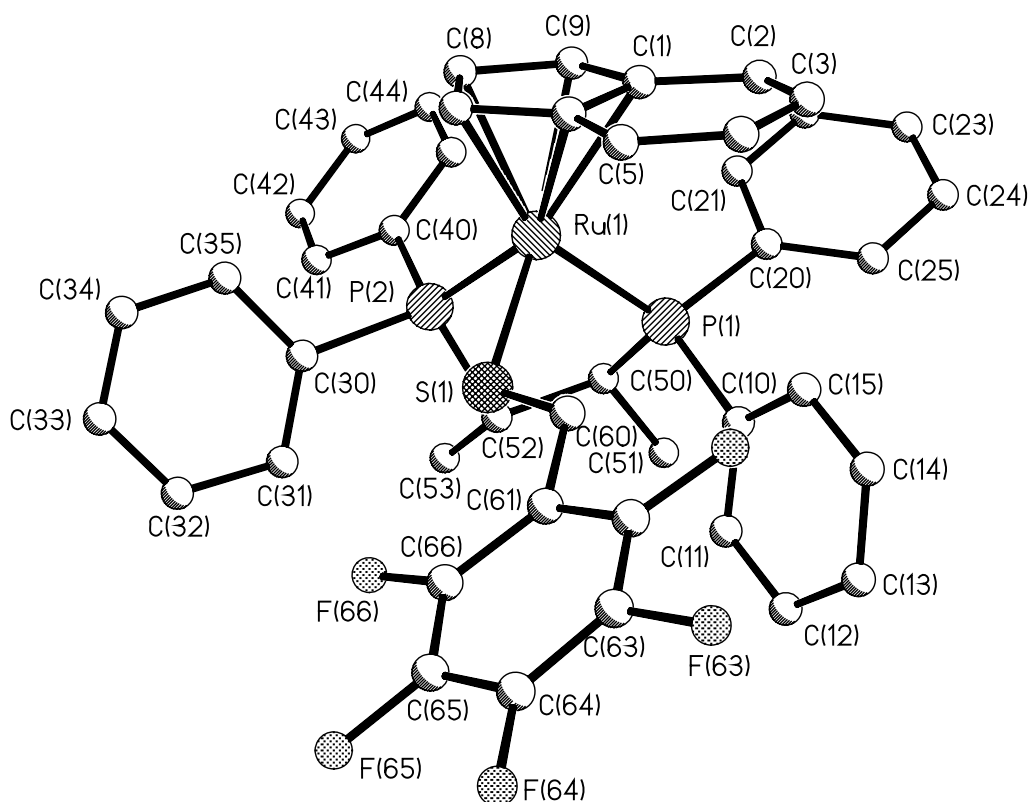


Abbildung 15: Struktur des Kations von $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{F}_5)\}]\text{PF}_6$ (**18**) im Kristall

Tabelle 15: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **18**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.2831(15)	S1-Ru1-P1	94.48(5)
Ru1-P1	2.3093(12)	S1-Ru1-P2	84.03(5)
Ru1-P2	2.2672(12)	P1-Ru1-P2	84.01(4)
S1-C60	1.628(5)	Ru1-S1-C60	113.9(2)
C60-C61	1.478(8)	S1-C60-C61	125.5(4)

Von Verbindung **16** wurde ein zweiter Einkristall vermessen, aufgrund struktureller Besonderheiten wird dieser als **16b** in die Diskussion mit aufgenommen (Abbildung 16 bzw. Tabelle 16).

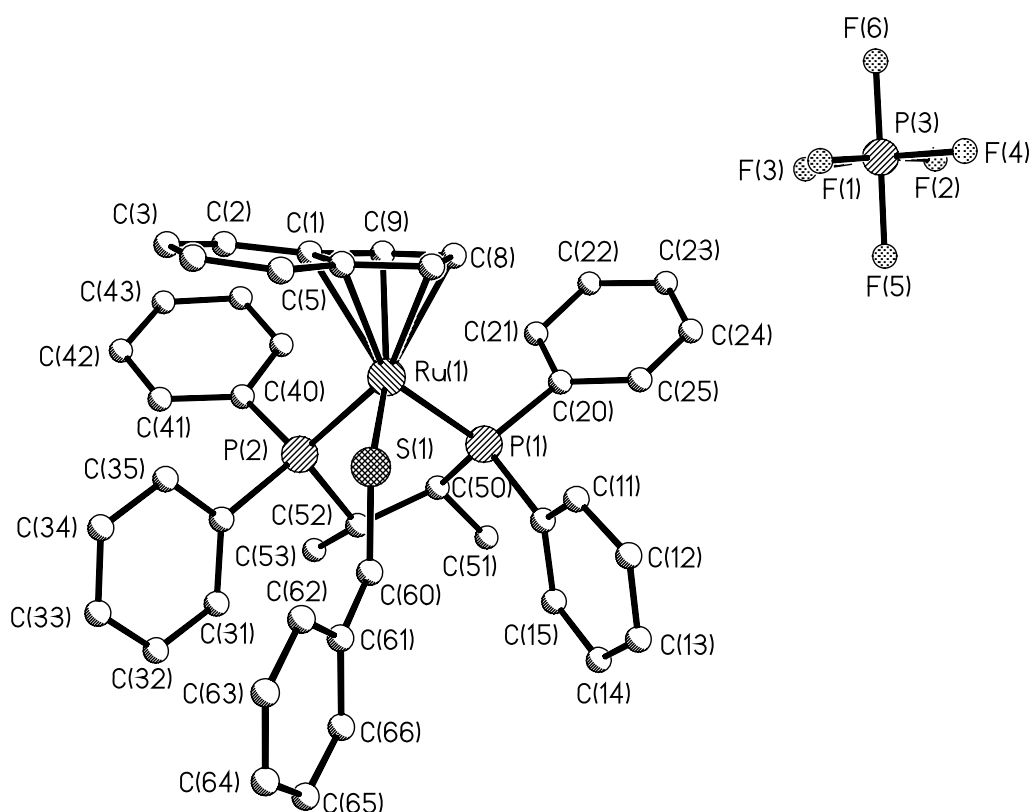


Abbildung 16: Alternative Struktur von $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**16b**) im Kristall

Tabelle 16: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **16b**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.282(2)	S1-Ru1-P1	100.06(8)
Ru1-P1	2.263(2)	S1-Ru1-P2	92.15(7)
Ru1-P2	2.308(2)	P1-Ru1-P2	83.82(8)
S1-C60	1.640(10)	Ru1-S1-C60	121.2(4)
C60-C61	1.417(12)	S1-C60-C61	124.5(8)

Die Einkristalle von **16a** und **18** enthielten je ein Molekül Aceton in der asymmetrischen Einheit, die daraus resultierenden Reflexe wurden bei **16a** mittels Platon/Squeeze aus der hkl-Datei entfernt. Bei **18** wurde das Gegenion sowie das Aceton auf dem Bild weggelassen. Der Kristall von **16b** enthielt keine Lösungsmitelein-schlüsse, allerdings befinden sich hier zwei Moleküle von **16** in der asymmetrischen Einheit. Sowohl **16a** als auch **16b** kristallisierten monoklin in der chiralen Raumgruppe P2(1), **18** dagegen orthorhombisch in P2(1)2(1)2(1). Während die Bindungslängen mit denen der dppe-Komplexe **11-13** vergleichbar sind, fällt der etwa 10° kleinere Ru-S-C-Winkel von **16a/18** auf. **16a** und **16b** unterscheiden sich auffällig in der Orientierung des Thiobenzaldehyd-Liganden. In **16b** steht dieser *trans* zum Indenylliganden wie in den vorstehend beschriebenen achiralen Komplexen **11-13**, in **16a** und **18** hingegen steht er in *cis*-Stellung. Erkennbar ist dies am Torsionswinkel X1-Ru1-S1-C60 (X1 = berechneter Mittelpunkt des Indenyl-Fünfrings), welcher bei **16a** und **18** -58.6° bzw. -59.1° beträgt, bei **16b** jedoch 178.5° (**11-13**: 176.8° – 177.9°). Der Diederwinkel Ru-S-C60-C61 beträgt, wie auch bei den dppe-Komplexen, etwa 176° (**16a**) bzw. 171° (**18**), was dem Erwartungswert für die *trans*-Anordnung von Metallfragment und Phenylgruppe entspricht. Da die Gründe für die Schrägstellung des Thioaldehyd-Liganden bei **16a** und **18** somit offenbar nicht intramolekular-sterischer Natur sind, müssen die Nachbarmoleküle im Kristall in die Betrachtungen miteinbezogen werden. Dabei fällt auf, dass sich bei allen drei Strukturen jeweils 1-3 aromatische Protonen des Chelatphosphans nur 2.31 Å bis 2.54 Å entfernt vom nächsten Fluoratom des Gegenions befinden. Dieser Abstand liegt im Bereich von Wasserstoffbrücken. Abbildung 17 zeigt dies exemplarisch für **16b**. Bei **16a** existiert zusätzlich eine solche Wechselwirkung zwischen F6 des Gegenions und H66 am Thiobenzaldehyd (Abstand: 2.35 Å, siehe Abbildung 18), bei **18** zwischen F63 des Pentafluorthiobenzaldehyds und H33 an einer Phenylgruppe des CHIRAPHOS-Liganden (Abstand: 2.45 Å, siehe Abbildung 19). Dies ist ein Indiz dafür, dass nicht sterische Effekte, sondern intermolekulare Wechselwirkungen für die räumliche Ausrichtung des Thioaldehyd-Liganden verantwortlich sind.

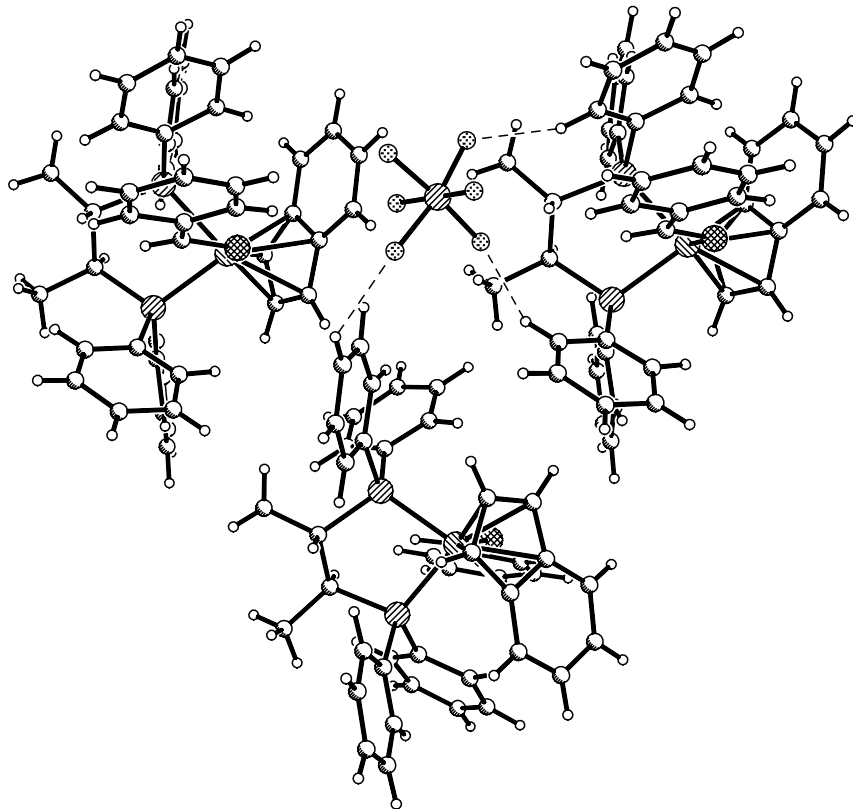


Abbildung 17: Wasserstoffbrückenbindungen bei **16b**

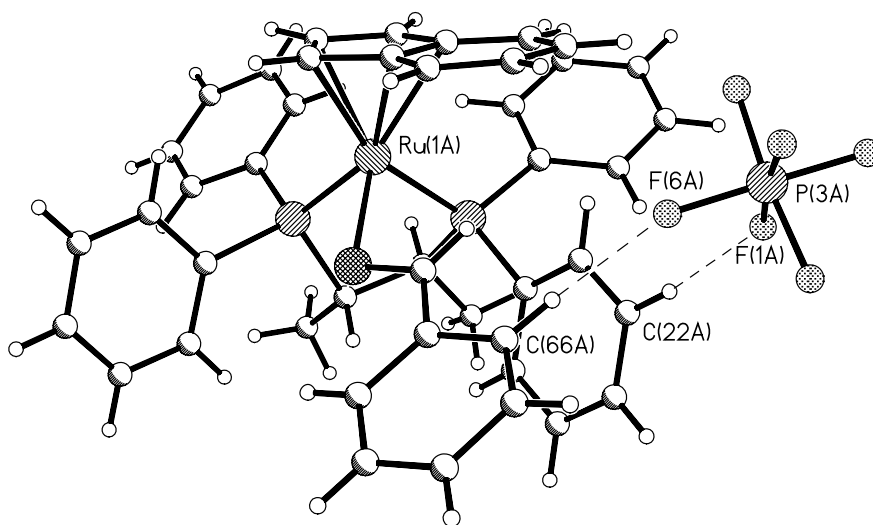


Abbildung 18: Wasserstoffbrückenbindungen bei **16a**

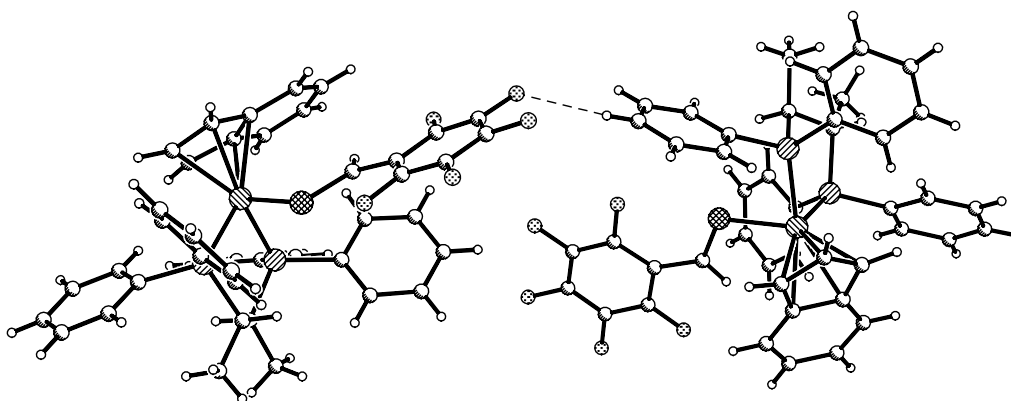
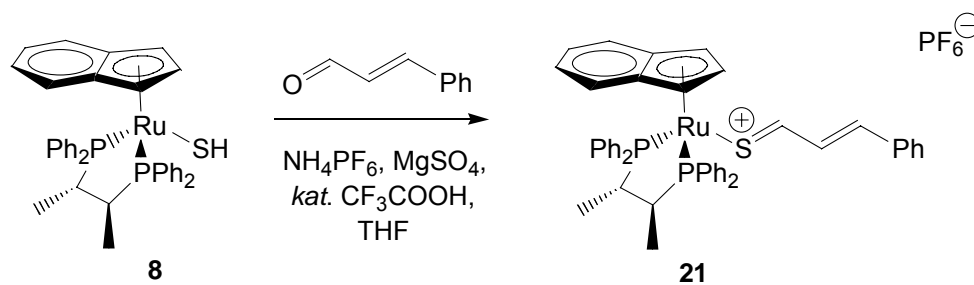


Abbildung 19: Wasserstoffbrückenbindung bei **18**

4.3.3 Synthese chiraler Thiozimtaldehyd-Komplexe

Die Synthese von dppe-Thiozimtaldehyd-Komplexen wurde bereits beschrieben.^[44] Analog sollte auch die Darstellung von chiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen möglich sein. Setzt man **7-9** wie in Kapitel 4.3.1 beschrieben mit Zimtaldehyd um, erhält man jedoch lediglich im Fall von **8** das gewünschte Produkt in mäßiger Ausbeute. Bei der Reaktion von **7** oder **9** mit Zimtaldehyd entstehen lediglich Zersetzungsprodukte.

Gleichung 27:



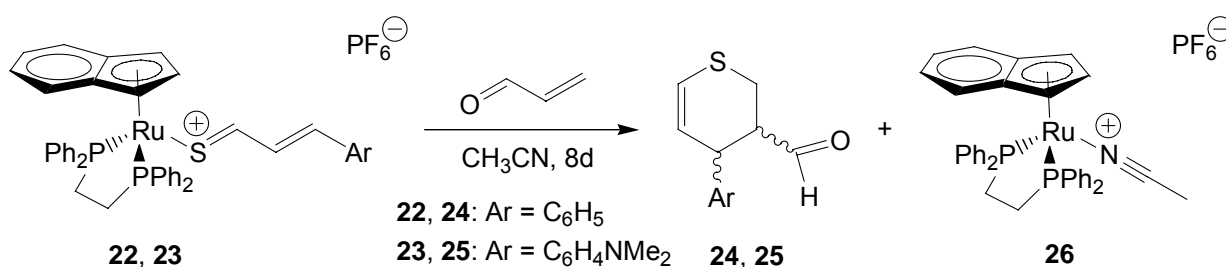
Im ³¹P-NMR-Spektrum zeigt **21** ein AB-System bei 82.0 und 89.7 ppm mit einer *J*(AB)-Kopplung von 37.6 Hz. Im ¹H-NMR-Spektrum ist bei 8.54 ppm das Signal des SCH-Protons als Dublett zu erkennen, welches mit 8.12 Hz mit dem SCHCH-Proton koppelt.

4.4 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an Thiozimtaldehyd-Komplexen

4.4.1 Umsetzungen von achiralen Thiozimtaldehyd-Komplexen mit Acrolein

Die Reaktivität achiraler Indenyl-Ruthenium-Thiozimtaldehyd-Komplexe wurde bereits eingehend untersucht.^[44] Um ein noch genaueres Bild über die Stereoselektivität der Reaktion zu erhalten, wurde zusätzlich Acrolein als Dienophil eingeführt. Dazu wurden die Thiozimtaldehyd-Komplexe $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**22**) und $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(p\text{-Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**23**) mit einem 100-fachen Überschuss Acrolein umgesetzt. Bei der Durchführung der Reaktion in Aceton entstand das metallgebundene Additionsprodukt lediglich in sehr geringer Menge als Nebenprodukt. Daher wurde die Reaktion auch in Acetonitril durchgeführt mit dem Ziel, das entstandene Cycloadditionsprodukt vom Metall abzuspalten (Gleichung 28).

Gleichung 28:



Dabei entstanden die freien Thiopyrane **24** und **25** in guten Ausbeuten. Die zwei Diastereomere entstanden dabei im Verhältnis 69:31 (**24**) bzw. 83:17 (**25**). Generell könnten bei dieser Reaktion zwei Regioisomere des Thioethers entstehen (Abbildung 20). Diese können wiederum jeweils aus zwei Diastereomeren bestehen, je nachdem ob bei der Reaktion der *exo*- oder der *endo*-Übergangszustand durchlaufen wird. Jedes Diastereomer kann außerdem in zwei unterschiedlichen Konformationen vorliegen, so dass prinzipiell acht spektroskopisch unterscheidbare Spezies erhalten werden können.

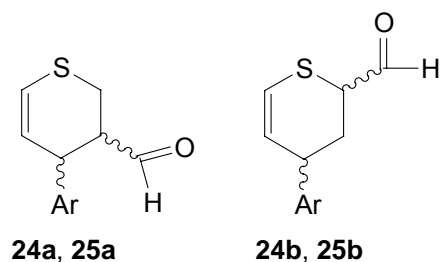


Abbildung 20: Mögliche Regioisomere von **24** und **25**

Die Aufklärung der Regio- und Stereochemie erfolgt durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Die Bildung der Regioisomere **24b** und **25b** kann ausgeschlossen werden, da bei dieser Struktur beide CH_2 -Protonen mit dem ArCH -Proton koppeln würden. Bei der Reaktion von Methacrolein mit **22** und **23** wurde auch ausschließlich das zu **24a** und **25a** analoge Regioisomer gebildet.^[44] Damit bleiben die in Abbildung 21 gezeigten vier möglichen Konformationen **A1**, **A2** bzw. **B1**, **B2**.

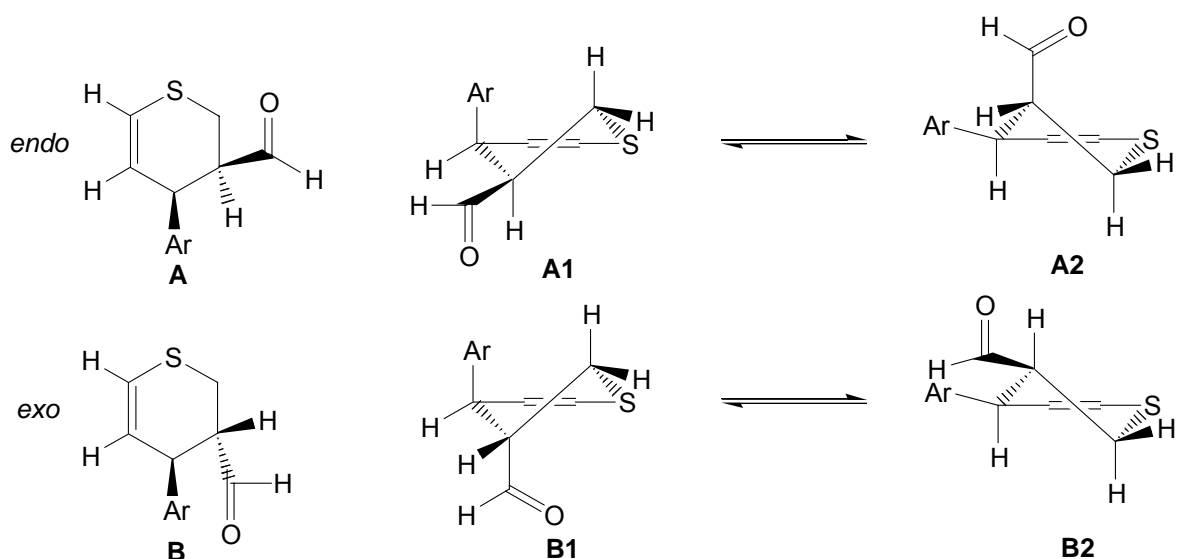


Abbildung 21: Mögliche Konformere der Thiopyrane **24a** und **25a**

Die 3J -Kopplungen von 5.73 bzw. 4.92 Hz des vinyli-schen Protons zum ArCH -Proton sprechen für eine axiale Stellung des ArCH -Protons, was bei den Konformeren **A2** und **B2** der Fall ist. Wenn das CHCOH -Proton ebenfalls eine axiale Stellung einnehmen sollte (**B2**), dann müsste es entsprechend der Karplus-Kurve mit einer Kopplungskonstanten von 10 bis 15 Hz mit dem ArCH -Proton koppeln. Da diese Kopplung im Fall von **24** jedoch nur 4.44 Hz beträgt, wird die axiale Position offenbar von der Aldehydfunktion besetzt. Folglich liegt das Hauptisomer von **24** in der Konformation **A2** vor. Für **25** kann aufgrund von Signalüberlagerungen diese

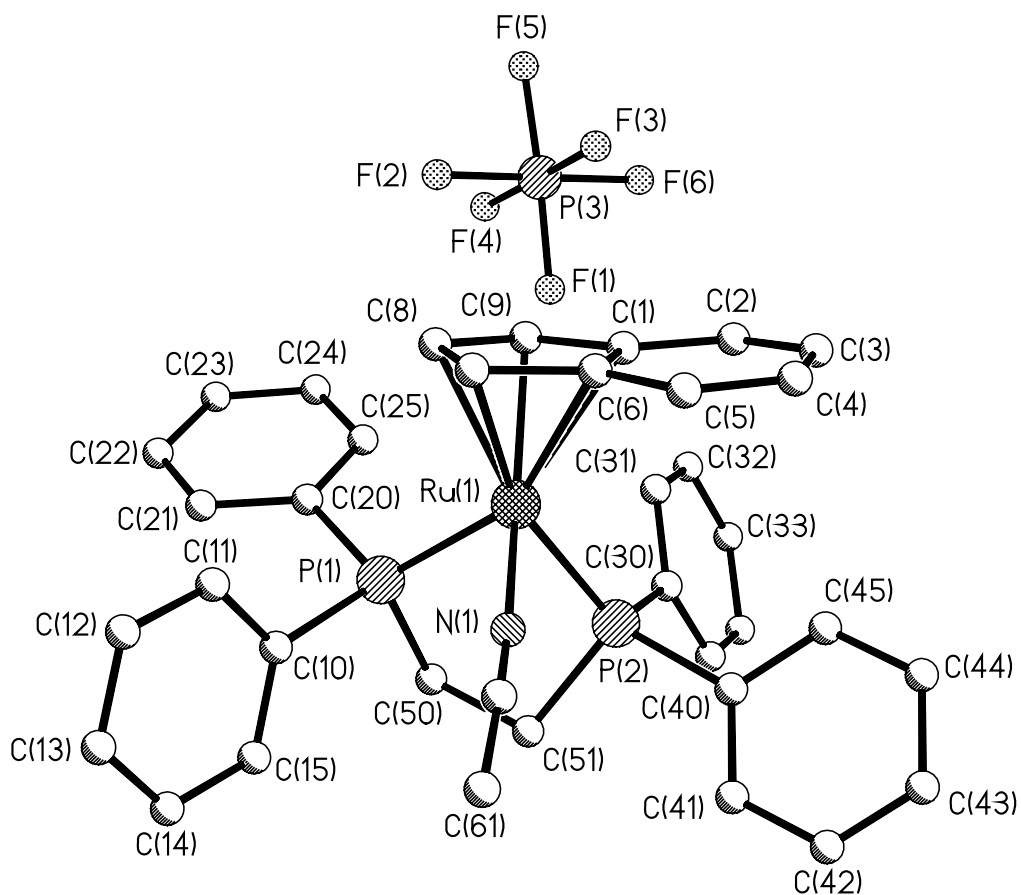
Kopplung nicht bestimmt werden, allerdings ist zu vermuten, dass auch das Hauptisomer von **25** in der Konformation **A2** vorliegt. Die 3J -Kopplungen von 5.01 bzw. 5.79 Hz des vinyliischen Protons zum ArCH-Proton der Nebenisomere von **24** und **25** weisen ebenfalls auf eine axiale Stellung des ArCH-Protons hin. Deswegen müssen die Nebenisomere in der Konformation **B2** vorliegen. Eine Auflistung relevanter spektroskopischer Daten der Hauptisomere von **24** und **25** findet sich in Tabelle 17. Die spektroskopischen Daten von **26** wurden bereits veröffentlicht.^[44]

Tabelle 17: ^1H -NMR-Daten von **24** und **25** (in D_6 -Aceton)

	24 (Hauptisomer)	25 (Hauptisomer)
SCHH	2.87 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 13.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 10.8$ Hz)	2.79 – 3.11 (m)
SCHH	3.00 (dddd, $^2J(\text{H,H}) = 13.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.94$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 4.26$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.40$ Hz)	2.79 – 3.11 (m)
CHCOH	3.11 (dddd, $^3J(\text{H,H}) = 10.8$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4.44$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.94$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 0.72$ Hz)	2.79 – 3.11 (m)
ArCH	4.27 – 4.32 (m)	3.83 – 3.88 (m)
SCH=CH	5.98 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.73$ Hz)	5.78 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4.92$ Hz)
SCH=CH	6.40 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 10.0$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.40$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.40$ Hz)	6.26 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.40$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.40$ Hz)

Von **26** konnten zur Diffraktometermessung geeignete braune Einkristalle aus Aceton und Pentan erhalten werden. Tabelle 18 gibt einen Überblick über die wichtigsten Bindungslängen und –winkel.

Die Struktur zeigt keine Besonderheiten, weshalb auf eine eingehende Diskussion verzichtet wird.

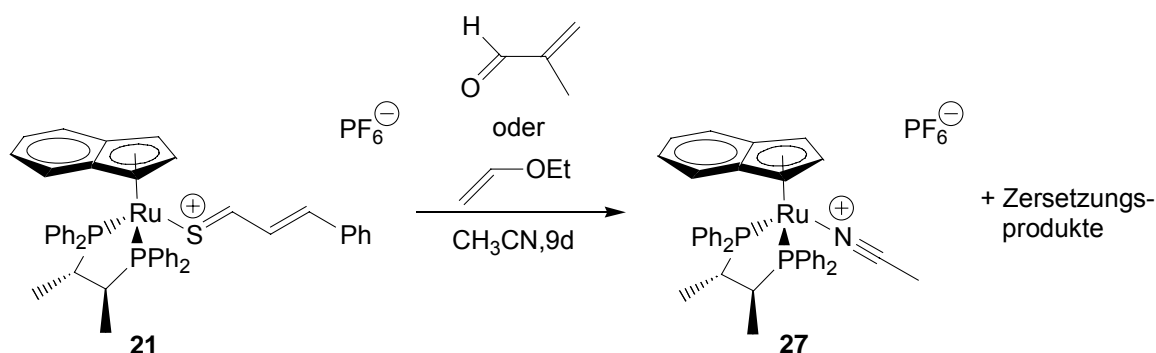
Abbildung 22: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{dppe})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (**26**) im KristallTabelle 18: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **26**

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-N1	2.050(4)	N1-Ru1-P1	90.34(10)
Ru1-P1	2.2546(11)	N1-Ru1-P2	85.21(11)
Ru1-P2	2.3113(11)	P1-Ru1-P2	83.19(4)
N1-C60	1.115(6)	Ru1-N1-C60	174.3(4)
C60-C61	1.487(7)	N1-C60-C61	177.9(6)

4.4.2 Umsetzungen von **21** mit Dienophilen

Die Umsetzung von **21** mit Norbornadien, Ethylvinylether, Acrolein oder Methacrolein in Aceton führt lediglich zu Zersetzungsprodukten. Die Durchführung der Reaktion in Acetonitril führt zwar zur Bildung des Solvenskomplexes **27**, anstelle der freien Thioether konnten NMR-spektroskopisch allerdings ebenfalls nur Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Gleichung 29:



Charakteristische spektroskopische Daten von **27** sind in der Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19: ³¹P- und ¹H-NMR-Daten von **27** in D₆-Aceton

³¹ P-NMR δ (ppm)	
80.9, 89.0 (AB-System, $J(\text{AB}) = 41.8$ Hz)	
¹ H-NMR δ (ppm)	
<i>H</i> -1/3	5.11 – 5.12 (m)
<i>H</i> -1/3	5.22 – 5.24 (m)
<i>H</i> -2	4.86 – 4.88 (m)
NCCH ₃	1.51 (vt, $^5J(\text{P},\text{H}) = 0.8$ Hz)

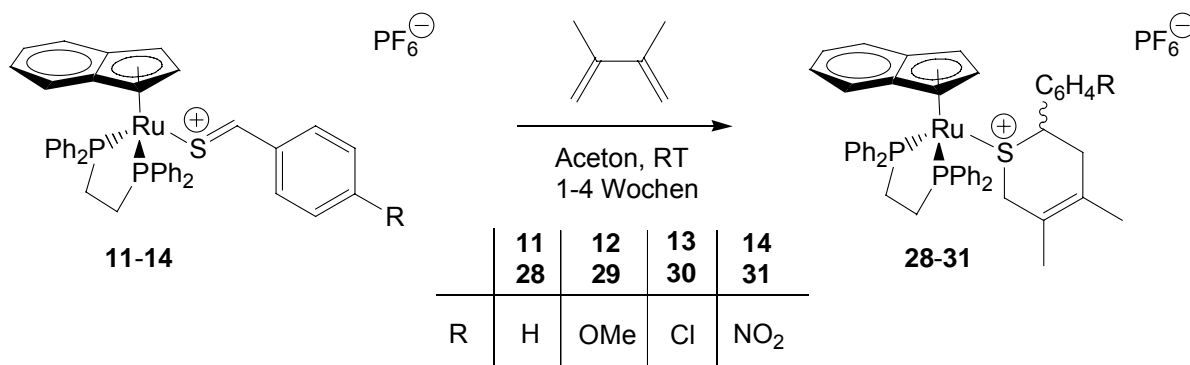
4.5 [4+2]-Cycloadditionsreaktionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen

4.5.1 Umsetzungen von achiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Dienen

4.5.1.1 Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Hetero-Diels-Alder-Reaktionen mit Thiozimaldehyd-Komplexen als Dienen sind bereits bekannt und wurden eingehend untersucht.^[43, 44, 48, 49] Die umgekehrte Vorgehensweise, einen Thiobenzaldehyd-Komplex als Dienophil zu verwenden, wurde für analoge Cyclopentadienyl-Verbindungen bereits veröffentlicht.^[46, 58] Die Reaktion der Komplexe **11-14** mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien in Aceton ergibt nach Aufarbeitung die metallkoordinierten Dihydrothiopyrane **28-31**.

Gleichung 30:



Die Reaktionszeit von ca. einer Woche ist deutlich länger als bei vergleichbaren Cyclopentadienyl-Verbindungen, dort beträgt diese lediglich ein bis zwei Tage.^[46, 58] Bei der Reaktion von **12** lag auch nach vier Wochen im Reaktionsgemisch noch Edukt vor, das Reaktionsgleichgewicht erfährt hier offenbar keine Verschiebung auf die Produktseite, da **12** vermutlich ein zu elektronenreiches Dienophil darstellt. Die Reaktion von **11** mit Dimethylbutadien wurde auch in Acetonitril durchgeführt, nach neun Tagen war NMR-spektroskopisch allerdings nur Edukt nachweisbar. Wichtige ^{31}P - und ^1H -NMR-spektroskopische Daten von **28-31** sind in den Tabellen 20 und 21 aufgeführt. Da das ArCH -Proton mit einem seiner beiden vicinalen Protonen mit 5-6 Hz koppelt, besetzt es gemäß der Karplus-Beziehung offenbar die äquatoriale Position im Sechsring. Somit zwingt das Metallfragment die Arylgruppe in die thermodynamisch ungünstigere axiale Position. Der schnelle Austausch der

Ringkonformationen durch Inversion am Schwefel, wie er bei vergleichbaren Cyclopentadienyl-Komplexen bei Raumtemperatur beobachtet wurde, tritt bei diesen Verbindungen demnach nicht auf.^[46]

Tabelle 20: Charakteristische ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **28-31**

^{31}P -NMR (D_6 -Aceton)	
Verbindung	δ (ppm)
28	74.2, 86.5 (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.0$ Hz)
29	73.1, 85.3 (AB-System, $J(\text{AB}) = 26.9$ Hz)
30	73.4, 84.0 (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.0$ Hz)
31	73.7, 81.9 (AB-System, $J(\text{AB}) = 26.5$ Hz)

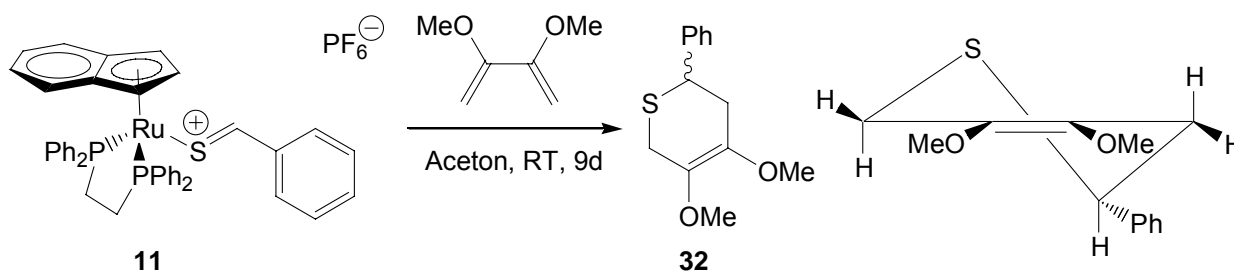
Tabelle 21: Charakteristische ^1H -NMR-Daten der Komplexe **28-31** (in D_6 -Aceton)

Verbindung	ArCH	SCH_2	SCHCH_2
28	3.98 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.40$ Hz)	1.07 (d), 2.19 (bd), $^2J(\text{H,H}) = 13.6$ Hz	1.30 (d, verdeckt), 1.72 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 15.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.40$ Hz)
29	3.86 (d, $^3J(\text{H,H}) = 5.68$ Hz)	1.10 (d), 2.12 (bd), $^2J(\text{H,H}) = 13.1$ Hz	1.69 (bd, $^2J(\text{H,H}) = 15.8$ Hz), zweites Proton nicht gef.
30	3.90 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.79$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1.80$ Hz)	1.12 (d), 2.22 (bd), $^2J(\text{H,H}) = 13.5$ Hz	1.46 (bdd, $^2J(\text{H,H}) = 14.5$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.79$ Hz), 1.78 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 14.5$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1.80$ Hz)
31	4.03 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.88$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1.74$ Hz)	1.14 (d), 2.36 (bd), $^2J(\text{H,H}) = 13.5$ Hz	1.73 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 14.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.88$ Hz), 1.94 (dd, $^2J(\text{H,H}) = 14.9$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 1.74$ Hz)

4.5.1.2 Reaktionen mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien

Die Komplexe **11** und **12** wurden zusätzlich noch mit 2,3-Dimethoxybutadien umgesetzt. Während bei **12** der metallgebundene Thioether nur in Spuren nachweisbar war, wurde bei **11** das Cycloaddukt quantitativ vom Metallfragment abgespalten. Ein Lösungsmittel-Metallkomplex konnte in diesem Fall nicht detektiert werden.

Gleichung 31:



Relevante $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Daten von **32** können der Tabelle 22 entnommen werden.

Tabelle 22: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten von **32**

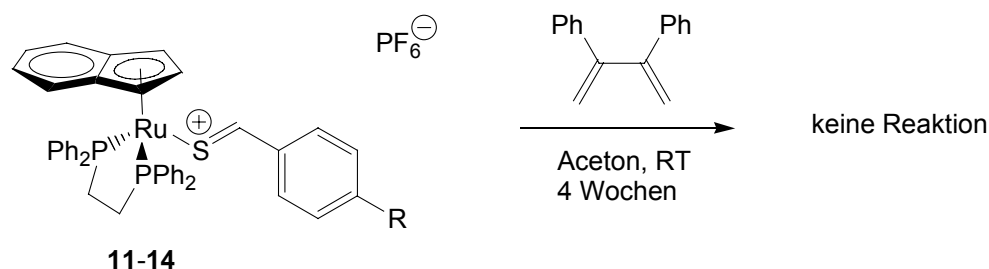
32 : $^1\text{H-NMR}$ δ (ppm) (D_6 -Aceton)	
PhCH	3.96 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.4$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4.08$ Hz)
SCH ₂	2.87 (d), 3.44 (dm), $^2J(\text{H,H}) = 16.9$ Hz
SCHCH ₂	2.36 (bd, $^2J(\text{H,H}) = 16.1$ Hz), 2.46 – 2.56 (m)

Aus der großen vicinalen Kopplung des PhCH-Protons von 10.4 Hz lässt sich erkennen, dass dieses eine axiale Position im Sechsring besetzen muss, die Phenylgruppe also die äquatoriale Position einnimmt. Daher besitzt **32** die in Gleichung 31 gezeigte Konformation, was in Einklang mit anderen bekannten Thiopyranen dieses Typs steht.^[46]

4.5.1.3 Reaktionen mit 2,3-Diphenyl-1,3-butadien

Die Verbindungen **11-14** wurden ebenfalls mit dem sterisch weitaus anspruchsvolleren 2,3-Diphenylbutadien umgesetzt. In allen Fällen fand dabei vermutlich aus sterischen Gründen keine Reaktion statt.

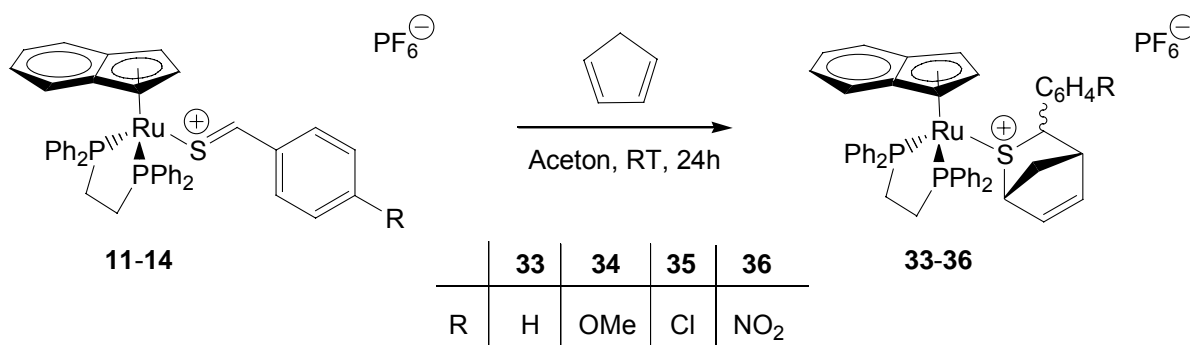
Gleichung 32:



4.5.1.4 Reaktionen mit Cyclopentadien

Die zu den Komplexen **11** und **13** analogen Cyclopentadienylverbindungen reagieren aufgrund sterischer Überfrachtung nicht mit Cyclopentadien.^[58] Umso überraschender erscheint die Tatsache, dass **11**, **13** und **14** sich mit frisch destilliertem Cyclopentadien innerhalb von 24 Stunden zu den entsprechenden metallgebundenen Diels-Alder-Addukten **33**, **35** und **36** in Ausbeuten von 54-69% umsetzen. Ausschließlich bei **12** war das Produkt **34** nach dreiwöchiger Reaktionsdauer NMR-spektroskopisch nur in Spuren nachweisbar. Dies wurde bereits bei den Cycloadditionsreaktionen mit 2,3-Dimethylbutadien beobachtet und kann als Beleg für eine Diels-Alder-Reaktion mit „normalem“ Elektronenbedarf gesehen werden.

Gleichung 33:



Bei der Reaktion entstanden jeweils zwei Diastereomere (**33**: 74:26; **35**: 79:21; **36**: 62:38). Die Diastereoselektivitäten sind vergleichbar mit ähnlichen Reaktionen von Cyclopentadienylverbindungen.^[46, 58] Eine Auswahl ³¹P- und ¹H-NMR-spektroskopischer Daten von **33**, **35** und **36** sind in den Tabellen 23 und 24 zusammengefasst. Da von dem als Nebenprodukt anfallenden Isomer nur wenige Signale im ¹H-NMR-Spektrum zugeordnet werden konnten, sind in der Tabelle 24 nur die Signale des Hauptisomers angegeben.

Tabelle 23: Charakteristische ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **33**, **35**, **36**

³¹ P-NMR (D ₆ -Aceton)	
Verbindung	δ (ppm)
33	Hauptisomer: 75.0, 82.9 (AB-System, $J(\text{AB}) = 24.2$ Hz) Nebenisomer: 78.0 (AB-System, teilw. verdeckt, $J(\text{AB}) = 28.3$ Hz)
35	Hauptisomer: 73.7, 82.5 (AB-System, $J(\text{AB}) = 24.3$ Hz) Nebenisomer: 75.5, 76.9 (AB-System, $J(\text{AB}) = 28.3$ Hz)
36	Hauptisomer: 72.8, 82.5 (AB-System, $J(\text{AB}) = 25.0$ Hz) Nebenisomer: 78.0, 79.4 (AB-System, $J(\text{AB}) = 25.5$ Hz)

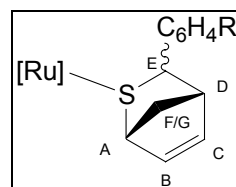


Tabelle 24: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Hauptisomere von **33**, **35**, **36** (in D_6 -Aceton)

	33	35	36
<i>H-A</i>	2.53 (bs)	2.46 (bs)	2.30 – 3.25 (m)
<i>H-B</i>	5.58 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.34 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.92 \text{ Hz}$)	5.60 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.42 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.88 \text{ Hz}$)	5.63 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.55 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 3.00 \text{ Hz}$)
<i>H-C</i>	5.42 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.34 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.68 \text{ Hz}$)	5.40 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.42 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.96 \text{ Hz}$)	5.35 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.55 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 3.15 \text{ Hz}$)
<i>H-D</i>	3.17 (bs)	3.25 (bs)	3.43 (bs)
<i>H-E</i>	4.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.60 \text{ Hz}$)	4.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.64 \text{ Hz}$)	4.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.75 \text{ Hz}$)
<i>H-F/G</i>	1.50 (bd, $^2J(\text{H,H}) = 10.2 \text{ Hz}$), 1.68 (ddd, $^2J(\text{H,H}) = 10.2 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.20 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 2.12 \text{ Hz}$)	1.75 (dm, $^2J(\text{H,H}) = 9.88 \text{ Hz}$), 2.21 (d, $^2J(\text{H,H}) = 9.88 \text{ Hz}$)	1.85 (dm, $^2J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$), 2.40 (dm, $^2J(\text{H,H}) = 10.6 \text{ Hz}$)

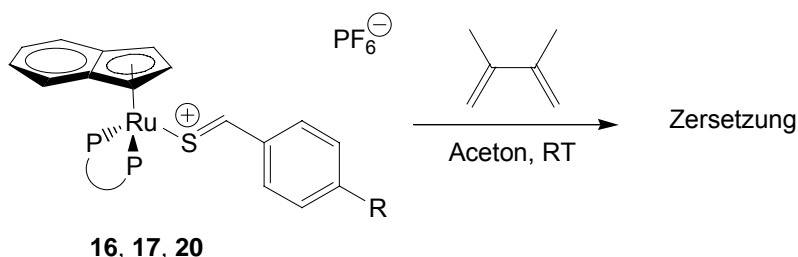
Die relativ kleine Kopplung von 3-4 Hz zwischen *H-E* und *H-D* beweist, dass es sich beim Hauptisomer um das *exo*-Additionsprodukt handelt.^[46, 59] Dass es sich bei dieser Kopplung tatsächlich um eine vicinale und nicht z.B. um eine sogenannte *W*-Kopplung handelt, wurde durch H-H-COSY-Spektroskopie belegt. Beim *endo*-Isomer müsste diese Kopplung etwa 10 Hz betragen. Leider konnten für das Nebenisomer nur wenige Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum eindeutig zugeordnet werden, weshalb keine gesicherte Aussage über die Struktur des Isomers getroffen werden kann. Bei vergleichbaren Cyclopentadienyl-Komplexen lag ebenfalls das *exo*-Produkt als Hauptisomer, das *endo*-Produkt als Nebenisomer vor.^[46]

4.5.2 Umsetzungen von chiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Dienen

4.5.2.1 Reaktionen mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien

Um den Einfluss chiraler Chelatphosphanliganden auf die Diastereoselektivitäten zu überprüfen, wurden **16**, **17** und **20** mit 2,3-Dimethylbutadien umgesetzt. Die Durchführung der Reaktion in Aceton führte in allen drei Fällen jedoch nur zur Bildung von Zersetzungsprodukten. Daher wurde die Reaktion mit **16** und **17** ebenfalls in Acetonitril durchgeführt. Während bei **16** neben dem Lösungsmittelkomplex **27** nur Zersetzungsprodukte detektiert wurden, konnte bei **17** das freie Thiopyran in Spuren nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Menge und durch Signalüberlagerungen mit Nebenprodukten war eine zufriedenstellende Auswertung der Kopplungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum jedoch nicht möglich, daher wird auf eine weitere Diskussion an dieser Stelle verzichtet.

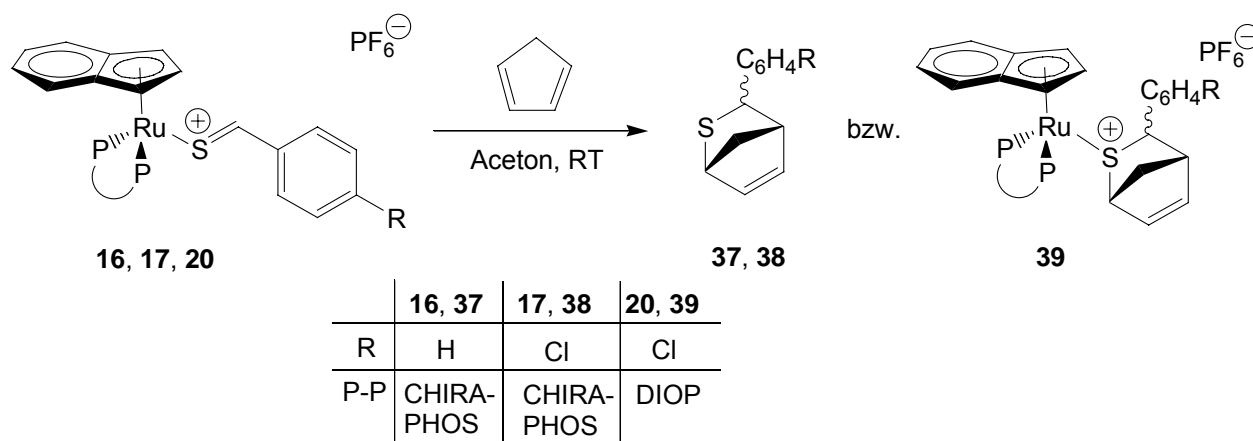
Gleichung 34:



4.5.2.2 Reaktionen mit Cyclopentadien

Die Komplexe **16**, **17** und **20** können auch mit Cyclopentadien zur Reaktion gebracht werden. Während die Reaktion von **20** bereits nach 24 Stunden zu vier diastereomeren, metallgebundenen Thiopyranen **39** im Verhältnis von 58:18:17:7 führt, entstehen bei **16** und **17** nach vier Tagen nur jeweils zwei Diastereomere der freien Thioether (**37**: 91:9; **38**: 74:26) in Ausbeuten von 55 bzw. 62%.

Gleichung 35:



Diese Reaktivität ist bereits für die analogen Cyclopentadienyl-Komplexe beschrieben worden.^[46] Es ist davon auszugehen, dass bei **39** die beiden häufigsten Diastereomere aus der *exo*-Addition stammen. Ebenso ist anzunehmen, dass bei **37** und **38** das *endo*-Diastereomer das verhältnismäßig Geringere darstellt. Aus den NMR-spektroskopischen Daten (Tabelle 25) kann dies jedoch nicht zweifelsfrei belegt werden. Da bei der Reaktion in Aceton das Diels-Alder-Addukt ohnehin vom Metallfragment abgespalten wird, kann man die Freisetzung durch Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel auch forcieren. Man erhält unter Verwendung von **16** und **17** dann bereits nach zwei Tagen die freien Thioether **37** und **38** mit deutlich verbesserter Diastereoselektivität (**37**: 100:0; **38**: 93:7) in 67 bzw. 70% Ausbeute. Da von den Nebenisomeren nur wenige Signale eindeutig zugeordnet werden konnten, sind in der Tabelle 25 lediglich die Signale der Hauptisomere angeführt. Von einem Nebenprodukt aus der Reaktion von **16** mit Cyclopentadien in Aceton konnten durch Übersichten einer Acetonlösung mit Pentan zur Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle erhalten werden. Tabelle 26 enthält die wichtigsten Bindungslängen und -winkel.

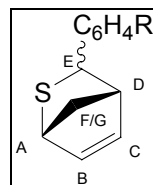


Tabelle 25: Charakteristische 1H -NMR-Daten
der Hauptisomere von **37**, **38**, **39**

	37	38	39
<i>H-A</i>	3.70 – 3.78 (m, überlagert)	3.55 – 3.59 (m, überlagert)	n. gef.
<i>H-B</i>	6.58 (dddd, $^3J(H,H) =$ 9.08 Hz, $^3J(H,H) =$ 2.68 Hz, $^4J(H,H) =$ 1.28 Hz, $^4J(H,H) =$ 0.60 Hz)	6.37 (dd, $^3J(H,H) =$ 5.46 Hz, $^3J(H,H) =$ 2.80 Hz)	6.25 (dd, $^3J(H,H) =$ 5.46 Hz, $^3J(H,H) =$ 3.04 Hz)
<i>H-C</i>	6.31 (ddd, $^3J(H,H) =$ 9.08 Hz, $^3J(H,H) =$ 3.88 Hz, $^4J(H,H) =$ 0.84 Hz)	6.12 (ddm, überlagert, $^3J(H,H) =$ 5.46 Hz, $^3J(H,H) =$ 3.24 Hz)	5.99 (dd, $^3J(H,H) =$ 5.46 Hz, $^3J(H,H) =$ 2.80 Hz)
<i>H-D</i>	3.38 – 3.46 (m)	4.23 – 4.25 (m)	n. gef.
<i>H-E</i>	4.37 (dm, $^3J(H,H) =$ 9.00 Hz)	3.20 – 3.23 (m)	n. gef.
<i>H-F/G</i>	1.85 (ddm, $^2J(H,H) =$ 17.4 Hz, $^3J(H,H) =$ 8.24 Hz), 2.32 (ddm, $^2J(H,H) = 17.4$ Hz, $^3J(H,H) = 4.40$ Hz)	1.55 (ddd, $^2J(H,H) =$ 9.34 Hz, $^3J(H,H) =$ 2.12 Hz, $^3J(H,H) =$ 2.12 Hz), 1.76 (dm, $^2J(H,H) = 9.34$ Hz)	n. gef.

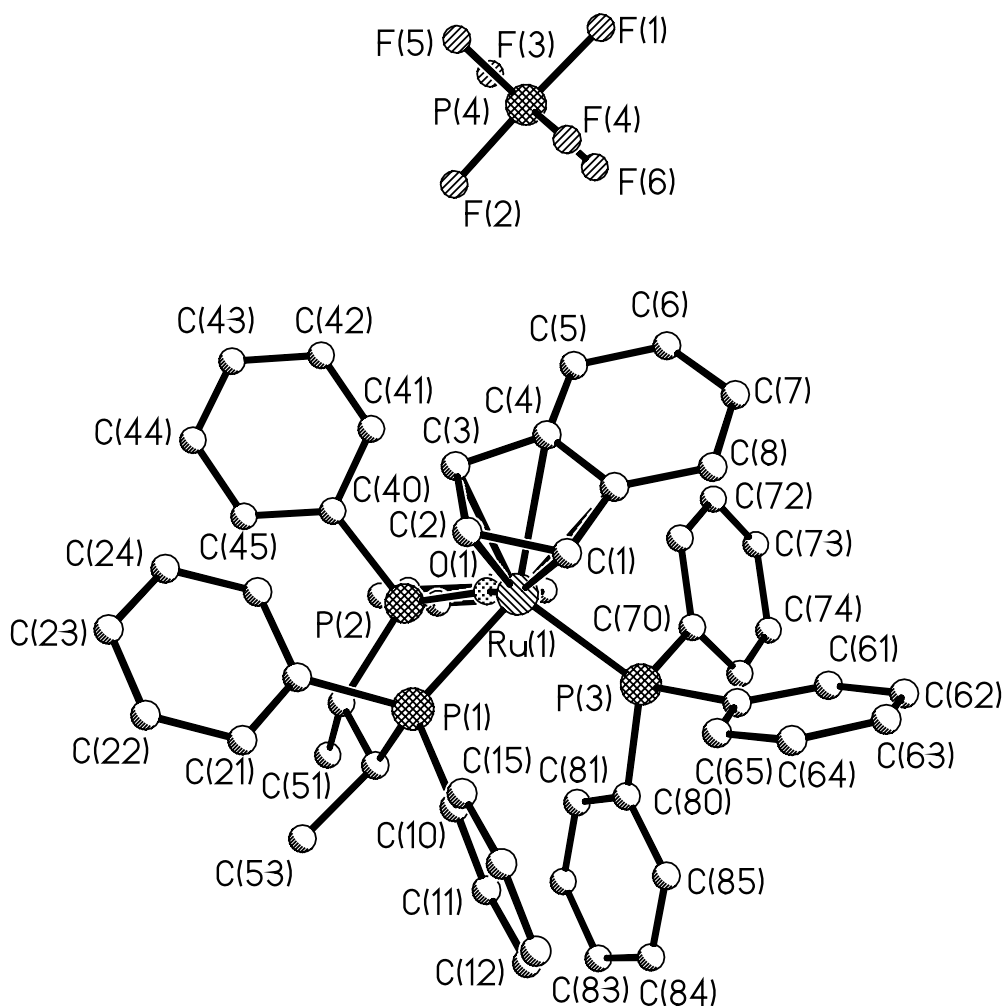


Abbildung 23: Struktur von $[\text{IndRu}\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$ im Kristall

Tabelle 26: Wichtige Bindungslängen und –winkel von $[\text{IndRu}\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)\text{P}(\text{O})(\text{Ph})_2\}(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$

Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-P1	2.2480(10)	O1-Ru1-P1	89.34(8)
Ru1-P3	2.3880(9)	O1-Ru1-P3	81.40(7)
Ru1-O1	2.155(2)	P1-Ru1-P3	98.06(3)
O1-P2	1.498(3)	P2-O1-Ru1	132.18(16)

Auf welchem Weg dieses Nebenprodukt bei der Reaktion entsteht, konnte nicht geklärt werden. In der Reaktionsmischung war freies Triphenylphosphan spektroskopisch nicht nachweisbar, was auf eine Zersetzung des Chelatphosphans deuten würde. Dies wurde auch schon bei dppm-Komplexen beobachtet.^[44] Allerdings kann nicht sicher ausgeschlossen werden, dass vor Reaktionsbeginn eines der Edukte mit Spuren von Triphenylphosphan verunreinigt war. Das Phosphanoxid bindet über das Sauerstoffatom und über das nicht oxidierte Phosphoratom an das Zentralmetall. Der Chelatligand bildet mit dem Metall einen Sechsring aus, welcher in der thermodynamisch ungünstigeren Twist-Boot-Konformation vorliegt. Die Ruthenium-Phosphor-Abstände liegen genau im Erwartungsbereich für diesen Verbindungstyp.^[44, 60] Auch der Ru-O- und der O-P-Abstand entsprechen genau dem bereits bekannter Verbindungen diesen Typs und deuten auf eine P=O-Doppelbindung hin.^[61, 62]

4.6 Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen

In den Arbeiten von Stur, Servatius und Eichhorn konnten an Cyclopentadienyl-Thiobenzaldehyd-Komplexen bereits erfolgreich nucleophile Additionen von Hydrid, Alkoxiden, Thiolaten und Trimethylphosphan durchgeführt werden.^[46, 47, 58] Problematisch ist dagegen die Addition von Organolithium- und Grignardreagenzien, die zu konkurrierenden Redox-Reaktionen neigen. Gut eignen sich dagegen Enolate, die einfach durch Deprotonierung C-H-acider Carbonylverbindungen mit Natrium darstellbar sind. Die Addition der Enolate an die Thiobenzaldehyd-Komplexe verläuft unabhängig von den eingesetzten Edukten immer in identischer Weise. Zu einer Lösung des Thiobenzaldehyd-Komplexes in THF wird bei Raumtemperatur ein zweifacher Überschuss des Nucleophilsalzes gegeben. Nach ein bis vier Stunden Reaktionsdauer und anschließender Aufarbeitung erhält man die rotbraunen Neutralkomplexe. Im Gegensatz zur Reaktion der Cyclopentadienyl-Komplexe findet hier kein deutlicher Farbumschlag von dunkelrot nach gelb statt, sondern lediglich eine leichte Farbänderung von dunkelrot nach rotbraun. Daher hat es sich bewährt, die Vollständigkeit der Reaktion ³¹P-NMR-spektroskopisch zu verfolgen.

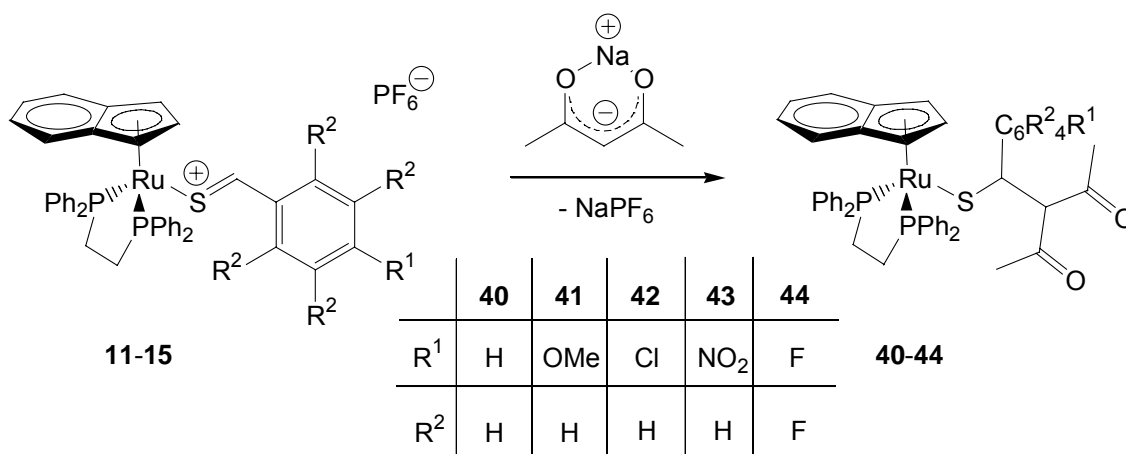
4.6.1 Umsetzungen von achiralen Thiobenzaldehyd-Komplexen mit Enolaten

4.6.1.1 Reaktionen mit Acetylacetonat

Nach oben beschriebener Methode lässt sich Natriumacetylacetonat an die Komplexe **11-15** addieren. Dabei entstehen die Neutralkomplexe **40-44** in Ausbeuten von 78-95%. Die Addition des achiralen Acetylacetonats generiert am ehemaligen Thiocarbonyl-Kohlenstoff ein neues Stereozentrum. Die beiden gebildeten Enantiomere fallen dabei als racemisches Gemisch an. Die beiden Acylgruppen sind nun diastereotop zueinander, ebenso verlieren die beiden Phosphoratome ihre magnetische Äquivalenz und spalten zu einem AB-System auf. Wichtige NMR-spektroskopische Daten sind in den Tabellen 27 und 28 aufgeführt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Gleichung 36:



Verbindung **44** fällt durch zwei spektroskopische Besonderheiten auf: Zum einen sind die Signale der Indenylprotonen *H*-1 und *H*-3 zufällig isochron, zum anderen spalten das *SCH*-Proton und das *SCHCH*-Proton nicht zum Dublett auf. Letzteres ist auf das Vorliegen der Enol-Form durch den starken elektronenziehenden Effekt des Pentafluorarylsystems zurückzuführen.

Tabelle 27: Charakteristische ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **40-44**

³¹ P-NMR	
Verbindung	δ (ppm)
40 (D ₆ -Aceton)	74.4, 90.5 (AB-System, <i>J</i> (A,B) = 26.8 Hz)
41 (D ₆ -Aceton)	74.7, 90.5 (AB-System, <i>J</i> (A,B) = 27.3 Hz)
42 (D ₆ -Aceton)	74.6, 90.1 (AB-System, <i>J</i> (A,B) = 26.8 Hz)
43 (C ₆ D ₆)	75.7, 90.4 (AB-System, <i>J</i> (A,B) = 25.1 Hz)
44 (C ₆ D ₆)	81.2, 87.5 (AB-System, <i>J</i> (A,B) = 26.4 Hz)

Tabelle 28: Charakteristische $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe **40-44**

Verbindung	SCH	SCHCH	CH_3
40 (D_6 -Aceton)	3.22 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.9$ Hz)	3.89 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.9$ Hz)	1.53, 1.72 (s)
41 (D_6 -Aceton)	3.17 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.9$ Hz)	3.84 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.9$ Hz)	1.53, 1.71 (s)
42 (D_6 -Aceton)	3.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz)	3.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz)	1.55, 1.72 (s)
43 (C_6D_6)	3.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz)	4.10 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz)	1.55, 1.80 (s)
44 (C_6D_6)	4.27 (bs)	5.27 (bs)	1.69, 1.81 (s)

Von **41** konnten aus Aceton / Pentan zur Diffraktometermessung geeignete Einkristalle erhalten werden.

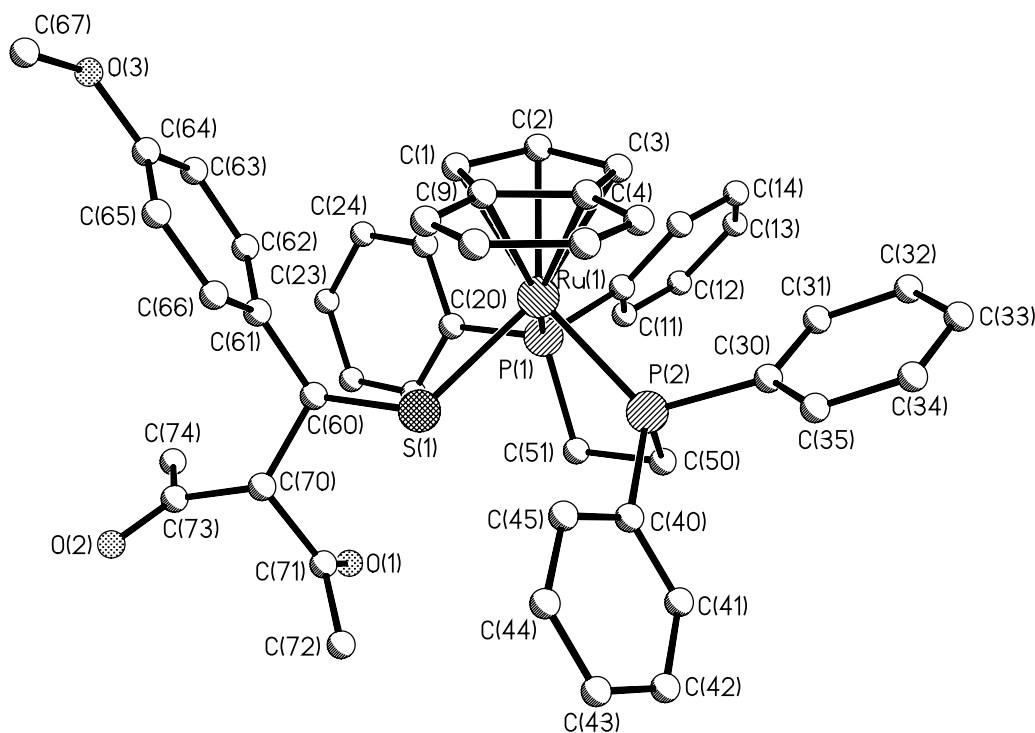
Abbildung 24: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{acac})(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\}]$ (**41**) im Kristall

Tabelle 29: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **41**

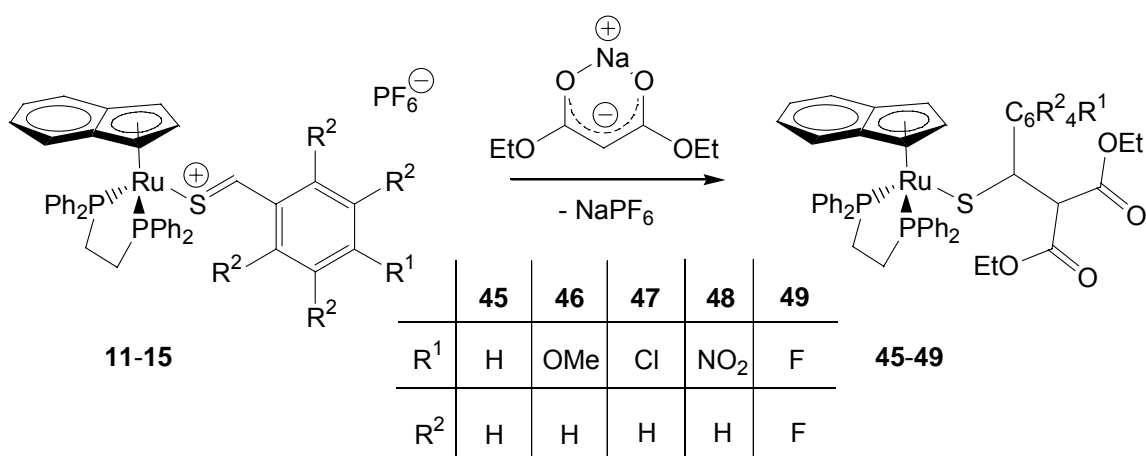
Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.3951(7)	P1-Ru1-P2	83.32(3)
Ru1-P1	2.2375(7)	C71-C70-C73	105.0(2)
Ru1-P2	2.2905(7)	S1-C60-C70	102.06(18)
S1-C60	1.850(3)	Ru1-S1-C60	117.24(9)
C60-C70	1.546(4)	S1-C60-C61	114.63(19)

Die asymmetrische Einheit enthielt außerdem ein Molekül Aceton, die daraus resultierenden Reflexe wurden mittels Platon / Squeeze aus der hkl-Datei gelöscht. Vergleicht man die Daten von **41** aus Tabelle 29 mit denen von **12** aus Tabelle 11, so erkennt man an den verlängerten Bindungsabständen, dass tatsächlich kein Thioaldehyd- sondern ein Thiolatligand vorliegt. Der Ru-S-Abstand ist hier um 0.1 Å verlängert, der S-C60-Abstand um etwa 0.22 Å. Die gesamten Bindungsverhältnisse zeigen keine Besonderheiten im Vergleich zu bisher bekannten Thiolatkomplexen. Als direkter Vergleich kann z.B. die von C. Eichhorn bestimmte Struktur von $[\text{CpRu}(\text{dppm})\{\text{SCH}(\text{acac})(\text{C}_6\text{F}_5)\}]$ dienen.^[47] Einziger Unterschied zu dieser ist der um etwa 5° größere Ru-S-C60-Winkel, welcher auf den größeren sterischen Anspruch des Indenylliganden im Vergleich zum Cyclopentadienylliganden zurückzuführen ist.

4.6.1.2 Reaktionen mit Malonsäurediethylesterat

Auf die oben beschriebene Art gelingt auch die Addition von Natriummalonsäurediethylesterat an die Komplexe **11-15**. Die erzielten Ausbeuten liegen zwischen 40 und 96%. Da auch hier ein neues Stereozentrum erzeugt wird, verlieren die Ethylestergruppen ihre magnetische Äquivalenz. Dadurch spalten die Methylenprotonen der Estergruppe zu einem ABX₃-System auf, welches im Spektrum aber nicht immer aufgelöst wird. Wichtige NMR-spektroskopische Daten enthalten die Tabellen 30 und 31.

Gleichung 37:

Tabelle 30: Charakteristische ³¹P-NMR-Daten der Komplexe **45-49**

³¹ P-NMR (C ₆ D ₆)	
Verbindung	δ (ppm)
45	77.5, 92.0 (AB-System, $J(A,B) = 22.7$ Hz)
46	77.7, 91.9 (AB-System, $J(A,B) = 23.2$ Hz)
47	77.2, 90.1 (AB-System, $J(A,B) = 24.7$ Hz)
48	77.6, 91.0 (AB-System, $J(A,B) = 24.3$ Hz)
49	84.7, 85.0 (AB-System, $J(A,B) = 24.5$ Hz)

Tabelle 31: Charakteristische ¹H-NMR-Daten der Komplexe **45-49** (in C₆D₆)

Verbindung	SCH	SCHCH
45	3.71 – 3.84 (m)	4.12 (d, $^3J(H,H) = 11.8$ Hz)
46	3.78 (d, $^3J(H,H) = 11.8$ Hz)	4.12 (d, $^3J(H,H) = 11.8$ Hz)
47	n. gef.	n. gef.
48	3.65 – 3.80 (m)	3.92 (d, $^3J(H,H) = 11.6$ Hz)
49	4.42 (d, $^3J(H,H) = 11.2$ Hz)	4.57 (d, $^3J(H,H) = 11.2$ Hz)

Das Dublett des SCH-Protons wird bei einigen Verbindungen von den Signalen der Methylenprotonen der Ethoxygruppen überlagert und ist daher nicht immer

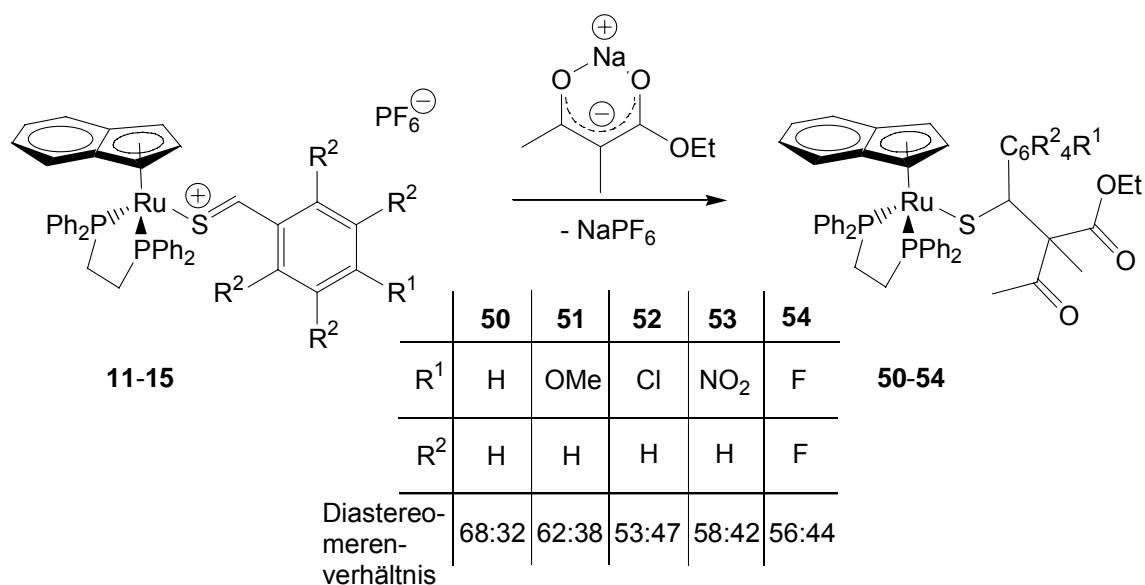
4. Diskussion der Ergebnisse

auswertbar. Bei **47** sind die Signale des SCH- und des SCHCH-Protons überlagert und daher nicht eindeutig zuzuordnen. Die übrigen Signale belegen allerdings auch hier den Erfolg der Addition.

4.6.1.3 Reaktionen mit 2-Methylacetessigsäureethylester

Die Addition des unsymmetrischen Natrium-2-methylacetessigsäureethylesterats ist unter stereochemischen Gesichtspunkten besonders interessant, da bei der Reaktion gleich zwei neue Stereozentren und damit Diastereomere entstehen. Die Diastereomerenverhältnisse können durch Integration der Indenyl-Signale in den ^1H -NMR-Spektren bestimmt werden.

Gleichung 38:



Die Ausbeuten betragen zwischen 76 und 91%, die Diastereomerenverhältnisse (siehe Gleichung 38) sind im Vergleich zu ähnlichen Reaktionen an Cyclopentadienylkomplexen jedoch kaum zugunsten eines Isomers verschoben.^[46] Charakteristische NMR-spektroskopische Daten sind in den Tabellen 32 und 33 aufgeführt. Interessanterweise tritt bei **54** eine „throughspace“-Kopplung der Protonen der CCH₃-Gruppe zu einem der Fluoratome auf.

Tabelle 32: Charakteristische ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **50-54**

^{31}P -NMR	
Verbindung	δ (ppm)
50 (D_6 -Aceton)	Hauptprodukt: 81.1, 88.9 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 28.3$ Hz) Nebenprodukt: 79.6, 90.3 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.6$ Hz)
51 (D_6 -Aceton)	Hauptprodukt: 80.9, 90.1 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 25.7$ Hz) Nebenprodukt: 80.9, 91.2 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.2$ Hz)
52 (D_6 -Aceton)	Hauptprodukt: 80.7, 88.5 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.1$ Hz) Nebenprodukt: 79.6, 90.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.7$ Hz)
53 (C_6D_6)	Hauptprodukt: 80.5, 90.1 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 23.6$ Hz) Nebenprodukt: 80.2, 89.2 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.9$ Hz)
54 (C_6D_6)	Hauptprodukt: 82.3, 86.4 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.6$ Hz) Nebenprodukt: 84.0, 85.7 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 26.6$ Hz)

Tabelle 33: Charakteristische ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **50-54**

	SCH	CCH ₃	O=CCH ₃
50 (D_6 -Aceton)	HP: 3.78 (s) NP: 3.72 (s)	HP: 1.13 (s) NP: 1.19 (s)	HP: 1.78 (s) NP: 1.71 (s)
51 (D_6 -Aceton)	HP: 4.12 (s) NP: 4.00 (s)	HP: 1.68 (s) NP: 1.73 (s)	HP: 1.97 (s) NP: 1.85 (s)
52 (D_6 -Aceton)	HP: 4.07 (s) NP: 3.94 (s)	HP: 1.56 (s) NP: 1.58 (s)	HP: 1.88 (s) NP: 1.75 (s)
53 (C_6D_6)	HP: 4.13 (s) NP: 3.99 (s)	HP: 1.50 (s) NP: 1.49 (s)	HP: 1.78 (s) NP: 1.72 (s)
54 (C_6D_6)	HP: 4.39 (bs) NP: 4.80 – 4.82 (m)	HP: 2.12 (d, $^6J(\text{P,H}) = 1.92$ Hz) NP: 1.62 (d, $^6J(\text{P,H}) = 4.00$ Hz)	HP: 1.78 (s) NP: 1.43 (s)

4. Diskussion der Ergebnisse

Von **52** konnten zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch Überschichten einer Acetonlösung mit Pentan erhalten werden. Tabelle 34 gibt einen Überblick über wichtige Bindungsparameter.

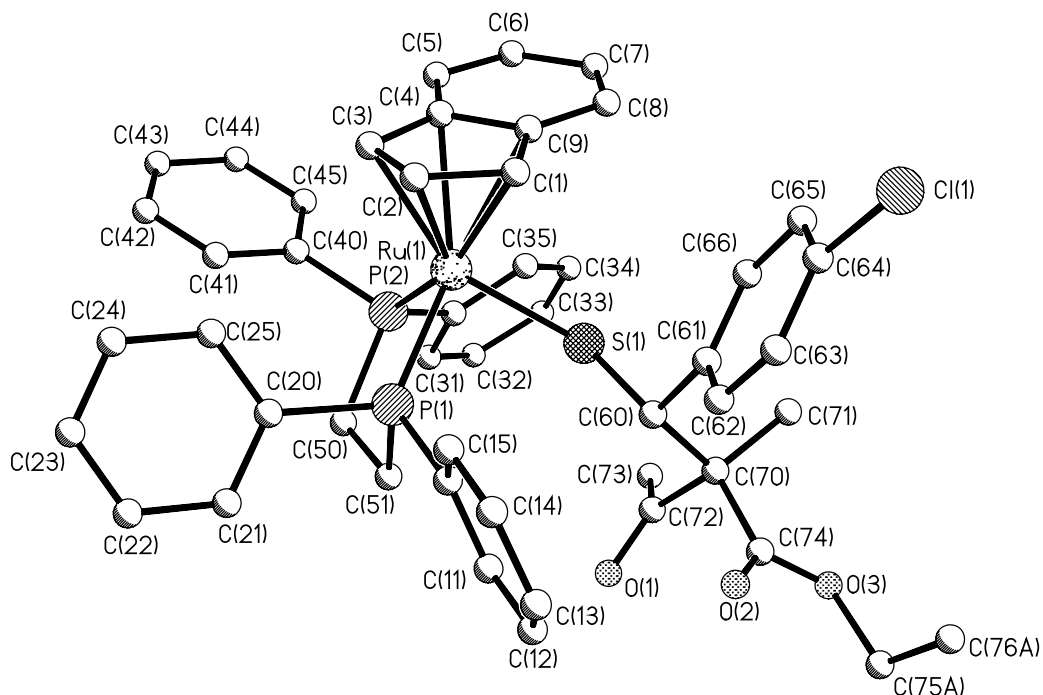


Abbildung 25: Struktur von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{maese})(p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\}]$ (**52**) im Kristall

Tabelle 34: Wichtige Bindungslängen und –winkel von **52**

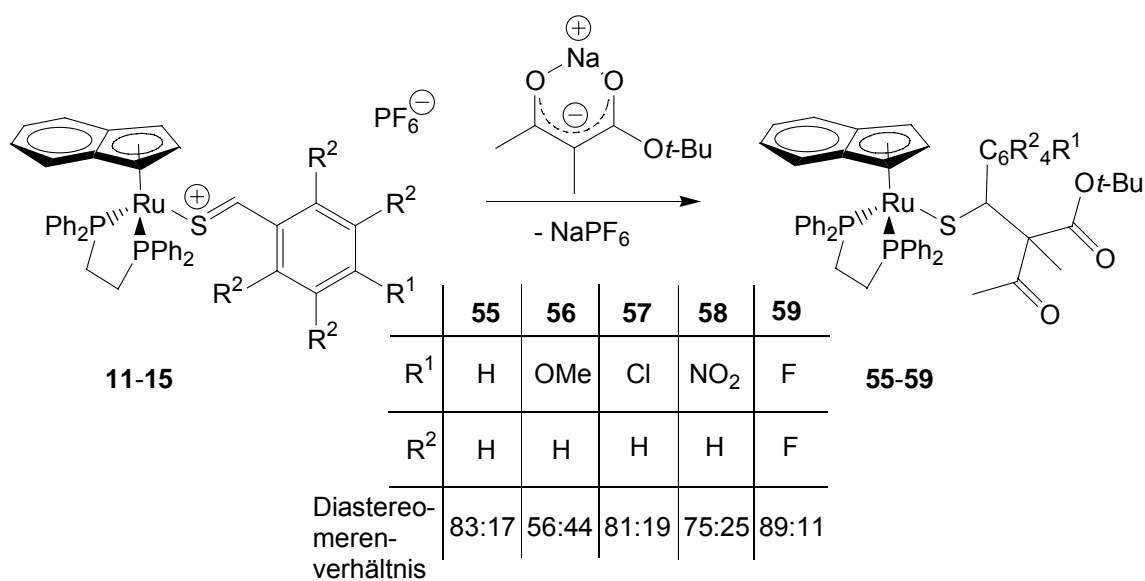
Bindung	Abstand (Å)	Winkel	(°)
Ru1-S1	2.4105(12)	P1-Ru1-P2	82.81(4)
Ru1-P1	2.2814(12)	C72-C70-C74	107.2(5)
Ru1-P2	2.2905(7)	S1-C60-C70	106.3(3)
S1-C60	1.832(5)	Ru1-S1-C60	116.90(16)
C60-C70	1.582(7)	S1-C60-C61	114.1(3)

Die Kohlenstoffatome C75 und C76 der Ethylestergruppe sind im Kristall fehlgeordnet. Die Bindungsparameter decken sich größtenteils mit der bereits diskutierten Struktur von **41**.

4.6.1.4 Reaktionen mit 2-Methylacetessigsäure-*tert*-butylesterat

Die sperrige *tert*-Butylestergruppe führte schon bei Reaktionen ähnlicher Cyclopentadienyl-Komplexe zu einer deutlichen Steigerung der Diastereoselektivitäten. Dieser Effekt wird auch bei der Reaktion der Indenylverbindungen mit meist beobachtet.

Gleichung 38:



Die Neutralkomplexe **55-59** entstehen in Ausbeuten von 29-78%. Die Tabellen 35 und 36 enthalten charakteristische NMR-spektroskopische Daten der Verbindungen.

4. Diskussion der Ergebnisse

Tabelle 35: Charakteristische ^{31}P -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **55-59**

^{31}P -NMR (in C_6D_6)	
Verbindung	δ (ppm)
55	Hauptprodukt: 79.7, 90.7 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.4$ Hz) Nebenprodukt: 81.1, 90.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 25.6$ Hz)
56	Hauptprodukt: 81.6, 89.6 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 25.9$ Hz) Nebenprodukt: 79.9, 90.6 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 23.8$ Hz)
57	Hauptprodukt: 79.8, 90.1 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 23.8$ Hz) Nebenprodukt: 81.5, 89.1 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 25.1$ Hz)
58	Hauptprodukt: 79.5, 89.6 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.3$ Hz) Nebenprodukt: 81.0, 88.8 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 26.1$ Hz)
59	Hauptprodukt: 82.3, 86.3 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.3$ Hz) Nebenprodukt: 84.9 (AB-System, teilw. verdeckt, $J(\text{A,B}) = 20.1$ Hz)

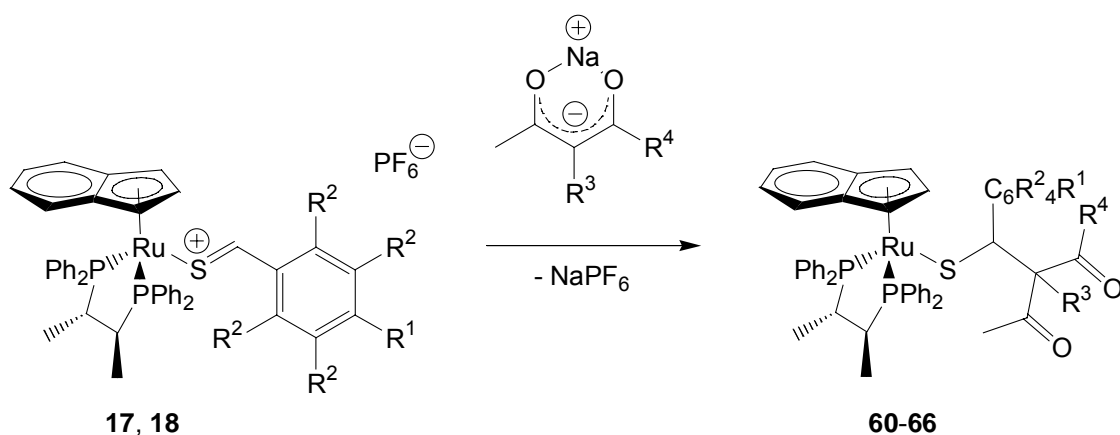
Tabelle 36: Charakteristische ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Komplexe **55-59**

Verbindung	SCH	CCH ₃	O=CCH ₃
55 (C_6D_6)	HP: 3.97 (s) NP: 4.03 (s)	HP: 1.70 (s) NP: 1.59 (s)	HP: 1.85 (s) NP: 1.82 (s)
56 (C_6D_6)	HP: 4.05 (s) NP: 3.96 (s)	HP: 1.60 (s) NP: 1.72 (s)	HP: 1.82 (s) NP: 1.89 (s)
57 (C_6D_6)	HP: 3.89 (s) NP: 4.02 (s)	HP: 1.57 (s) NP: 1.51 (s)	HP: 1.80 (s) NP: 1.82 (s)
58 (C_6D_6)	HP: 3.95 (s) NP: 4.08 (s)	HP: 1.49 (s) NP: 1.46 (s)	HP: 1.82 (s) NP: 1.77 (s)
59 (C_6D_6)	HP: 4.26 (s) NP: 4.18 (s)	HP: 1.35 (s) NP: n. gef.	HP: 1.82 (s) NP: n. gef.

4.6.2 Umsetzungen von chiralen Thioaldehyd-Komplexen mit Enolaten

Nucleophile Additionen sind auch an die chiralen Thioaldehyd-Komplexe **17** und **18** möglich, die erzielten Ausbeuten der sechs durchgeführten Reaktionen liegen zwischen 71 und 84%.

Gleichung 39:



	60	61	62	63	64	65	66
R ¹	Cl	F	Cl	Cl	F	Cl	F
R ²	H	F	H	H	F	H	F
R ³	H	H	H	Me	Me	Me	Me
R ⁴	Me	Me	OEt	OEt	OEt	O <i>t</i> -Bu	O <i>t</i> -Bu
Diastereomerenverhältnis	87:13	73:27	80:20	54:29: 17:0	36:32: 19:13	45:35: 15:5	36:29: 27:8

Offenbar führt der Einsatz chiraler Phosphanliganden bei diesem Reaktionstyp zu keiner deutlichen Verbesserung der Diastereoselektivitäten hinsichtlich der bevorzugten Bildung eines Isomers. Auch der Indenylligand zeigt hier keine Vorteile, vergleichbare Cyclopentadienyl-Komplexe reagieren mit ähnlichen Diastereoselektivitäten.^[46, 47] Durch den CHIRAPHOS-Liganden enthalten die Produkte **60-66** zwei Stereozentren mehr als die analogen dppe-Vertreter, daher entstehen jeweils zwei bzw. vier Diastereomere. Wichtige spektroskopische Daten sind in der Tabelle 37 aufgelistet.

4. Diskussion der Ergebnisse

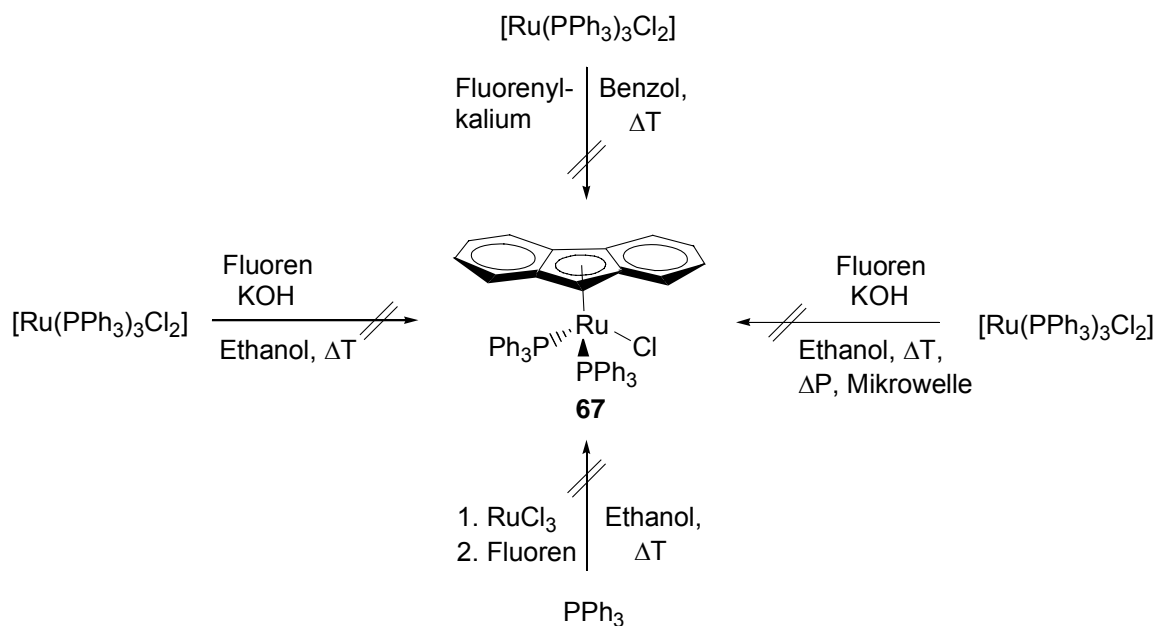
Tabelle 37: Charakteristische ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der Komplexe **60-66** (in C_6D_6)

X	Y	^1H -NMR: SCH	^{31}P -NMR
60	1	3.83 (d, $^3J(\text{H,H}) = 12.0$ Hz)	81.6, 93.1 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 29.2$ Hz)
	2	n. gef.	82.9, 87.5 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 43.2$ Hz)
61	1	4.57 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.9$ Hz)	81.8, 91.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 34.5$ Hz)
	2	4.76 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.6$ Hz)	81.2, 85.8 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 49.9$ Hz)
62	1	3.90 – 4.05 (m)	81.4, 94.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.4$ Hz)
	2	n. gef.	84.2, 89.2 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 39.4$ Hz)
63	1	4.81 (s)	85.9, 86.7 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 43.2$ Hz)
	2	4.24 (s)	81.2, 91.4 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 36.6$ Hz)
	3	n. gef.	84.1, 92.2 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 33.2$ Hz)
	4	nicht vorhanden	nicht vorhanden
64	1	4.85 (s)	79.8, 94.2 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 32.7$ Hz)
	2	5.21 (s)	83.7, 86.8 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 46.4$ Hz)
	3	4.47 (bs)	79.3, 94.9 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 32.0$ Hz)
	4	4.66 (bs)	84.7, 88.5 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 41.1$ Hz)
65	1	4.87 (s)	81.7, 91.6 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 35.7$ Hz)
	2	4.81 (s)	83.3, 93.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 31.3$ Hz)
	3	n. gef.	n. gef.
	4	n. gef.	n. gef.
66	1	4.35 (s)	79.2, 93.8 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 32.6$ Hz)
	2	4.87 (s)	78.3, 95.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 32.2$ Hz)
	3	5.25 (bs)	83.4, 86.7 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 47.3$ Hz)
	4	4.50 (bs)	84.5, 88.9 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 40.1$ Hz)

X = Nummer der Verbindung, Y = Nummer des Diastereomers (nach abnehmender Häufigkeit)

4.7 Versuche zur Darstellung von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen

Um die Ergebnisse der untersuchten Reaktivität der Indenyl-Ruthenium-Verbindungen auf eine breitere Grundlage zu stellen, wurden Anstrengungen zur Synthese von entsprechenden Fluorenyl-Komplexen unternommen. Dies führte jedoch auf keinem der untersuchten Wege zum Erfolg (Schema 5).



Schema 5: Durchgeführte Versuche zur Darstellung von **67**

Versucht wurde dazu die Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ mit Fluoren und Kaliumhydroxid, sowohl durch konventionelle Erwärmung als auch im Mikrowellenreaktor. Diese Methode entspricht der literaturbekannten Synthese der analogen Indenyl-Verbindung **1**.^[53] Auch der Ersatz von Fluoren und Kaliumhydroxid durch Fluorenyl-Kalium brachte nicht den gewünschten Erfolg. Als vierte Variante wurde noch die direkte Umsetzung von Rutheniumtrichlorid mit Fluoren und Triphenylphosphan erprobt. Diese Variante wurde in einem Patent der Firma Bayer AG, Leverkusen, beschrieben.^[63] Leider konnten auch hier nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden. Besagtes Patent beschreibt auch die vermeintliche Darstellung des dppe-Komplexes **68** (Gleichung 40). Folgt man der Synthesevorschrift, kann man tatsächlich ein Produkt isolieren, welches im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Singulett bei 45 ppm zeigt. Die kristallographische Untersuchung ergab jedoch, dass es sich dabei nicht um **68**, sondern um $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}_2]$ (**69**) handelt

4. Diskussion der Ergebnisse

(Abbildung 26). Da NMR-Daten und Kristallstruktur von **69** bereits literaturbekannt sind, wird auf eine Diskussion an dieser Stelle verzichtet.^[64]

Gleichung 40:

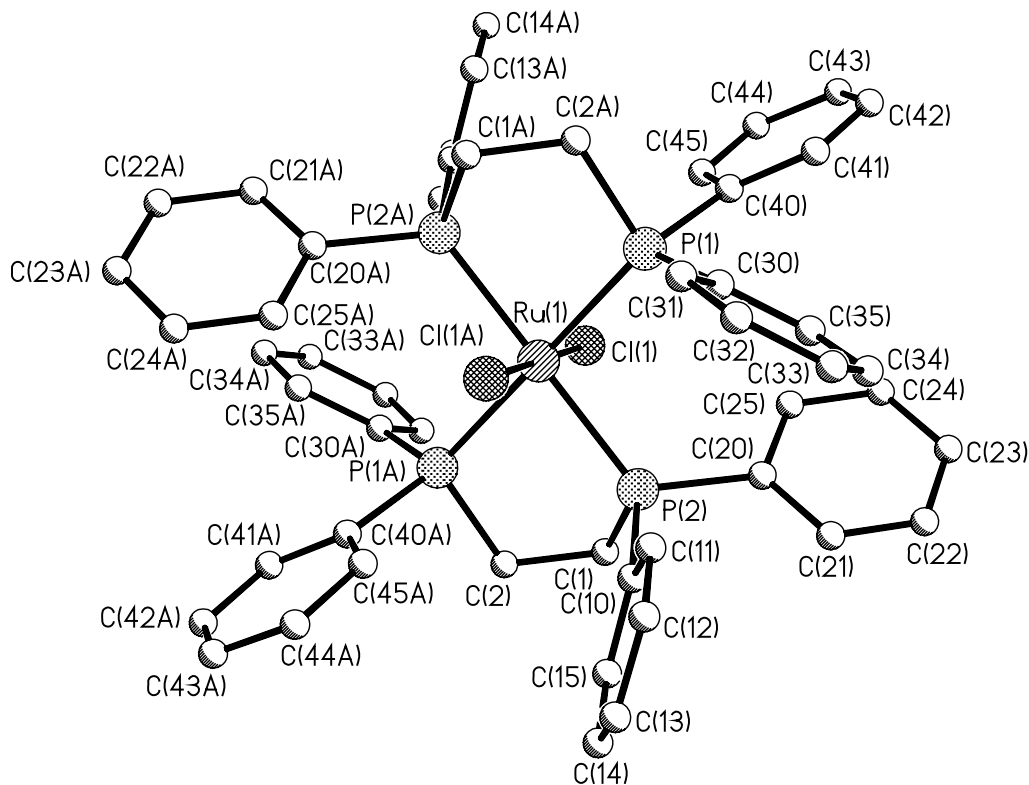
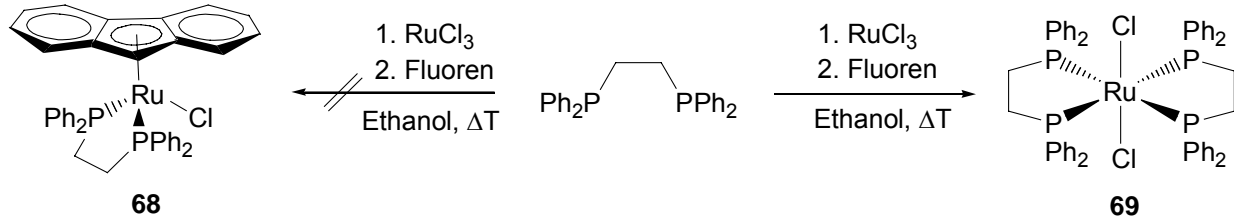
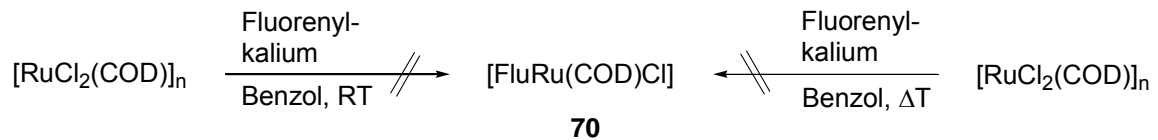


Abbildung 26: Struktur von $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}_2]$ (**69**) im Kristall

Somit bleiben erhebliche Zweifel an den von der Firma Bayer patentierten Synthesevorschriften. Die Reaktionsprodukte wurden laut Patentschrift lediglich mittels Schmelzpunkt und IR-Spektroskopie untersucht. Ob diese beiden Methoden zur eindeutigen Charakterisierung ausreichend sind, erscheint aufgrund ihres Mangels an Aussagekraft bei diesem Verbindungstyp ausgesprochen fragwürdig.

Abschließend wurde noch die Umsetzung eines Edukts mit labilen Liganden versucht. Die Wahl fiel dabei auf $[\text{RuCl}_2(\text{COD})]_n$,^[65] da sich der Cyclooctadien-Ligand bei ähnlichen Cyclopentadienyl-Komplexen leicht z.B. durch Chelatphosphane ersetzen lässt.^[66] Die Umsetzung mit Fluorenyl-Kalium führte jedoch sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Erhitzen nicht zum gewünschten Produkt.

Gleichung 41:



Zusammenfassend kann gesagt werden, dass bisher weder in der Literatur noch durch eigene Versuche die Existenz von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen nachgewiesen wurde.

4.8 Fazit und Ausblick

Die Synthese von Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexen des Typs $[\text{IndRu}(\text{P-P})(\text{S=CHR})]^+$ gelingt ohne wesentliche Probleme. Hinsichtlich ihrer Reaktivität in Cycloadditionen und nucleophilen Additionen ähneln sie wie erwartet den analogen Cyclopentadienyl-Komplexen. Die Stabilität der Cycloaddukte ist merklich geringer, d.h. der nun gebildete Thiopyran-Ligand lässt sich leichter vom Rutheniumkomplex ablösen. Die Erwartung, dass durch den sterisch anspruchsvollen, unsymmetrisch koordinierten Indenylliganden die Diastereoselektivität der Cycloaddition gesteigert wird, hat sich nur teilweise erfüllt. Für die weitere Entwicklung dieser Übergangsmetall-gesteuerten Reaktion sollte man daher verstärkt auf maßgeschneiderte chirale Phosphanliganden zurückgreifen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitsmethoden

5.1.1 Generelle Versuchsdurchführung

Alle Versuche mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden in Schlenkrohrtechnik unter Schutzgasatmosphäre mit getrocknetem Stickstoff (Trocknung mit Silicagel und Phosphorpentoxid) durchgeführt. Die Säulenchromatographie erfolgte mit Kieselgel der Firma Merck (Kieselgel 60, 0.063-0.200 mm). Angaben zur Säulenlänge sowie dem als Laufmittel verwendeten Lösungsmittelgemisch sind den Versuchsbeschreibungen in Klammern beigefügt.

Die Entfernung der Lösungsmittel erfolgte in der Regel im Ölpumpenvakuum von ca. 0.05 mbar.

Als Mikrowellenreaktor stand ein Gerät des Typs Discover der Firma CEM GmbH mit 300 W Leistung und fokussierter Mono-Mode Strahlung zur Verfügung.

5.1.2 Analytische Methoden

Die Bestimmung der Schmelz- oder Zersetzungspunkte erfolgte durch Differentielle Thermoanalyse (DTA) im Labor für instrumentelle Analytik des Institutes für Anorganische Chemie mit einem Gerät der Firma Du Pont Thermal Analysis System und einer DSC-Zelle. Elementaranalysen (C, H, N, S) wurden im mikroanalytischen Labor des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Würzburg nach den üblichen Verbrennungsmethoden bestimmt.

5.1.3 Spektroskopische Methoden

Die NMR-Spektren wurden an folgenden Spektrometern gemessen:

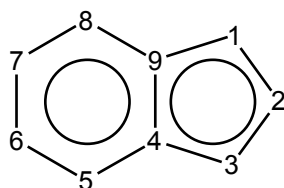
5. Experimenteller Teil

- JEOL LNM-LA 300 (^1H -Messfrequenz = 300.4 MHz, ^{13}C -Messfrequenz = 75.45 MHz, ^{31}P -Messfrequenz = 121.5 MHz)
- BRUKER AVANCE 400 (^1H -Messfrequenz = 400.1 MHz, ^{13}C -Messfrequenz = 100.6 MHz, ^{31}P -Messfrequenz = 162.0 MHz)
- BRUKER AVANCE 500 (^1H -Messfrequenz = 500.1 MHz, ^{13}C -Messfrequenz = 125.8 MHz, ^{31}P -Messfrequenz = 202.5 MHz)

Chemische Verschiebungen sind auf die üblichen Standards TMS (^1H , ^{13}C) bzw. 85% H_3PO_4 (^{31}P) bezogen.

Diastereomerenverhältnisse wurden durch Integration der Signale der Indenylprotonen im ^1H -NMR-Spektrum bestimmt. Es handelt sich dabei um die isolierten Diastereomerenverhältnisse (nach Aufarbeitung), welche von den bei der Reaktion tatsächlich entstandenen Verhältnissen abweichen könnten.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffatome im Indenylliganden tragen folgende Nummerierung:



5.1.4 Kristallstrukturanalysen

Für die Kristallstrukturbestimmungen stand ein Bruker SMART-APEX CCD Diffraktometer zur Verfügung. Die Messung erfolgte mit Molybdän- $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 71.073$ pm). Die Absorptionskorrektur erfolgte mit dem Programm SADABS2. Die Strukturlösung erfolgte nach Patterson, die Verfeinerung durch full-matrix least squares Methoden gegen F^2 (Programmpaket SHELXS-97).

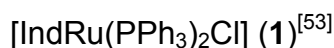
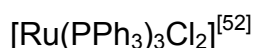
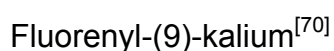
5.1.5 Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach laborüblichen Methoden getrocknet und unter Schutzgasatmosphäre destilliert. Deuterierte Lösungsmittel wurden über Molekularsieb und unter Stickstoff aufbewahrt.

5.1.6 Ausgangsverbindungen

Die verwendeten Chemikalien waren zum Teil handelsübliche Produkte der Firmen Aldrich, Fluka, Merck und Strem.

Nachfolgende Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

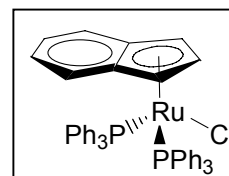


5.2 Beschreibung der Versuche

5.2.1 Darstellung der Chloro-Komplexe

Versuch 1:

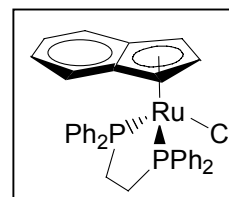
$[\text{IndRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}] \text{ (1)}$: 500 mg (0.500 mmol) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ wurden mit 1.00 ml (8.60 mmol) Inden und 15 mg KOH versetzt und fünf Minuten in 5 ml Ethanol im Mikrowellenreaktor unter folgenden Bedingungen bestrahlt: Heizzeit 2 min, Haltezeit 3 min, Drucklimit 5



bar, Temperaturlimit 250 °C, Leistung 300 W. Das Drucklimit wurde während der Heizphase bei 130 °C erreicht. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdekantiert und der Rückstand aus Dichlormethan/Pentan umkristallisiert. Mehrmaliges Waschen mit kleinen Portionen Pentan und anschließende Trocknung im Vakuum lieferte **1** als braunen Feststoff, Ausbeute 378 mg (0.48 mmol, 97%). Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.^[53]

Versuch 2:

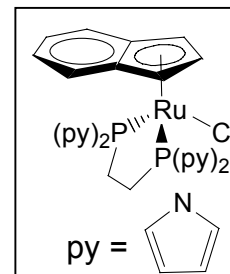
[IndRu(dppe)Cl] (**2**): 200 mg (0.26 mmol) [IndRu(PPh₃)₂Cl] wurden mit 102 mg (0.26 mmol) dppe versetzt und zehn Minuten in 5 ml Toluol im Mikrowellenreaktor unter folgenden Bedingungen bestrahlt: Heizzeit 3 min, Haltezeit 7 min, Drucklimit 5 bar,



Temperaturlimit 250 °C, Leistung 300 W. Als Maximaltemperatur wurde 140 °C bei 1.5 bar erreicht. Während der schnellen, pressluftunterstützten Abkühlphase bildeten sich an der Wand des Reaktionsgefäßes Einkristalle, von denen einige zur Diffraktometermessung isoliert wurden. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Mehrmaliges Waschen mit kleinen Portionen Diethylether und anschließende Trocknung im Vakuum lieferte **2** als rotbraunen Feststoff, Ausbeute 158 mg (0.24 mmol, 95%). Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.^[53]

Versuch 3:

[IndRu(dpype)Cl] (**3**): Eine Lösung von 1.50 g (1.93 mmol) [IndRu(PPh₃)₂Cl] und 0.70 g (1.98 mmol) dpype in 150 ml Toluol wurde vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig THF aufgenommen. Das Rohprodukt wurde mit Pentan ausgefällt und anschließend säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel,



25 cm, Laufmittel: Diethylether/THF 4:1). Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Ausbeute 0.70 g (1.16 mmol, 60%), orangefarbenes Pulver, Schmp. 234 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.96 – 2.10 (m, 2H; CH₂), 2.18 – 2.30 (m, 2H; CH₂), 4.55 (bs, 2H; H-1/3), 4.71 – 4.73 (m, 1H; H-2), 6.21 – 7.01 (m, 20H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 31.8 (t, ¹J(P,C) = 28.2 Hz; CH₂), 69.0 (t; ²J(P,C) = 2.88 Hz; C-1/3), 91.0 (s; C-2), 112.3 – 124.9 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 152.9 (s).

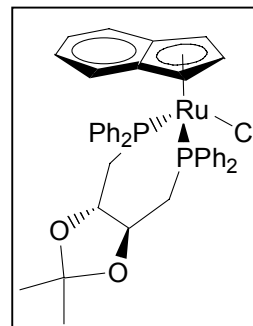
C₂₇H₂₇ClN₄P₂Ru (606.0)

Ber. C 53.51, H 4.49, N 9.25

Gef. C 53.97, H 4.58, N 9.03

Versuch 4:

[IndRu(DIOP)Cl] (**4**): Eine Lösung von 1.58 g (2.00 mmol) [IndRu(PPh₃)₂Cl] und 1.00 g (2.00 mmol) DIOP in 150 ml Toluol wurde vier Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel: Diethylether/Toluol 1:1). Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.00 g (1.34 mmol, 66%), gelbes Pulver, Schmp. 102 °C (Zers.).



¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.09 (s, 3H; CH₃), 1.24 (s, 3H; CH₃), 2.28 (ddd, ²J(P,H) = 15.0 Hz, ²J(H,H) = 8.76 Hz, ³J(H,H) = 1.89 Hz, 1H; CH₂), 2.94 (ddd, ²J(P,H) = 16.7 Hz, ²J(H,H) = 12.4 Hz, ³J(H,H) = 3.06 Hz, 1H; CH₂), 3.25 – 3.38 (m, 1H; CH₂), 3.60 (bs, 1H; H-1/3), 3.75 – 3.84 (m, 1H; OCH), 4.10 (bs, 1H; H-1/3), 4.19 (ddd, ²J(P,H) = 13.5 Hz, ²J(H,H) = 12.4 Hz, ³J(H,H) = 6.24 Hz, 1H; CH₂), 4.44 – 4.46 (m, 1H; H-2), 4.59 – 4.70 (m, 1H; OCH), 6.83 – 7.65 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 26.8 (s; CH₃), 27.4 (s; CH₃), 28.6 (d, ¹J(P,C) = 25.7 Hz; CH₂), 34.1 (d, ¹J(P,C) = 25.6 Hz; CH₂), 64.6 (s; C-1/3), 69.1 (d, ²J(P,C) = 11.8 Hz; C-1/3), 75.0 (d, ²J(P,C) = 12.7 Hz; CH), 80.0 (dd, ²J(P,C) = 8.50 Hz, ³J(P,C) = 3.31 Hz; CH), 86.1 (s; C-2), 107.1 – 143.5 (m; Aryl-C & C(CH₃)₂).

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 35.0, 48.0 (AB-System, J(AB) = 43.1 Hz).

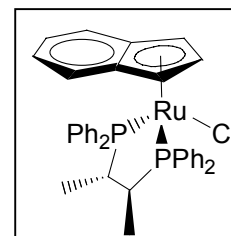
C₄₀H₃₉ClO₂P₂Ru (750.2)

Ber. C 64.04, H 5.24

Gef. C 63.70, H 5.20

Versuch 5:

[IndRu(CHIRAPHOS)Cl] (**5**): Eine Lösung von 2.00 g (2.56 mmol) [IndRu(PPh₃)₂Cl] (**1**) und 1.10 g (2.56 mmol) S,S-CHIRAPHOS in 200 ml Toluol wurde drei Stunden unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel: Diethylether/THF 3:1). Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Ausbeute 1.44 g (2.13 mmol, 83%), rotes Pulver, Schmp. 134 °C.



5. Experimenteller Teil

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.91 (dd, ³J(P,H) = 11.6 Hz, ³J(H,H) = 7.14 Hz, 3H; CH₃), 0.94 (dd, ³J(P,H) = 11.6 Hz, ³J(H,H) = 7.08 Hz, 3H; CH₃), 1.94 – 2.04 (m, 1H; CH), 3.10 – 3.13 (m, 1H; CH), 3.77 (bs, 1H; H-1/3), 4.61 – 4.63 (m, 1H; H-1/3), 4.74 – 4.76 (m, 1H; H-2), 6.76 – 7.66 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.2 (dd, ²J(P,C) = 14.5 Hz, ³J(P,C) = 5.45 Hz; CH₃), 17.3 (dd, ²J(P,C) = 16.0 Hz, ³J(P,C) = 2.91 Hz; CH₃), 36.9 (dd, ¹J(P,C) = 26.2 Hz, ²J(P,C) = 14.9 Hz; CH), 39.6 (dd, ¹J(P,C) = 32.7 Hz, ²J(P,C) = 17.8 Hz; CH), 64.7 (s; C-1/3), 68.3 (d, ²J(P,C) = 11.6 Hz; C-1/3), 87.0 (s; C-2), 107.0 – 143.5 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 74.8, 92.2 (AB-System, J(AB) = 35.6 Hz).

C₃₇H₃₅ClP₂Ru (678.1)

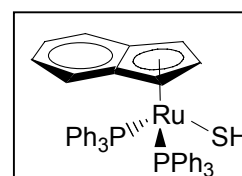
Ber. C 65.53, H 5.20

Gef. C 65.29, H 5.39

5.2.2 Darstellung der Hydrogensulfid-Komplexe

Versuch 6:

[IndRu(PPh₃)₂SH] (**6**): 3.00 g (3.86 mmol) [IndRu(PPh₃)₂Cl] (**1**) und 0.50 g (8.92 mmol) Natriumhydrogensulfid wurden eine Stunde in einem Lösungsmittelgemisch aus 100 ml THF und 100 ml Ethanol unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das



Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde durch Zugabe von Pentan gefällt, nochmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 2.57 g (3.32 mmol, 86%), ockergelbes Pulver, Schmp. 44 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.22 (t, ³J(P,H) = 3.96 Hz, 1H; SH), 4.34 – 4.36 (m, 2H; H-1/3), 4.70 – 4.72 (m, 1H; H-2), 6.83 – 7.83 (m, 34H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 72.0 (t, ²J(P,C) = 2.85 Hz; C-1/3), 90.3 (s; C-2), 110.1 – 138.9 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 49.8 (s).

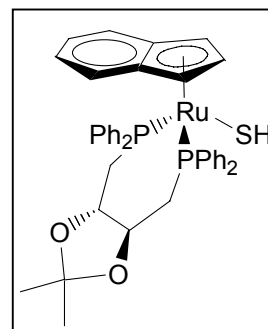
C₄₅H₃₈P₂RuS (773.9)

Ber. C 69.84, H 4.95, S 4.14

Gef. C 69.63, H 4.93, S 4.32

Versuch 7:

[IndRu(DIOP)SH] (**7**): 1.01 g (1.30 mmol) [IndRu(PPh₃)₂SH] (**6**) und 650 mg (1.30 mmol) DIOP wurden drei Stunden in 100 ml Toluol unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und das Produkt durch Zugabe von Pentan gefällt. Es wurde noch mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 295 mg (0.39 mmol, 30%), hellbraunes Pulver, Schmp. 42 °C (Zers.).



¹H-NMR (300.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.46 (dd, ³J(P,H) = 6.90 Hz, ³J(H,H) = 3.42 Hz, 1H; SH), 1.16 (s, 3H; CH₃), 1.24 (s, 3H; CH₃), 2.24 (dd, ²J(P,H) = 15.0 Hz, ²J(H,H) = 9.21 Hz, 1H; CH₂), 2.94 (ddd, ²J(P,H) = 16.3 Hz, ²J(H,H) = 13.0 Hz, ³J(H,H) = 3.36 Hz, 1H; CH₂), 3.31 (dvt, ²J(P,H) = 15.3 Hz, ²J(H,H) = 13.0 Hz, ³J(H,H) = 2.55 Hz, 1H; CH₂), 3.68 – 3.78 (m, 1H; OCH), 4.11 (bs, 1H; H-1/3), 4.16 (bs, 1H; H-1/3), 4.37 – 4.60 (m, 3H; CH₂ & OCH & H-2), 6.80 – 7.60 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 26.9 (s; CH₃), 27.4 (s; CH₃), 70.1 (d, ²J(P,C) = 1.86 Hz; C-1/3), 71.0 (d, ²J(P,C) = 9.65 Hz; C-1/3), 74.9 (d, ²J(P,C) = 12.1 Hz; CH), 88.0 (s; C-2), 107.1 – 143.5 (m; Aryl-C & C(CH₃)₂). Aufgrund rascher Zersetzung des Produkts in Lösung konnten nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (121.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 38.9, 48.5 (AB-System, J(AB) = 38.6 Hz).

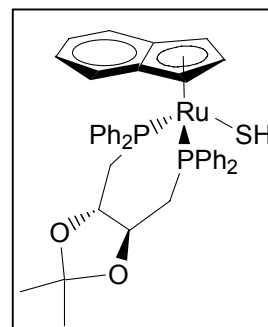
C₄₀H₄₀O₂P₂RuS (747.8)

Ber. C 64.24, H 5.39, S 4.29

Gef. C 64.65, H 5.27, S 4.36

Versuch 8:

[IndRu(DIOP)SH] (**7**): 1.00 g (1.33 mmol) [IndRu(DIOP)Cl] (**4**) und 149 mg (2.66 mmol) Natriumhydrogensulfid wurden 24 Stunden in einer Mischung aus 30 ml THF und 30 ml Ethanol unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde im



5. Experimenteller Teil

Anschluss durch Zugabe von Pentan gefällt. Es wurde noch mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 369 mg (0.49 mmol, 37%). – Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von Versuch 7.

Versuch 9:

[IndRu(CHIRAPHOS)SH] (**8**): 500 mg (0.65 mmol)

[IndRu(PPh₃)₂SH] (**6**) und 276 mg (0.65 mmol) S,S-CHIRAPHOS

wurden drei Stunden in 50 ml Toluol unter Rückfluss gerührt.

Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und das Produkt durch

Zugabe von Pentan gefällt. Es wurde noch mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 275 mg (0.41 mmol, 63%), hellbraunes Pulver, Schmp. 51 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.89 (dd, ³J(P,H) = 6.80 Hz, ³J(P,H) = 4.68 Hz, 1H; SH), 0.89 (dd, ³J(P,H) = 12.2 Hz, ³J(H,H) = 7.60 Hz, 3H; CH₃), 0.94 (dd, ³J(P,H) = 11.6 Hz, ³J(H,H) = 7.16 Hz, 3H; CH₃), 1.80 – 1.89 (m, 1H; CH), 3.22 – 3.30 (m, 1H; CH), 4.39 (bs, 1H; H-1/3), 4.67 (bs, 1H; H-1/3), 4.91 – 4.93 (m, 1H; H-2), 6.66 – 8.32 (m, 24H; Aryl-H).

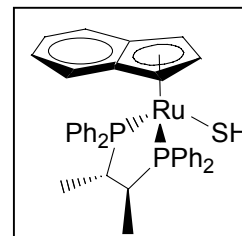
¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 69.7 (s; C-1/3), 70.4 (d, ²J(P,C) = 9.65 Hz; C-1/3), 89.4 (s; C-2), 112.2 – 136.7 (m; Aryl-C). Aufgrund rascher Zersetzung des Produkts in Lösung konnten nicht alle Signale eindeutig zugeordnet werden.

³¹P-NMR (162 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.5, 94.6 (AB-System, J(AB) = 33.6 Hz).

C₃₇H₃₆P₂RuS (675.8)

Ber. C 65.76, H 5.37, S 4.75

Gef. C 65.30, H 5.22, S 4.81



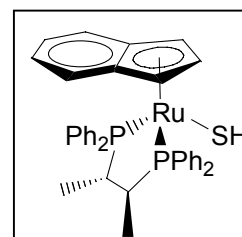
Versuch 10:

[IndRu(CHIRAPHOS)SH] (**8**): 1.00 g (1.47 mmol)

[IndRu(CHIRAPHOS)Cl] (**5**) und 165 mg (2.95 mmol)

Natriumhydrogensulfid wurden 24 Stunden in einer Mischung aus 30 ml THF und 30 ml Ethanol unter Rückfluss gerührt.

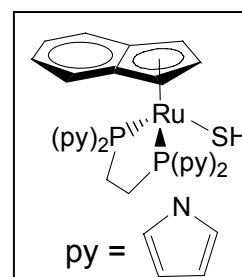
Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der



Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde im Anschluss durch Zugabe von Pentan gefällt. Es wurde noch mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 448 mg (0.66 mmol, 45%). – Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von Versuch 9.

Versuch 11:

[IndRu(dpype)SH] (**9**): 1.44 g (1.86 mmol) [IndRu(PPh₃)₂SH] (**6**) und 0.70 g (1.98 mmol) dpype wurden drei Stunden in 150 ml Toluol unter Rückfluss gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig THF aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde durch Zugabe von Pentan und Diethylether (1:1) gefällt, nochmals mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 760 mg (1.26 mmol, 68%), hellbraunes Pulver, Schmp. 56 °C.



¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = -3.68 (t, ³J(P,H) = 5.68 Hz, 1H; SH), 1.77 – 1.94 (m, 2H; CH₂), 2.28 – 2.44 (m, 2H; CH₂), 4.74 (bs, 2H; H-1/3), 4.88 – 4.90 (m, 1H; H-2), 6.26 – 7.82 (m, 20H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 31.6 (vt, ¹J(P,C) = 28.6 Hz; CH₂), 72.0 (vt, ²J(P,C) = 2.39 Hz; C-1/3), 91.0 (s; C-2), 111.2 – 126.4 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 154.9 (s).

C₂₇H₂₈P₂N₄RuS (603.6)

Ber. C 53.72, H 4.68, N 9.28, S 5.31

Gef. C 53.31, H 4.53, N 8.98, S 5.44

Versuch 12:

Versuche zur Darstellung von [IndRu(dpype)SH] (**9**):

a) 600 mg (0.990 mmol) [IndRu(dpype)Cl] (**3**) wurden mit 110 mg (1.96 mmol) Natriumhydrogensulfid versetzt und drei Stunden unter Rückfluss in einem Lösungsmittelgemisch aus 20 ml THF und 20 ml Ethanol gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in Benzol gelöst und über Celite filtriert. Das Produkt wurde mit Pentan ausgefällt und dann noch

5. Experimenteller Teil

mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen. Es entstand ein nicht auftrennbares Produktgemisch.

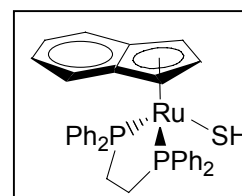
b) 100 mg (0.170 mmol) [IndRu(dppe)Cl] (**3**) wurden mit 19.0 mg (0.340 mmol) Natriumhydrogensulfid versetzt und fünf Minuten in einem Lösungsmittelgemisch aus 3 ml THF und 3 ml Ethanol im Mikrowellenreaktor unter folgenden Bedingungen bestrahlt: Heizzeit 2 min, Haltezeit 3 min, Drucklimit 5 bar, Temperaturlimit 200 °C, Leistung 300 W. Das Drucklimit wurde während der Heizphase bei einer Temperatur von 115 °C erreicht. Die anschließende ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsmischung zeigte, dass das gewünschte Produkt nur zu ca. 50% im Gemisch vorlag. Eine weitere Aufarbeitung wurde daher nicht vorgenommen.

Versuch 13:

[IndRu(dppe)SH] (**10**): 170 mg (0.26 mmol)

[IndRu(dppe)(NCMe)]PF₆ und 29 mg (0.52 mmol)

Natriumhydrogensulfid wurden zwei Stunden in einer Mischung aus 10 ml THF und 10 ml Ethanol unter Rückfluss gerührt.



Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und über Celite filtriert. Das Produkt wurde im Anschluss durch Zugabe von Pentan gefällt. Es wurde noch mehrmals mit kleinen Portionen Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 119 mg (0.18 mmol, 71%). – Die spektroskopischen Daten entsprechen den in der Literatur angegebenen Werten.^[44]

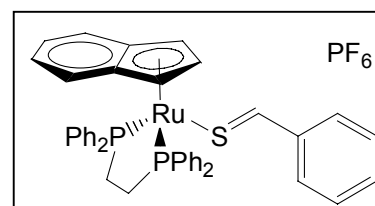
5.2.3 Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe

Versuch 14:

[IndRu(bisphosphan){SCH(R)}]PF₆ (**11 – 21**), Allgemeine Versuchsvorschrift:

[IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**11**): 350 mg (0.54 mmol)

[IndRu(dppe)SH] (**10**), 88 mg (0.54 mmol) NH₄PF₆, 573 mg (5.40 mmol) Benzaldehyd und 88 mg MgSO₄ wurden in 20 ml THF gelöst. Die Reaktion wurde durch Zugabe



von einem Tropfen Trifluoressigsäure gestartet, worauf sich die Lösung sofort tief

dunkelrot färbte. Nach einer Stunde Rühren bei RT wurde über Celite filtriert und die Lösung auf 5 ml eingengt. Durch Zugabe von 50 ml Diethylether wurde das Produkt ausgefällt und anschließend fünf mal mit kleinen Portionen Diethylether gewaschen. Das so erhaltene Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel: Diethylether/THF 1:3) und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 400 mg (0.45 mmol, 84%), dunkelrotes Pulver, Schmp. 104 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.65 – 2.89 (m, 4H; CH₂), 5.39 – 5.41 (m, 1H; H-2), 5.68 – 5.70 (m, 2H; H-1/3), 7.07 – 7.65 (m, 29H; Aryl-H), 9.08 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 73.0 (s; C-1/3), 95.9 (s; C-2), 109.5 – 142.9 (m, Aryl-C), 212.7 (t, ³J(P,C) = 3.75 Hz; SCH). Die Signale der CH₂-Gruppen wurden von Lösungsmittelsignalen überlagert.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 82.1 (s).

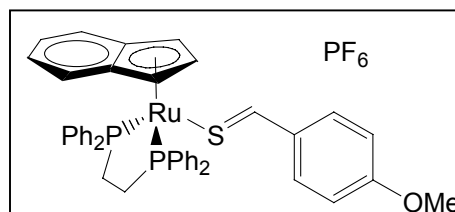
C₄₂H₃₇F₆P₃RuS (881.8)

Ber. C 57.21, H 4.23, S 3.64

Gef. C 56.51, H 4.43, S 3.84

Versuch 15:

[IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 1.00 g (1.54 mmol) [IndRu(dppe)SH] (**10**) und 2.10 g (15.4 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd. Ausbeute 1.22 g (1.34 mmol, 87%), dunkelrotes Pulver, Schmp. 98 °C.



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.55 – 2.77 (m, 4H; CH₂), 3.84 (s, 3H; CH₃), 5.42 – 5.44 (m, 1H; H-2), 5.58 – 5.60 (m, 2H; H-1/3), 6.82 – 7.66 (m, 28H; Aryl-H), 8.88 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 56.3 (s; CH₃), 71.9 (s; C-1/3), 94.9 (s; C-2), 109.4 – 137.6 (m, Aryl-C), 213.3 (t, ³J(P,C) = 3.90 Hz; SCH). Die Signale der CH₂-Gruppen wurden von Lösungsmittelsignalen überlagert.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 81.1 (s).

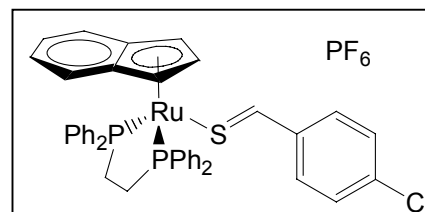
C₄₃H₃₉F₆OP₃RuS (911.8)

Ber. C 56.64, H 4.31, S 3.52

Gef. C 56.33, H 4.54, S 3.43

Versuch 16:

[IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 1.00 g (1.54 mmol) [IndRu(dppe)SH] (**10**) und 2.17 g (15.4 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd. Ausbeute 1.26 g (1.37 mmol, 89%), rotes Pulver, Schmp. 127 °C (Zers.).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.71 – 2.91 (m, 4H; CH₂), 5.36 – 5.38 (m, 1H; H-2), 5.71 – 5.73 (m, 2H; H-1/3), 7.07 – 7.64 (m, 28H; Aryl-H), 8.99 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 73.4 (s; C-1/3), 96.3 (s; C-2), 109.6 – 141.5 (m, Aryl-C), 209.3 (t, ³J(P,C) = 3.63 Hz; SCH). Die Signale der CH₂-Gruppen wurden von Signalen des Lösungsmittels überlagert.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 82.3 (s).

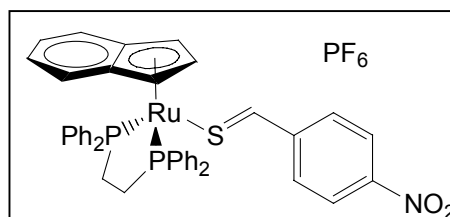
C₄₂H₃₆ClF₆P₃RuS (916.2)

Ber. C 55.06, H 3.96, S 3.50

Gef. C 54.87, H 4.10, S 3.38

Versuch 17:

[IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 1.00 g (1.54 mmol) [IndRu(dppe)SH] (**10**) und 2.33 g (15.4 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd. Ausbeute 1.35 g (1.46 mmol, 95%), violetteres Pulver, Schmp. 127 °C (Zers.).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.80 – 3.07 (m, 4H; CH₂), 5.33 – 5.35 (m, 1H; H-2), 5.84 – 5.86 (m, 2H; H-1/3), 7.08 – 7.65 (m, 28H; Aryl-H), 9.09 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 74.9 (s; C-1/3), 97.4 (s; C-2), 109.9 – 133.8 (m, Aryl-C), 204.2 (bs; SCH). Die Signale der CH₂-Gruppen wurden von Lösungsmittelsignalen überlagert.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 82.7 (s).

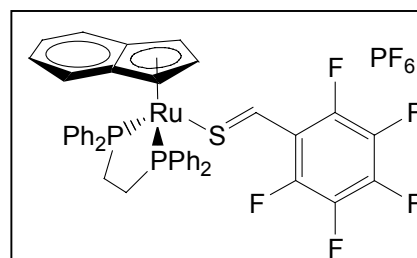
$C_{42}H_{36}F_6NO_2P_3RuS$ (926.8)

Ber. C 54.43, H 3.92, N 1.51, S 3.46

Gef. C 54.85, H 3.98, N 1.46, S 3.50

Versuch 18:

[IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**15**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 1.82 g (2.81 mmol) [IndRu(dppe)SH] und 5.50 g (28.0 mmol) Pentafluorbenzaldehyd. Ausbeute 2.58 g (2.66 mmol, 95%), violetteres Pulver, Schmp. 133 °C (Zers.).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.80 – 2.97 (m, 4H; CH₂), 5.35 – 5.38 (m, 1H; H-2), 5.86 – 5.88 (m, 2H; H-1/3), 7.06 – 7.69 (m, 24H; Aryl-H), 8.72 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 75.0 (s; C-1/3), 97.3 (s; C-2), 110.0 – 133.5 (m, Aryl-C), 206.0 (bs; SCH). Die Signale der CH₂-Gruppen wurden von Signalen des Lösungsmittels überlagert.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 81.8 (s).

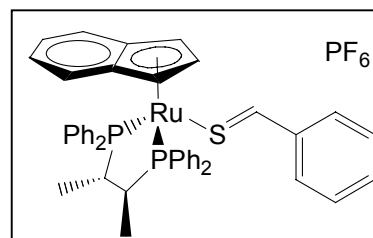
$C_{42}H_{32}F_{11}P_3RuS$ (971.7)

Ber. C 51.91, H 3.32, S 3.30

Gef. C 50.21, H 3.49, S 3.63

Versuch 19:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**16**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 2.00 g (2.96 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS)SH] und 3.14 g (29.6 mmol) Benzaldehyd. Ausbeute 2.52 g (2.77 mmol, 94%), dunkelrotes Pulver, Schmp. 66 °C (Zers.).



¹H-NMR (500.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.06 (dd, ³J(P,H) = 12.9 Hz, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 3H; CH₃), 1.32 (dd, ³J(P,H) = 12.3 Hz, ³J(H,H) = 7.15 Hz, 3H; CH₃), 2.20 – 2.30 (m, 1H; CH), 2.75 – 2.85 (m, 1H; CH), 5.38 – 5.40 (m, 1H; H-2), 5.62 (bs, 1H; H-1/3), 5.82 (bs, 1H; H-1/3), 6.87 – 8.08 (m, 29H; Aryl-H), 8.84 (s, 1H; SCH).

5. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 12.7$ (dd, $^2J(\text{P,C}) = 18.3$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 5.63$ Hz; CH_3), 16.3 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 17.5$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 4.89$ Hz; CH_3), 37.3 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 32.1$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 13.7$ Hz; CH), 45.9 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 30.7$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 17.2$ Hz; CH), 71.7 (s; C-1/3), 72.7 (d, $^2J(\text{P,C}) = 5.84$ Hz; C-1/3), 96.6 (s; C-2), 108.6 – 153.3 (m; Aryl-C), 211.5 (m; SCH).

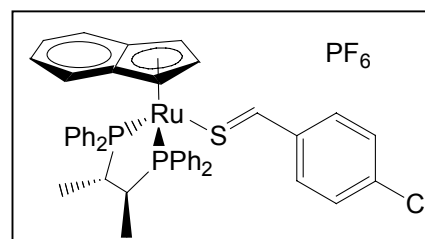
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 80.7, 88.4$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.7$ Hz).

$\text{C}_{44}\text{H}_{41}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (909.8)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 20:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 2.00 g (2.96 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS)SH] und 4.16 g (29.6 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd. Ausbeute 2.51 g (2.66 mmol, 90%), rotes Pulver, Schmp. 127 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.07$ (dd, $^3J(\text{P,H}) = 13.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 8.25$ Hz, 3H; CH_3), 1.34 (dd, $^3J(\text{P,H}) = 12.3$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.10$ Hz, 3H; CH_3), 2.30 – 2.40 (m, 1H; CH), 2.81 – 2.90 (m, 1H; CH), 5.37 – 5.39 (m, 1H; H-2), 5.68 (bs, 1H; H-1/3), 5.88 (bs, 1H; H-1/3), 6.88 – 8.05 (m, 28H; Aryl-H), 8.82 (s, 1H; SCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 67.1$ (s; C-1/3), 68.0 (s; C-1/3), 97.0 (s; C-2), 108.7 – 140.9 (m; Aryl-C), 206.5 (m; SCH). Die restlichen Signale konnten aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 80.9, 88.1$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.4$ Hz).

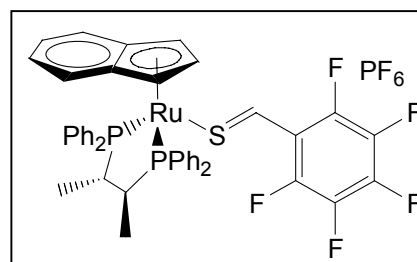
$\text{C}_{44}\text{H}_{40}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (944.3)

Ber. C 55.96, H 4.27, S 3.40

Gef. C 55.53, H 4.01, S 3.55

Versuch 21:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**18**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 2.00 g (2.96 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS)SH] und 5.80 g (29.6 mmol) Pentafluorbenzaldehyd. Ausbeute 2.46 g (2.46 mmol, 83%), schwarzes Pulver, Schmp. 95 °C (Zers.).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.10 (dd, ³J(P,H) = 13.0 Hz, ³J(H,H) = 6.52 Hz, 3H; CH₃), 1.36 (dd, ³J(P,H) = 12.6 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 2.36 – 2.46 (m, 1H; CH), 2.78 – 2.87 (m, 1H; CH), 5.48 – 5.50 (m, 1H; H-2), 5.71 (bs, 1H; H-1/3), 6.02 (bs, 1H; H-1/3), 6.92 – 8.07 (m, 24H; Aryl-H), 8.67 (s, 1H; SCH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 12.5 (m; CH₃), 16.3 (m; CH₃), 37.4 (m; CH), 46.2 (m; CH), 73.6 (bs; C-1/3), 73.9 (bd, ²J(P,C) = 4.49 Hz; C-1/3), 97.7 (s; C-2), 109.2 – 134.8 (m; Aryl-C), 191.9 (m; SCH). Eine Auswertung der Kopplungsmuster war aufgrund des schlechten Signal/Rauschverhältnisses nicht möglich.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 80.0, 87.3 (AB-System, J(AB) = 37.0 Hz).

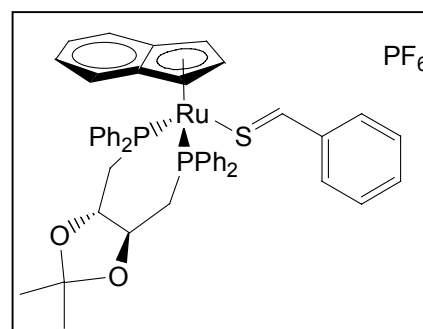
C₄₄H₃₆F₁₁P₃RuS (999.8)

Ber. C 55.96, H 4.27, S 3.40

Gef. C 55.53, H 4.01, S 3.55

Versuch 22:

[IndRu(DIOP){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**19**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 200 mg (0.27 mmol) [IndRu(DIOP)SH] und 284 mg (2.70 mmol) Benzaldehyd. Ausbeute 125 mg (0.13 mmol, 47%), schwarzes Pulver.



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.18 (s, 3H; CH₃), 1.24 (s, 3H; CH₃), 2.61 (dd, ³J(P,H) = 15.6 Hz, ²J(H,H) = 8.44 Hz, 1H; CH₂), 2.76 (ddd, ²J(P,H) = 14.0 Hz, ²J(H,H) = 11.0 Hz, ³J(H,H) = 2.32 Hz, 1H; CH₂), 3.25 – 3.85 (m, 4H; CH₂ & CH), 4.62 – 4.64 (m, 1H; H-2), 5.02 – 5.04 (m, 1H; H-1/3), 5.48 – 5.50 (m, 1H; H-1/3), 7.05 – 8.12 (m, 29H; Aryl-H), 9.08 (d, ⁴J(P,H) = 2.28 Hz, 1H; SCH).

5. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ Aufgrund von Zersetzungsprodukten war die Auswertung des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums nicht möglich.

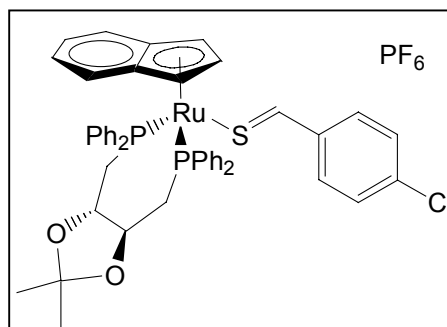
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 35.8, 38.8$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 31.6$ Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$ (981.9)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 23:

[IndRu(DIOP){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**20**): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 400 mg (0.53 mmol) [IndRu(DIOP)SH] und 752 mg (5.30 mmol) Benzaldehyd. Ausbeute 409 mg (0.40 mmol, 76%), schwarzes Pulver, Schmp. 112 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.19$

(s, 3H; CH₃), 1.24 (s, 3H; CH₃), 2.62 (ddd, $^3J(\text{P,H}) = 15.9$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 8.64$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 0.76$ Hz, 1H; CH₂), 2.77 (ddd, $^2J(\text{P,H}) = 14.0$ Hz, $^2J(\text{H,H}) = 11.0$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.32$ Hz, 1H; CH₂), 3.27 – 3.82 (m, 4H; CH₂ & CH), 4.66 – 4.68 (m, 1H; H-2), 5.02 (bs, 1H; H-1/3), 5.50 (bs, 1H; H-1/3), 7.05 – 8.01 (m, 28H; Aryl-H), 9.06 (d, $^4J(\text{P,H}) = 2.20$ Hz, 1H; SCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 27.0$ (s; CH₃), 27.1 (s; CH₃), 32.0 – 33.0 (m; CH₂ & CH₂), 74.9 (d, $^2J(\text{P,C}) = 3.40$ Hz; C-1/3), 75.8 (d, $^2J(\text{P,C}) = 10.5$ Hz; CH), 78.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 4.27$ Hz; C-1/3), 79.6 (dd, $^2J(\text{P,C}) = 7.74$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 1.93$ Hz; CH), 91.8 (s; C-2), 106.5 – 142.2 (m; Aryl-C & C(CH₃)₂), 211.7 (m; SCH).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 35.5, 38.8$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 31.5$ Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$ (1016.4)

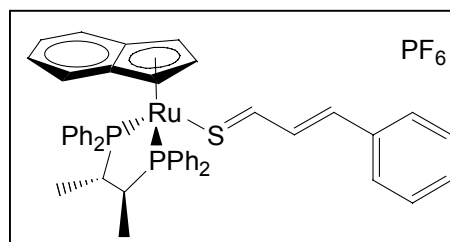
Ber. C 55.54, H 4.36, S 3.16

Gef. C 55.13, H 4.27, S 3.35

Versuch 24:

$[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$

(21): Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 2.00 g (2.96 mmol) $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\text{SH}]$ und 3.90 g (29.0 mmol) Zimtaldehyd. Ausbeute 1.15 g (1.23 mmol, 42%), dunkelrotes Pulver, Schmp. 85 °C (Zers.).



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): $\delta = 1.05$ (dd, $^3J(\text{P},\text{H}) = 12.6$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.42$ Hz, 3H; CH_3), 1.31 (dd, $^3J(\text{P},\text{H}) = 12.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 6.93$ Hz, 3H; CH_3), 2.17 – 2.31 (m, 1H; CH), 2.69 – 2.81 (m, 1H; CH), 5.36 (bs, 1H; H-2), 5.56 (bs, 1H; H-1/3), 5.80 (bs, 1H; H-1/3), 6.77 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 16.1$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.12$ Hz, 1H; SCHCH), 6.74 – 8.05 (m, 30H; Aryl-H & PhCH), 8.54 (bd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 8.12$ Hz, 1H; SCH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): $\delta = 12.7$ (m; CH_3), 16.2 (m; CH_3), 71.7 (s; C-1/3), 72.7 (s, C-1/3), 96.7 (s; C-2), 108.6 – 144.0 (m; Aryl-C & SCHCH), 153.4 (s; PhCH), 210.0 (s; SCH). Die restlichen Signale konnten aufgrund des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig zugeordnet werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): $\delta = 82.0, 89.7$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 37.6$ Hz).

$\text{C}_{46}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (935.9)

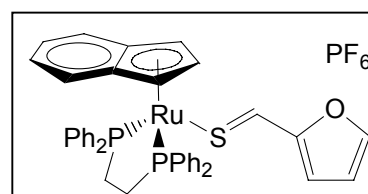
Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 25:

Versuch zur Darstellung von $[\text{IndRu}(\text{DIOP})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$: Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 290 mg (0.39 mmol) $[\text{IndRu}(\text{DIOP})\text{SH}]$ (7) und 513 mg (3.90 mmol) Zimtaldehyd. Es konnten NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 26:

$[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{C}_4\text{H}_3\text{O})\}]\text{PF}_6$: Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 2.00 g (3.08 mmol) $[\text{IndRu}(\text{dppe})\text{SH}]$ (10) und 2.96 g (30.8 mmol) Furfuraldehyd. Bei der Reaktion entstand zu ca.



30% ein Nebenprodukt, welches auch durch säulenchromatographische Reinigung nicht zu entfernen war. Ausbeute 2.04 g (2.34 mmol, 76%), schwarzes Pulver, Schmp. (des Verbindungsgemisches) 157 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.60 – 2.80 (m, 4H; CH₂), 5.44 – 5.46 (m, 1H; H-2), 5.59 – 5.61 (m, 2H; H-1/3), 6.60 (dd, ³J(H,H) = 3.58 Hz, ³J(H,H) = 1.72 Hz, 1H; Furfuryl-H), 6.68 (d, ³J(H,H) = 3.58 Hz, 1H; Furfuryl-H), 7.05 – 7.63 (m, 24H; Aryl-H), 7.94 (d, ³J(H,H) = 1.72 Hz, 1H; Furfuryl-H), 8.50 (s, 1H; SCH).

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 81.7 (s).

C₄₀H₃₅F₆OP₃RuS (871.8)

Eine zufriedenstellende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 27:

Versuche zur Darstellung von [IndRu(dpype){S=CH-CH=CH(C₆H₅)}]PF₆:

a) Umsetzung analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 688 mg (1.14 mmol) [IndRu(dpype)SH] und 1.51 g (11.4 mmol) Zimtaldehyd. Es konnten NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte detektiert werden.

b) 200 mg (0.33 mmol) [IndRu(dpype)SH] wurden, wie in Versuch 14 beschrieben, mit 704 mg (3.30 mmol) Cinnamal-cyclohexylimin umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnten lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

c) 70 mg (0.33 mmol) Cinnamal-cyclohexylimin und 54 mg (0.33 mmol) NH₄PF₆ wurden in 15 ml Benzol vorgelegt. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren 95 mg (0.66 mmol) BF₃·Et₂O und 40 mg (0.66 mmol) Essigsäure in 2 ml Dichlormethan gegeben. Anschließend wurden noch 200 mg (0.33 mmol) [IndRu(dpype)SH] in 2 ml Dichlormethan zugegeben. Nach 10 min Rühren bei RT wurde über Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum getrocknet. Es konnten NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 28:

Versuch zur Darstellung von [IndRu(dpype){SCH(C₆H₅)}]PF₆:

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 100 mg (0.17 mmol) [IndRu(dpype)SH] und 176 mg (1.70 mmol) Benzaldehyd. Es konnten NMR-spektroskopisch lediglich Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 29:

Versuch zur Darstellung von $[\text{IndRu}(\text{dpype})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$:

Die Umsetzung erfolgte analog zu Versuch 14 unter Verwendung von 700 mg (1.16 mmol) $[\text{IndRu}(\text{dpype})\text{SH}]$ und 1.63 g (11.6 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd. Bei der Reaktion entstanden ausschließlich Zersetzungsprodukte.

5.2.4 Cycloadditionsreaktionen an Thiozimaldehyd-Komplexen**Versuch 30:**

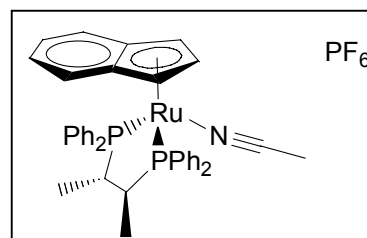
Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**21**) mit Norbornadien: 152 mg (0.16 mmol) **21** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 1.47 g (16.0 mmol) Norbornadien versetzt. Diese Lösung wurde 23 Tage bei RT gerührt, eine merkliche Farbänderung war in dieser Zeit nicht feststellbar. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel: Diethylether/THF 6:1). Außer dem Edukt konnten NMR-spektroskopisch nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 31:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{CHIRAPHOS})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**21**) mit Ethylvinylether:

a) 152 mg (0.16 mmol) **21** wurden analog Versuch 30 mit 1.15 g (16.0 mmol) Ethylvinylether umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnten hier ebenfalls nur Edukt und Zersetzungsprodukte detektiert werden.

b) 150 mg (0.16 mmol) **21** und 1.15 g (16.0 mmol) Ethylvinylether wurden in 10 ml Acetonitril 9 Tage bei RT gerührt, wobei sich die Lösung von dunkelrot nach braun verfärbte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand mit zwei mal 5 ml Diethylether im



Ultraschallbad extrahiert. Etherische Phase und Feststoff wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel für Etherphase: Pentan/Diethylether 1:1, Laufmittel für Feststoff: THF/Diethylether 1:3). Spektroskopische Untersuchung ergab für die etherische Phase lediglich

5. Experimenteller Teil

Zersetzungsprodukte, für den Feststoff Zersetzungsprodukte und [IndRu(CHIRAPHOS)(NCMe)]PF₆ (**27**), hellbraunes Pulver.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.06 (dd, ³J(P,H) = 12.5 Hz, ³J(H,H) = 6.72 Hz, 3H; CH₃), 1.24 (dd, ³J(P,H) = 12.0 Hz, ³J(H,H) = 7.04 Hz, 3H; CH₃), 1.51 (vt, ⁵J(P,H) = 0.8 Hz, 3H; NCCH₃), 2.19 – 2.33 (m, 1H; CH), 2.65 – 2.73 (m, 1H; CH), 4.86 – 4.88 (m, 1H; H-2), 5.11 – 5.12 (m, 1H; H-1/3), 5.22 – 5.24 (m, 1H; H-1/3), 6.87 – 7.90 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.63 (s; NCCH₃), 13.2 (dd, ²J(P,C) = 18.3 Hz, ³J(P,C) = 5.17 Hz; CH₃), 16.1 (dd, ²J(P,C) = 17.4 Hz, ³J(P,C) = 4.82 Hz; CH₃), 36.0 (dd, ¹J(P,C) = 31.8 Hz, ²J(P,C) = 15.3 Hz; CH), 45.7 (dd, ¹J(P,C) = 31.4 Hz, ²J(P,C) = 18.9 Hz; CH), 65.6 (bs; C-1/3), 67.7 (bd; ²J(P,C) = 5.79 Hz, C-1/3), 95.4 (s; C-2), 108.5 – 135.6 (m; Aryl-C & CN).

³¹P-NMR (162 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 80.9, 89.0 (AB-System, J(AB) = 41.8 Hz).
C₃₉H₃₈F₆NP₃Ru (828.7)

Eine zufriedenstellende C,H-Analyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 32:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){S=CH-CH=CH(C₆H₅)}]PF₆ (**21**) mit Methacrolein:

a) 153 mg (0.16 mmol) **21** wurden gemäß Versuch 30 mit 1.15 g (16.0 mmol) Methacrolein umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnten auch hier nur Edukt und Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

b) 150 mg (0.16 mmol) **21** wurden in Anlehnung an Versuch 31b mit 1.15 g (16.0 mmol) Methacrolein in 10 ml Acetonitril umgesetzt. Die NMR-spektroskopische Auswertung ergab für die etherische Phase lediglich Zersetzungsprodukte, für den Feststoff Zersetzungsprodukte und [IndRu(CHIRAPHOS)(NCMe)]PF₆ (**27**), spektroskopische Daten siehe Versuch 31b.

Versuch 33:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){S=CH-CH=CH(C₆H₅)}]PF₆ (**21**) mit Acrolein: 145 mg (0.16 mmol) **21** wurden analog Versuch 30 mit 869 mg (16.0 mmol) Acrolein

umgesetzt. Nach Aufarbeitung konnten nur Edukt und Zersetzungsprodukte detektiert werden.

Versuch 34:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**22**) mit Thiobenzophenon:

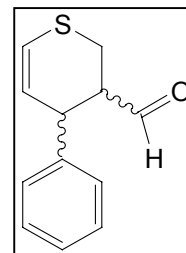
a) 100 mg (0.11 mmol) **22** wurden analog Versuch 30 mit 100 mg (0.51 mmol) Thiobenzophenon fünf Wochen bei RT gerührt. Nach Aufarbeitung konnten NMR-spektroskopisch nur Edukte detektiert werden.

b) Analog Versuch 31b wurden 100 mg (0.11 mmol) **22** und 100 mg (0.51 mmol) Thiobenzophenon in Acetonitril gelöst und fünf Wochen bei RT gerührt. Nach Aufarbeitung konnten NMR-spektroskopisch nur Edukte detektiert werden.

Versuch 35:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**22**) mit Acrolein:

a) 100 mg (0.11 mmol) **22** wurden analog Versuch 31b mit 617 mg (11.0 mmol) Acrolein umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug acht Tage. Nach Aufarbeitung zeigte sich, dass der Feststoff ausschließlich $[\text{IndRu}(\text{dppe})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (**26**) enthielt, während die Etherphase beide Diastereomere des freien Thiopyrans **24** im Verhältnis 69:31 enthielt.



Ausbeute : 18 mg (0.09 mmol, 80%), farbloses Öl.

Hauptisomer:

¹H-NMR (300.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 2.87 (dd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.8$ Hz, 1H; SCHH), 3.00 (dddd, $^2J(\text{H},\text{H}) = 13.2$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.94$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 4.26$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.40$ Hz, 1H; SCHH), 3.11 (dddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.8$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 4.44$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 2.94$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 0.72$ Hz, 1H; CHCOH), 4.27 – 4.32 (m, 1H; PhCH), 5.98 (dd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.0$ Hz, $^3J(\text{H},\text{H}) = 5.73$ Hz, 1H; SCHCH), 6.40 (ddd, $^3J(\text{H},\text{H}) = 10.0$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.40$ Hz, $^4J(\text{H},\text{H}) = 1.40$ Hz, 1H; SCHCH), 7.20 – 7.78 (m, 5H; Aryl-H), 9.82 (d, $^3J(\text{H},\text{H}) = 0.72$ Hz, 1H; COH).

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 21.7 (s; CH₂), 40.2 (s; PhCH), 50.6 (s; CHCOH), 116.5 (s; Aryl-C), 122.1 (s; SCHCH), 122.7 (s; SCHCH), 129.2 (s; Aryl-C), 130.0 (s; Aryl-C), 151.2 (s; Aryl-C), 202.0 (s; COH).

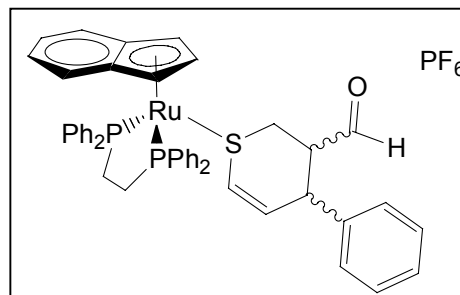
Nebenisomer:

5. Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 3.98 - 4.03$ (m, 1H; PhCH), 5.82 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.1$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 5.01$ Hz, 1H; SCHCH), 6.33 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 10.1$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.41$ Hz, $^4J(\text{H,H}) = 1.41$ Hz, 1H; SCHCH), 7.20 – 7.78 (m, 5H; Aryl-H), 9.69 (s, 1H; COH). Die übrigen Signale wurden von denen des Hauptisomers überlagert.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{OS}$ (204.3)

b) 100 mg (0.11 mmol) **22** wurden analog Versuch 30 mit 617 mg (11.0 mmol) Acrolein umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug acht Tage. Bei der Reaktion entstand hauptsächlich das freie Thiopyran **24**, das metallkoordinierte Cycloaddukt konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Die



spektroskopischen Daten des freien Thiopyrans entsprechen denen aus Versuch 35a, der Metallkomplex konnte lediglich $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 73.9, 76.1$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.5$ Hz).

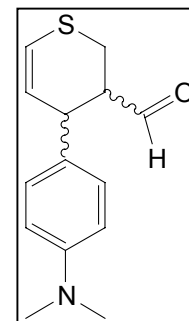
Nebenisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 74.7, 75.8$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.5$ Hz).

Versuch 36:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{S}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}(\textit{p}\text{-Me}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**23**) mit Acrolein:

a) 100 mg (0.11 mmol) **23** wurden analog Versuch 31b mit 617 mg (11.0 mmol) Acrolein umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug acht Tage. Nach Aufarbeitung zeigte sich, dass der Feststoff ausschließlich $[\text{IndRu}(\text{dppe})(\text{NCMe})]\text{PF}_6$ (**26**) enthielt, während die Etherphase beide Diastereomere des freien Thiopyrans **25** im Verhältnis 83:17 enthielt. Ausbeute : 23 mg (0.09 mmol, 83%), farbloses Öl.



Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 2.79 - 3.11$ (m, 9H; SCH_2 & CHCOH & $(\text{CH}_3)_2$), 3.83 – 3.88 (m, 1H; PhCH), 5.78 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 4.92$ Hz,

1H; SCHCH), 6.26 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 10.2 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.40 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.40 \text{ Hz}$, 1H; SCHCH), 6.65 – 7.63 (m, 4H; Aryl-H), 9.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 0.42 \text{ Hz}$, 1H; COH).

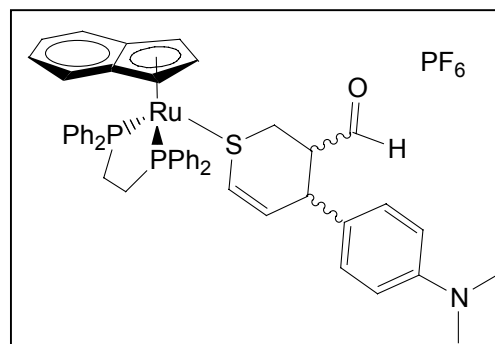
$^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 22.7$ (s; CH_2), 38.7 (s; PhCH), 40.7 (s; CH_3), 51.7 (s; CHCOH), 113.6 (s; Aryl-C), 120.9 (s; SCHCH), 123.2 (s; SCHCH), 129.6 (s; Aryl-C), 151.2 (s; Aryl-C), 201.4 (s; COH).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 4.15 - 4.20$ (m, 1H; PhCH), 5.92 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 9.99 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 5.79 \text{ Hz}$, 1H; SCHCH), 6.33 (ddd, $^3J(\text{H,H}) = 9.99 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.44 \text{ Hz}$, $^4J(\text{H,H}) = 1.44 \text{ Hz}$, 1H; SCHCH), 6.65 – 7.63 (m, 4H; Aryl-H), 9.79 (d, $^3J(\text{H,H}) = 0.60 \text{ Hz}$, 1H; COH). Die übrigen Signale wurden von denen des Hauptisomers überlagert.

$\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NOS}$ (247.4)

b) 100 mg (0.11 mmol) **23** wurden analog Versuch 30 mit 617 mg (11.0 mmol) Acrolein umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug acht Tage. Bei der Reaktion entstand hauptsächlich das freie Thiopyran **25**, das metallkoordinierte Cycloaddukt konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Die spektroskopischen



Daten des freien Thiopyrans entsprechen denen aus Versuch 36a, der Metallkomplex konnte lediglich $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert werden:

Hauptisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 74.5, 76.1$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.6 \text{ Hz}$).

Nebenisomer:

$^{31}\text{P-NMR}$ (121.5 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 74.2, 75.8$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.5 \text{ Hz}$).

5.2.5 Cycloadditionsreaktionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen

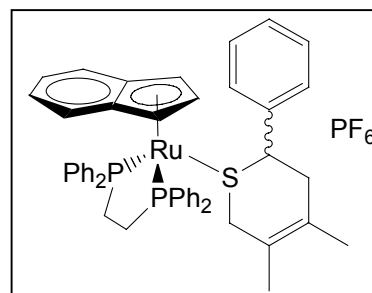
Versuch 37:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{bisphosphan})\{\text{SCH}(\text{R})\}]\text{PF}_6$ (**11–14**, **16**, **17**, **20**) mit Dienen, Allgemeine Versuchsvorschrift:

5. Experimenteller Teil

Umsetzung von [IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**11**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

a) 100 mg (0.11 mmol) **11** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 931 mg (11.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Die Mischung wurde neun Tage bei RT gerührt, wobei sich die Farbe der Lösung von dunkelrot nach braun änderte. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand zwei mal mit je 5 ml Diethylether



im Ultraschallbad extrahiert. Sowohl der verbliebene Feststoff als auch die Etherphase wurden säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, 25 cm, Laufmittel für Etherphase: Pentan/Diethylether 1:1, Laufmittel für Feststoff: THF/Diethylether 1:3). Die etherische Phase enthielt nur geringe Mengen an Zersetzungsprodukten, beim Feststoff handelte es sich um das metallkoordinierte Thiopyran **28**, hellbrauner Feststoff, Ausbeute 77 mg (0.08 mmol, 73%).

¹H-NMR (300.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.07 (d, ²J(H,H) = 13.6 Hz, 1H; SCHH), 1.17 (bs, 3H; CH₃), 1.29 (bs, 3H; CH₃), 1.30 (d, verdeckt, 1H; PhCHCHH), 1.72 (dd, ²J(H,H) = 15.2 Hz, ³J(H,H) = 5.40 Hz, 1H; PhCHCHH), 2.19 (bd, ²J(H,H) = 13.6 Hz, 1H; SCHH), 2.43 – 3.23 (m, 4H; dppe-CH₂), 3.98 (d, ³J(H,H) = 5.40 Hz, 1H; PhCH), 4.84 (bs, 1H; H-1/3), 5.66 – 5.69 (m, 1H; H-2), 5.82 (bs, 1H; H-1/3), 5.92 – 8.00 (m, 29 H; Aryl-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 18.1 (s; CH₃), 20.3 (s; CH₃), 35.4 (s; SCH₂), 39.8 (s; PhCHCH₂), 57.2 (s; PhCH), 66.2 (s; C-1/3), 71.8 (d, ²J(P,C) = 7.51 Hz; C-1/3), 92.0 (s; C-2), 109.4 – 143.3 (m; Aryl-C), 128.1 (s; C=C), 130.6 (s; C=C).

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 74.2, 86.5 (AB-System, J(AB) = 27.0 Hz).

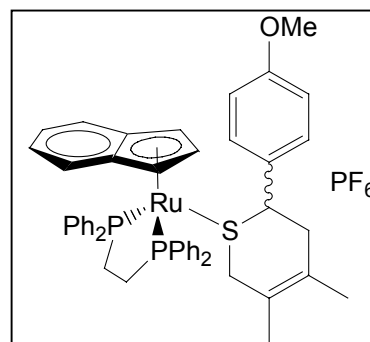
C₄₈H₄₇F₆P₃RuS (963.9)

b) 100 mg (0.11 mmol) **11** wurden in 10 ml Acetonitril gelöst und mit 466 mg (5.50 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien versetzt. Die Mischung wurde neun Tage bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand zwei mal mit je 5 ml Diethylether im Ultraschallbad extrahiert. Sowohl der verbliebene Feststoff als auch die Etherphase wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Es fand keine Reaktion statt.

Versuch 38:

Umsetzung von [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **12** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 904 mg (11.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktion wurde nach vier Wochen abgebrochen. Die etherische Phase enthielt lediglich Zersetzungsprodukte, beim Feststoff handelte es sich um eine Mischung aus Edukt und metallkoordiniertem Thiopyran **29**, welche auch durch Säulenchromatographie nicht quantitativ voneinander zu trennen waren. Ausbeute 88 mg (0.09 mmol, 81%).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.10 (d, ²J(H,H) = 13.1 Hz, 1H; SCHH), 1.16 (s, 3H; CH₃), 1.32 (s, 3H; CH₃), 1.69 (bd, ²J(H,H) = 15.8 Hz, 1H; PhCHCHH), 2.12 (bd, ²J(H,H) = 13.1 Hz, 1H; SCHH), 2.45 – 3.18 (m, 4H; dppe-CH₂), 3.81 (s, 3H; OCH₃), 3.86 (d, ³J(H,H) = 5.68 Hz, 1H; PhCH), 4.85 (bs, 1H; H-1/3), 5.66 – 5.69 (m, 1H; H-2), 5.80 (bs, 1H; H-1/3), 6.01 – 8.03 (m, 28 H; Aryl-H). Das zweite PhCHCHH-Proton konnte nicht detektiert werden.

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 18.2 (s; CH₃), 20.3 (s; CH₃), 26.1 (dd, ¹J(P,C) = 31.5 Hz, ²J(P,C) = 11.5 Hz; dppe), 35.3 (s; SCH₂), 39.9 (s; PhCHCH₂), 55.6 (s; OCH₃), 56.3 (s; PhCH), 66.2 (s; C-1/3), 71.8 (d, ²J(P,C) = 8.27 Hz; C-1/3), 91.8 (s; C-2), 109.5 – 138.9 (m; Aryl-C), 127.9 (s; C=C), 130.4 (s; C=C). Das Signal des zweiten dppe-Kohlenstoffatoms wurde von Lösungsmittelsignalen überlagert.

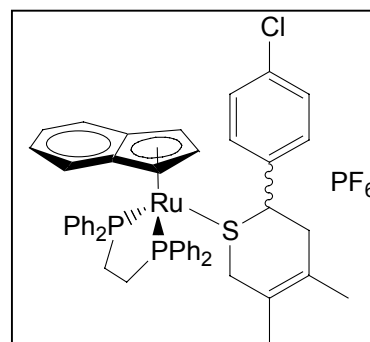
³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 73.1, 85.3 (AB-System, J(AB) = 26.9 Hz).

C₄₉H₄₉F₆OP₃RuS (994.0)

Versuch 39:

Umsetzung von [IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **13** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 904 mg (11.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer



5. Experimenteller Teil

betrug eine Woche. Bei der Reaktion entstand ausschließlich das metallkoordinierte Thiopyran **30**. Ausbeute: 65 mg (0.07 mmol, 59%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 94° C (Zers.).

¹H-NMR (300.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.12 (d, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1H; SCHH), 1.20 (bs, 3H; CH₃), 1.28 (bs, 3H; CH₃), 1.46 (bdd, ²J(H,H) = 14.5 Hz, ³J(H,H) = 5.79 Hz, 1H; PhCHCHH), 1.78 (dd, ²J(H,H) = 14.5 Hz, ³J(H,H) = 1.80 Hz, 1H; PhCHCHH), 2.22 (bd, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1H; SCHH), 2.30 – 3.13 (m, 4H; dppe-CH₂), 3.90 (dd, ³J(H,H) = 5.79 Hz, ³J(H,H) = 1.80 Hz, 1H; PhCH), 4.97 (bs, 1H; H-1/3), 5.69 – 5.73 (m, 1H; H-2), 5.74 – 5.77 (m, 1H; H-1/3), 6.25 – 7.89 (m, 28 H; Aryl-H).

¹³C-NMR (75.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 18.2 (s; CH₃), 20.3 (s; CH₃), 26.4 (dd, ¹J(P,C) = 32.5 Hz, ²J(P,C) = 11.1 Hz; dppe), 35.8 (s; SCH₂), 39.5 (s; PhCHCH₂), 55.9 (s; PhCH), 66.9 (s; C-1/3), 71.6 (d, ²J(P,C) = 6.54 Hz; C-1/3), 92.0 (s; C-2), 109.6 – 142.0 (m; Aryl-C), 128.2 (s; C=C), 130.5 (s; C=C). Das Signal des zweiten dppe-Kohlenstoffatoms wurde von Signalen des Lösungsmittels überlagert.

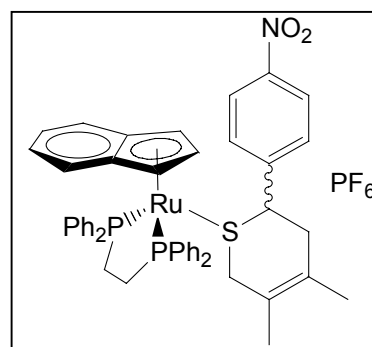
³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 73.4, 84.0 (AB-System, J(AB) = 27.0 Hz).

C₄₈H₄₆ClF₆P₃RuS (998.4)

Versuch 40:

Umsetzung von [IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **14** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 904 mg (11.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug eine Woche. Die spektroskopische Untersuchung zeigte, dass sich das metallkoordinierte Thiopyran **31** gebildet hatte. Ausbeute: 72 mg (0.07 mmol, 65%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 111° C (Zers.).



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.14 (d, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1H; SCHH), 1.22 (bs, 3H; CH₃), 1.25 (bs, 3H; CH₃), 1.73 (dd, ²J(H,H) = 14.9 Hz, ³J(H,H) = 5.88 Hz, 1H; PhCHCHH), 1.94 (dd, ²J(H,H) = 14.9 Hz, ³J(H,H) = 1.74 Hz, 1H; PhCHCHH), 2.36 (bd, ²J(H,H) = 13.5 Hz, 1H; SCHH), 2.41 – 3.04 (m, 4H; dppe-CH₂), 4.03 (dd,

$^3J(\text{H,H}) = 5.88 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 1.74 \text{ Hz}$, 1H; PhCH), 5.13 (bs, 1H; H-1/3), 5.75 (bs, 1H; H-1/3), 5.75 – 5.78 (m, 1H; H-2), 6.52 – 8.46 (m, 28 H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 18.3$ (s; CH_3), 20.3 (s; CH_3), 26.7 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 32.9 \text{ Hz}$, $^2J(\text{P,C}) = 11.9 \text{ Hz}$; dppe), 36.5 (s; SCH_2), 39.5 (s; PhCHCH_2), 56.1 (s; PhCH), 67.8 (s; C-1/3), 71.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 6.88 \text{ Hz}$; C-1/3), 92.1 (s; C-2), 109.8 – 150.3 (m; Aryl-C), 128.5 (s; C=C), 130.6 (s; C=C). Das Signal des zweiten dppe-Kohlenstoffatoms wurde von Lösungsmittelsignalen überlagert.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 73.7$, 81.9 (AB-System, $J(\text{AB}) = 26.5 \text{ Hz}$).

$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{F}_6\text{NO}_2\text{P}_3\text{RuS}$ (1008.9)

Versuch 41:

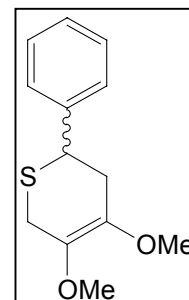
Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**11**) mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **11** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 129 mg (0.55 mmol) 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Aus der Etherphase konnte das freie Thiopyran **32** isoliert werden. Farbloses Öl, Ausbeute 19 mg (0.08 mmol, 72%).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.69$ (bs, 3H; CH_3), 1.74 (bs, 3H; CH_3), 2.36 (bd, $^2J(\text{H,H}) = 16.1 \text{ Hz}$, 1H; PhCHCHH), 2.46 – 2.56 (m, 1H; PhCHCHH), 2.87 (d, $^2J(\text{H,H}) = 16.9 \text{ Hz}$, 1H; SCHH), 3.44 (dm, $^2J(\text{H,H}) = 16.9 \text{ Hz}$, 1H; SCHH), 3.96 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 10.4 \text{ Hz}$, $^3J(\text{H,H}) = 4.08 \text{ Hz}$, 1H; PhCH), 7.21 – 7.60 (m, 5H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 19.3$ (s; CH_3), 20.3 (s; CH_3), 33.3 (s; SCH_2), 40.9 (s; PhCHCH_2), 44.1 (s; PhCH), 123.9 – 129.5 (m; Aryl-C), 128.7 (s; C=C), 129.1 (s; C=C).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$ (236.3)



Versuch 42:

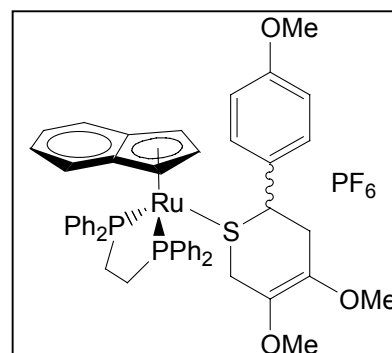
Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(p\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**12**) mit 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **12** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 80 mg (0.70 mmol) 2,3-Dimethoxy-1,3-butadien gemäß Versuch 37a umgesetzt. Auch nach vier Wochen

5. Experimenteller Teil

konnten in der Reaktionsmischung neben dem Edukt lediglich Spuren des metallkoordinierten Thiopyrans nachgewiesen werden.

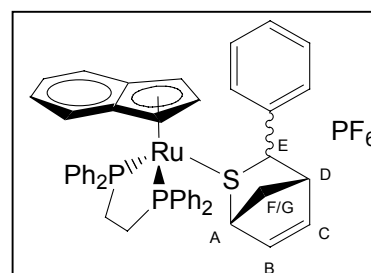
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 73.8, 80.6$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 27.5$ Hz).



Versuch 43:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**11**) mit Cyclopentadien:

100 mg (0.11 mmol) **11** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 727 mg (11.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Die spektroskopische Untersuchung ergab, dass als Hauptprodukt das metallkoordinierte Thiopyran **33** im Gemisch mit Edukt und einem unbekanntem Nebenprodukt vorlag. Die beiden Diastereomere entstanden dabei im Verhältnis 74:26. Ausbeute: 72 mg (0.08 mmol, 69%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 76° C.



Die beiden Diastereomere entstanden dabei im Verhältnis 74:26. Ausbeute: 72 mg (0.08 mmol, 69%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 76° C.

Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.50$ (bd, $^2J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, 1H; H-F/G), 1.68 (ddd, $^2J(\text{H,H}) = 10.2$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.20$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.12$ Hz, 1H; H-F/G), 2.35 – 3.04 (m, 4H; dppe), 2.53 (bs, 1H; H-A), 3.17 (bs, 1H; H-D), 4.45 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.60$ Hz, 1H; H-E), 4.99 (bs, 1H; H-1/3), 5.42 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.34$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.68$ Hz, 1H; H-C), 5.58 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.34$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.92$ Hz, 1H; H-B), 5.74 (bs, 1H; H-1/3), 6.11 – 6.12 (m, 1H; H-2), 6.39 – 8.04 (m, 29H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 50.6$ (s; C-F), 54.4 (s; C-D), 61.6 (s; C-E), 62.6 (s; C-A), 67.8 (s; C-1/3), 71.9 (d; $^2J(\text{P,C}) = 8.28$ Hz, C-1/3), 91.2 (s; C-2), 109.0 – 142.9 (m; Aryl-C), 138.9 (s; C-C), 140.9 (s; C-B).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 75.0, 82.9$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 24.2$ Hz).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 5.62$ (bs, 1H; H-1/3), 5.80 – 5.82 (m, 1H; H-2), 5.87 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.41$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.92$ Hz, 1H; H-C), 5.94 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.41$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.36$ Hz, 1H; H-B), 6.39 – 8.04 (m, 29H; Aryl-H). Aufgrund von Signalüberlagerungen war eine eindeutige Zuordnung der übrigen Signale nicht möglich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): Aufgrund der zu geringen Konzentration des Nebenisomers waren im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum keine Signale zu finden.

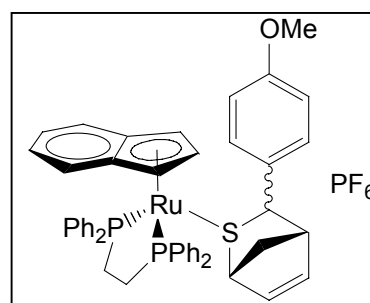
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 78.0$ (AB-System, teilw. verdeckt, $J(\text{AB}) = 28.3$ Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{F}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (947.9)

Versuch 44:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-MeO-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**12**) mit Cyclopentadien:

100 mg (0.11 mmol) **12** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 727 mg (11.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Auch nach drei Wochen konnten außer dem Edukt nur Spuren eines Diastereomers des metallkoordinierten Thiopyrans **34** $^{31}\text{P-NMR}$ -spektroskopisch nachgewiesen werden.



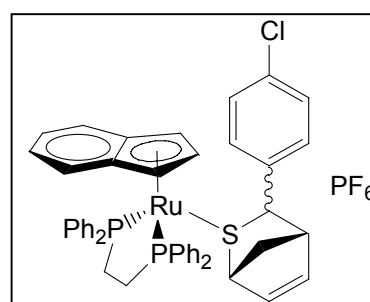
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 75.3, 77.9$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 28.0$ Hz).

$\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{F}_6\text{OP}_3\text{RuS}$ (977.9)

Versuch 45:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\textit{p}\text{-Cl-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**13**) mit Cyclopentadien:

100 mg (0.11 mmol) **13** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 727 mg (11.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Die beiden Diastereomere des metallkoordinierten Thiopyrans **35** entstanden dabei im Verhältnis 79:21 (bestimmt durch Integration der Signalsätze im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum), außerdem waren Edukt und ein unbekanntes Nebenprodukt NMR-spektroskopisch nachweisbar. Ausbeute: 58 mg (0.06 mmol, 54%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 61° C.



Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.75$ (dm, $^2J(\text{H,H}) = 9.88$ Hz, 1H; H-F/G), 2.21 (d, $^2J(\text{H,H}) = 9.88$ Hz, 1H; H-F/G), 2.28 – 3.14 (m, 4H; dppe), 2.46 (bs, 1H;

5. Experimenteller Teil

H-A), 3.25 (bs, 1H; H-D), 4.50 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.64$ Hz, 1H; H-E), 4.94 (bs, 1H; H-1/3), 5.40 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.42$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.96$ Hz, 1H; H-C), 5.60 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.42$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.88$ Hz, 1H; H-B), 5.63 (bs, 1H; H-1/3), 6.15 – 6.17 (m, 1H; H-2), 6.42 – 7.94 (m, 28H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 50.7$ (s; C-F), 54.5 (s; C-D), 61.3 (s, C-E), 62.1 (s; C-A), 69.0 (s; C-1/3), 72.4 (d; $^2J(\text{P,C}) = 7.61$ Hz, C-1/3), 91.3 (s; C-2), 109.6 – 140.0 (m; Aryl-C), 137.9 (s; C-C), 139.9 (s; C-B).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 73.7, 82.5$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 24.3$ Hz).

Nebenisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta =$ Bedingt durch Signalüberlagerungen war keine eindeutige Zuordnung der Signale des Nebenisomers möglich.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta =$ Aufgrund der zu geringen Konzentration des Nebenisomers waren im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum keine Signale zu detektieren.

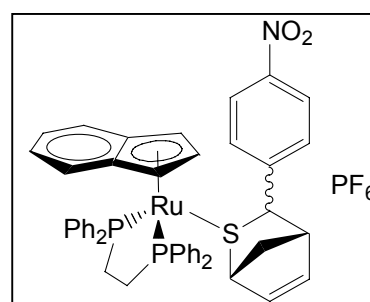
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 75.5, 76.9$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 28.3$ Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{42}\text{ClF}_6\text{P}_3\text{RuS}$ (982.3)

Versuch 46:

Umsetzung von $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4)\}]\text{PF}_6$ (**14**) mit Cyclopentadien:

100 mg (0.11 mmol) **14** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 727 mg (11.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Die beiden Diastereomere des metallkoordinierten Thiopyrans **36** entstanden dabei im Verhältnis 62:38. Ausbeute: 73 mg (0.07 mmol, 67%), hellbrauner Feststoff, Schmp. 112° C (Zers.).



Hauptisomer:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.85$ (dm, $^2J(\text{H,H}) = 10.6$ Hz, 1H; H-F/G), 2.40 (dm, $^2J(\text{H,H}) = 10.6$ Hz, 1H; H-F/G), 2.30 – 3.25 (m, 5H; dppe & H-A), 3.43 (bs, 1H; H-D), 4.68 (d, $^3J(\text{H,H}) = 3.75$ Hz, 1H; H-E), 4.94 (bs, 1H; H-1/3), 5.35 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.55$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.15$ Hz, 1H; H-C), 5.63 (bdd, $^3J(\text{H,H}) = 5.55$ Hz, $^3J(\text{H,H})$

= 3.00 Hz, 1H; H-B), 5.74 (bs, 1H; H-1/3), 6.18 – 6.20 (m, 1H; H-2), 6.41 – 8.46 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 50.8 (s; C-F), 54.6 (s; C-D), 62.2 (s, C-E), 62.7 (s; C-A), 69.1 (s; C-1/3), 72.9 (d; ²J(P,C) = 6.60 Hz, C-1/3), 91.2 (s; C-2), 108.8 – 139.4 (m; Aryl-C), 134.3 (s; C-C), 137.3 (s; C-B).

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 72.8, 82.5 (AB-System, J(AB) = 25.0 Hz).

Nebenisomer:

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.21 (dm, ²J(H,H) = 10.9 Hz, 1H; H-F/G), 1.42 (dm, ²J(H,H) = 10.9 Hz, 1H; H-F/G), 2.30 – 3.25 (m, 6H; dppe & H-D & H-A), 3.85 (bs, 1H; H-E), 4.50 (bs, 1H; H-1/3), 5.88 – 5.91 (m, 1H; H-2), 5.97 (bs, 1H; H-1/3), 6.41 – 8.46 (m, 28H; Aryl-H). H-B & H-C konnten nicht eindeutig zugewiesen werden.

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): Aufgrund der zu geringen Konzentration des Nebenisomers waren im ¹³C-NMR-Spektrum keine Signale zu detektieren.

³¹P-NMR (121.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 78.0, 79.4 (AB-System, J(AB) = 25.5 Hz).

C₄₇H₄₂F₆NO₂P₃RuS (992.9)

Versuch 47:

Umsetzung von [IndRu(dppe){SCH(C₆H₄R)}]PF₆ (**11-14**) mit 2,3-Diphenyl-1,3-butadien:

100 mg (0.11 mmol) **11-14** wurden jeweils in 10 ml Aceton gelöst und mit 500 mg (2.43 mmol) 2,3-Diphenyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwei Wochen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass keine Reaktion stattgefunden hatte.

Versuch 48:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**16**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

a) 300 mg (0.33 mmol) **16** wurden in 20 ml Aceton gelöst und mit 2.71 g (33.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer

5. Experimenteller Teil

betrug drei Wochen. NMR-spektroskopisch konnte lediglich Edukt und geringe Mengen Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

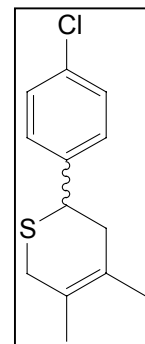
b) 500 mg (0.55 mmol) **16** wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 2.26 g (27.5 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a eine Woche bei RT gerührt. Der Feststoff enthielt hauptsächlich den Acetonitril-Komplex **27** (spektroskopische Daten siehe Versuch 31). Die Etherphase enthielt lediglich Zersetzungsprodukte.

Versuch 49:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

a) 300 mg (0.33 mmol) **17** wurden in 20 ml Aceton gelöst und mit 2.18 g (33.0 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwei Wochen. NMR-spektroskopisch konnten lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

b) 500 mg (0.55 mmol) **17** wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 2.26 g (27.5 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug eine Woche. Der Feststoff enthielt hauptsächlich den Acetonitril-Komplex **27** (spektroskopische Daten siehe Versuch 31). Die Etherphase enthielt lediglich als Nebenprodukt das freie Thiopyran.



¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.69 (bs, 3H; CH₃), 1.73 (bs, 3H; CH₃), 4.07 (dd, ³J(H,H) = 8.60 Hz, ³J(H,H) = 6.16 Hz, 1H; PhCH), 7.29 – 8.19 (m, 4H; Aryl-H).

Eine weitergehende spektroskopische Charakterisierung sowie Aussagen über das Diastereomerenverhältnis waren aufgrund der geringen Konzentration des Thiopyrans in der Mischung nicht möglich.

Versuch 50:

Umsetzung von [IndRu(DIOP){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**20**) mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien:

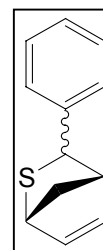
100 mg (0.098 mmol) **20** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 808 mg (9.80 mmol) 2,3-Dimethyl-1,3-butadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer

betrug zwei Wochen. NMR-spektroskopisch konnten lediglich Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 51:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**16**) mit Cyclopentadien:

a) 300 mg (0.33 mmol) **16** wurden in 20 ml Aceton gelöst und mit 2.18 g (33.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug vier Tage. Dabei entstand ein komplexes Produktgemisch, welches auch säulenchromatographisch nicht auftrennbar war. Die Etherphase enthielt freies Thiopyran **37**. Das Verhältnis der beiden Diastereomere betrug 91:9. Ausbeute: 39 mg (0.21 mmol, 62%), blassgelbes Öl.



Hauptisomer:

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.85 (ddm, ²J(H,H) = 17.4 Hz, ³J(H,H) = 8.24 Hz, 1H; H-F/G), 2.32 (ddm, ²J(H,H) = 17.4 Hz, ³J(H,H) = 4.40 Hz, 1H; H-F/G), 3.38 – 3.46 (m, 1H; H-D), 3.70 – 3.78 (m, überlagert, 1H; H-A), 4.37 (dm, ³J(H,H) = 9.00 Hz, 1H; H-E), 6.31 (ddd, ³J(H,H) = 9.08 Hz, ³J(H,H) = 3.88 Hz, ⁴J(H,H) = 0.84 Hz, 1H; H-C), 6.58 (dddd, ³J(H,H) = 9.08 Hz, ³J(H,H) = 2.68 Hz, ⁴J(H,H) = 1.28 Hz, ⁴J(H,H) = 0.60 Hz, 1H; H-B), 6.72 – 7.49 (m, 5H; Aryl-H).

Nebenisomer:

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 6.16 (ddd, ³J(H,H) = 8.50 Hz, ³J(H,H) = 3.84 Hz, ⁴J(H,H) = 2.44 Hz, 1H; H-C), 6.58 (dm, ³J(H,H) = 8.50 Hz, 1H; H-B), 6.72 – 7.49 (m, 5H; Aryl-H). Eine sichere Zuordnung der übrigen Signale war nicht möglich.

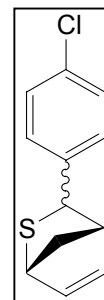
C₁₂H₁₂S (188.3)

b) 500 mg (0.55 mmol) **16** wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 3.63 g (55.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwei Tage. Der Feststoff enthielt hauptsächlich den Acetonitril-Komplex **27** (spektroskopische Daten siehe Versuch 31). Die Etherphase enthielt freies Thiopyran **37**. Es konnte NMR-spektroskopisch lediglich ein Diastereomer nachgewiesen werden. Ausbeute: 69 mg (0.37 mmol, 67%), blassgelbes Öl. Spektroskopische Daten siehe Versuch 48a (Hauptisomer).

Versuch 52:

Umsetzung von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) mit Cyclopentadien:

a) 300 mg (0.33 mmol) **17** wurden in 20 ml Aceton gelöst und mit 2.18 g (33.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug vier Tage. Dabei entstand ein komplexes Produktgemisch, welches auch säulenchromatographisch nicht auftrennbar war. Die Etherphase enthielt freies Thiopyran **38**. Das Verhältnis der beiden Diastereomere betrug 74:26. Ausbeute: 40 mg (0.18 mmol, 55%), blassgelbes Öl.



Hauptisomer:

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.55 (ddd, ²J(H,H) = 9.34 Hz, ³J(H,H) = 2.12 Hz, ³J(H,H) = 2.12 Hz, 1H; H-F/G), 1.76 (dm, ²J(H,H) = 9.34 Hz, 1H; H-F/G), 3.20 – 3.23 (m, 1H; H-E), 3.55 – 3.59 (m, überlagert, 1H; H-A), 4.23 – 4.25 (m, 1H; H-D), 6.12 (ddm, überlagert, ³J(H,H) = 5.46 Hz, ³J(H,H) = 3.24 Hz, 1H; H-C), 6.37 (dd, ³J(H,H) = 5.46 Hz, ³J(H,H) = 2.80 Hz, 1H; H-B), 6.08 – 8.05 (m, 4H; Aryl-H).

Nebenisomer:

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 4.15 – 4.17 (m, 1H; H-E), 5.45 (dd, ³J(H,H) = 5.58 Hz, ³J(H,H) = 2.92 Hz, 1H; H-C), 6.50 (dd, ³J(H,H) = 5.58 Hz, ³J(H,H) = 2.92 Hz, 1H; H-B), 6.08 – 8.05 (m, 4H; Aryl-H). Eine sichere Zuordnung der übrigen Signale war nicht möglich.

C₁₂H₁₁ClS (222.7)

b) 500 mg (0.55 mmol) **17** wurden in 20 ml Acetonitril gelöst und mit 3.63 g (55.0 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug zwei Tage. Der Feststoff enthielt hauptsächlich den Acetonitril-Komplex **27** (spektroskopische Daten siehe Versuch 31). Die Etherphase enthielt freies Thiopyran **38**. Das Verhältnis der beiden Diastereomere betrug 93:7. Ausbeute: 86 mg (0.39 mmol, 70%), blassgelbes Öl. Spektroskopische Daten siehe Versuch 49a.

Versuch 53:

Umsetzung von [IndRu(DIOP){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**20**) mit Cyclopentadien:

100 mg (0.098 mmol) **20** wurden in 10 ml Aceton gelöst und mit 650 mg (9.84 mmol) Cyclopentadien analog zu Versuch 37a umgesetzt. Die Reaktionsdauer betrug 24 Stunden. Dabei entstand ein komplexes Produktgemisch, welches auch

säulenchromatographisch nicht vollständig auftrennbar war. Die vier Diastereomere des metallgebundenen Thioethers **39** entstanden dabei im Verhältnis 58:18:17:7. Ausbeute: 56 mg (0.052 mmol, 53%).

Diastereomer 1:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 5.99$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.46$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.80$ Hz, 1H; H-C), 6.25 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.46$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.04$ Hz, 1H; H-B).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 35.5, 38.8$ (AB-System, $J(\text{AB}) = 31.7$ Hz).

Diastereomer 2:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 6.09$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.80$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.32$ Hz, 1H; H-C), 6.33 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.80$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.16$ Hz, 1H; H-B).

Diastereomer 3:

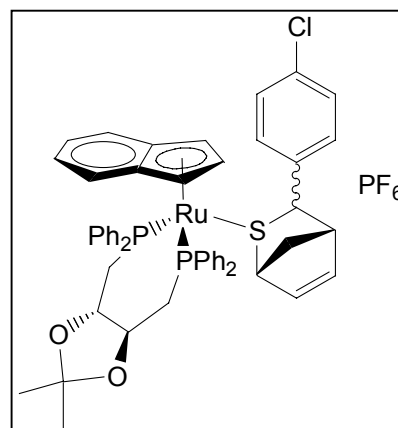
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 5.95$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.32$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.00$ Hz, 1H; H-C), 6.70 (dd, überlagert, 1H; H-B).

Diastereomer 4:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 5.88$ (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.38$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 3.08$ Hz, 1H; H-C), 6.17 (dd, $^3J(\text{H,H}) = 5.38$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 2.76$ Hz, 1H; H-B).

Eine weitergehende Auswertung der NMR-Spektren war aufgrund der zahlreichen Signalüberlagerungen nicht möglich.

$\text{C}_{52}\text{H}_{50}\text{ClF}_6\text{O}_2\text{P}_3\text{RuS}$ (1082.5)



5.2.6 Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehyd-Komplexen

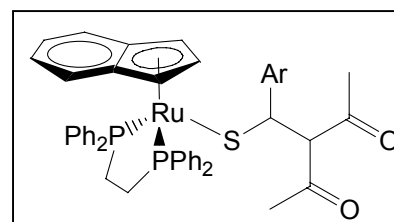
Versuch 54:

[IndRu(bisphosphan){SCH(R)(Ar)}] (**40 – 66**), Allgemeine Versuchsvorschrift:

[IndRu(dppe){SCH(acac)(C₆H₅)}] (**40**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**11**) wurden in 10 ml THF gelöst, mit 28 mg (0.23 mmol) Na(acac) versetzt, und 1.5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Die Umsetzung wurde durch einen Farbumschlag von

dunkelrot nach rotbraun begleitet, wobei der Reaktionsfortschritt mittels $^{31}\text{P-NMR}$ -



Spektroskopie überprüft wurde. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, und der dunkle Rückstand mit 10 ml Benzol aufgenommen, um unverbrauchtes, polares Edukt abzutrennen. Zu der nun rotbräunlichen Lösung wurden einige ml Pentan getropft, bis sich gerade ein feiner weißer Niederschlag bildete. Die Mischung wurde über 1 cm Celite abfiltriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt.

[IndRu(dppe){SCH(acac)(C₆H₅)}] (**40**): Ausbeute 80 mg (0.096 mmol, 85%), rotbraunes Pulver, Schmp. 93 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.53 (s, 3H; CH₃), 1.72 (s, 3H; CH₃), 2.55 – 2.87 (m, 4H; dppe), 3.22 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; SCH), 3.89 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; CHCSH), 4.39 (bs, 1H; H-1/3), 4.54 (bs, 1H; H-1/3), 5.60 – 5.62 (m, 1H; H-2), 6.56 – 7.94 (m, 29H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 23.9 (dd, ¹J(P,C) = 31.2 Hz, ²J(P,C) = 12.1 Hz; dppe), 27.8 (s; CH₃), 28.7 (dd, ¹J(P,C) = 37.2 Hz, ²J(P,C) = 12.1 Hz; dppe), 34.1 (s; CH₃), 45.8 (dd, ³J(P,C) = 7.80 Hz, ³J(P,C) = 1.96 Hz; RuSC), 66.2 (bs; C-1/3), 68.3 (dm, ²J(P,C) = 10.9 Hz; C-1/3), 79.4 (s; CHCSH), 87.6 (d, ²J(P,C) = 2.41 Hz; C-2), 109.3 – 146.7 (m; Aryl-C), 202.0 (s; C=O), 203.4 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 74.4, 90.5 (AB-System, J(A,B) = 26.8 Hz).

C₄₇H₄₄O₂P₂RuS (835.9)

Ber. C 67.53, H 5.31, S 3.84

Gef. C 67.13, H 5.22, S 3.96

Versuch 55:

[IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-MeO-C₆H₄)}] (**41**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) wurden gemäß Versuch 54 mit 27 mg (0.22 mmol) Na(acac) unter zweistündigem Rühren umgesetzt. Ausbeute 85 mg (0.098 mmol, 89%), rotbraunes Pulver, Schmp. 61 °C.

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 1.53 (s, 3H; CH₃), 1.71 (s, 3H; CH₃), 2.54 – 2.87 (m, 4H; dppe), 3.17 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; SCH), 3.75 (s, 3H; OCH₃), 3.84 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; CHCSH), 4.41 (bs, 1H; H-1/3), 4.59 (bs, 1H; H-1/3), 5.61 – 5.63 (m, 1H; H-2), 6.49 – 8.05 (m, 28H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 24.0$ (dd, $^1J(\text{P,C}) = 32.2$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.1$ Hz; dppe), 27.7 (s; CH_3), 28.7 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 36.2$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.1$ Hz; dppe), 34.1 (s; CH_3), 45.4 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 6.98$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 1.30$ Hz; RuSC), 56.1 (s; OCH_3), 66.2 (bs; C-1/3), 68.4 (bd, $^2J(\text{P,C}) = 10.5$ Hz; C-1/3), 79.7 (s; CHCSH), 87.6 (d, $^2J(\text{P,C}) = 2.61$ Hz; C-2), 109.4 – 143.7 (m; Aryl-C), 202.1 (s; C=O), 203.5 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 74.7, 90.5$ (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.3$ Hz).

$\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (866.0)

Ber. C 66.58, H 5.35, S 3.70

Gef. C 66.23, H 5.42, S 3.89

Versuch 56:

[IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-Cl- C_6H_4)}] (**42**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl- C_6H_4)}]PF₆ (**13**) wurden analog zu Versuch 54 mit 27 mg (0.22 mmol) Na(acac) eine Stunde in THF bei RT gerührt. Ausbeute 90 mg (0.103 mmol, 95%), rotbraunes Pulver, Schmp. 106 °C (Zers.).

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 1.55$ (s, 3H; CH_3), 1.72 (s, 3H; CH_3), 2.55 – 2.82 (m, 4H; dppe), 3.21 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz, 1H; SCH), 3.85 (d, $^3J(\text{H,H}) = 11.8$ Hz, 1H; CHCSH), 4.44 (bs, 1H; H-1/3), 4.55 (bs, 1H; H-1/3), 5.61 – 5.65 (m, 1H; H-2), 6.53 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 24.0$ (dd, $^1J(\text{P,C}) = 30.2$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.1$ Hz; dppe), 28.0 (s; CH_3), 28.6 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 36.2$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.1$ Hz; dppe), 34.1 (s; CH_3), 45.2 (dm, $^3J(\text{P,C}) = 6.89$ Hz; RuSC), 66.3 (bs; C-1/3), 67.9 (dm, $^2J(\text{P,C}) = 10.8$ Hz; C-1/3), 79.2 (s; CHCSH), 87.7 (bs; C-2), 109.3 – 145.9 (m; Aryl-C), 201.6 (s; C=O), 203.2 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, $\text{D}_6\text{-Aceton}$, 20 °C): $\delta = 74.6, 90.1$ (AB-System, $J(\text{A,B}) = 26.8$ Hz).

$\text{C}_{47}\text{H}_{43}\text{ClO}_2\text{P}_2\text{RuS}$ (870.4)

Ber. C 64.86, H 4.98, S 3.68

Gef. C 64.50, H 5.12, S 3.73

Versuch 57:

[IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-NO₂-C₆H₄)}] (**43**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**) wurden wie in Versuch 54 beschrieben mit 26 mg (0.22 mmol) Na(acac) versetzt und drei Stunden lang in THF gerührt. Ausbeute 74 mg (0.084 mmol, 78%), rotbraunes Pulver, Schmp. 101 °C (Zers.).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.55 (s, 3H; CH₃), 1.80 (s, 3H; CH₃), 2.21 – 2.86 (m, 4H; dppe), 3.50 (d, ³J(H,H) = 11.8 Hz, 1H; SCH), 4.10 (d, ³J(H,H) = 11.8 Hz, 1H; CHCSH), 4.26 (bs, 1H; H-1/3), 4.52 (bs, 1H; H-1/3), 5.28 – 5.29 (m, 1H; H-2), 6.54 – 7.97 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 23.7 (dd, ¹J(P,C) = 30.2 Hz, ²J(P,C) = 11.3 Hz; dppe), 28.1 (s; CH₃), 28.4 (dd, ¹J(P,C) = 35.2 Hz, ²J(P,C) = 12.6 Hz; dppe), 34.1 (s; CH₃), 44.6 (bd, ³J(P,C) = 6.65 Hz; RuSC), 66.4 (s; C-1/3), 67.3 (d, ²J(P,C) = 10.3 Hz; C-1/3), 78.1 (s; CHCSH), 87.1 (s; C-2), 108.5 – 133.5 (m; Aryl-C), 199.9 (s; C=O), 202.5 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 75.7, 90.4 (AB-System, J(A,B) = 25.1 Hz).

C₄₇H₄₃NO₄P₂RuS (880.9)

Ber. C 64.08, H 4.92, S 3.64

Gef. C 63.90, H 5.01, S 3.66

Versuch 58:

[IndRu(dppe){SCH(acac)(C₆F₅)}] (**44**): 100 mg (0.10 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**15**) wurden wie in Versuch 54 beschrieben mit 25 mg (0.21 mmol) Na(acac) versetzt und eine Stunde lang in THF gerührt. Ausbeute 90 mg (0.097 mmol, 94%), rotbraunes Pulver, Schmp. 86 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.69 (s, 3H; CH₃), 1.81 (s, 3H; CH₃), 2.09 – 2.63 (m, 4H; dppe), 4.27 (bs, 1H; SCH), 4.55 (bs, 2H; H-1/3), 5.27 (bs, 1H; CHCSH), 5.30 – 5.31 (m, 1H; H-2), 6.76 – 7.96 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 24.5 (m; dppe), 27.7 (s; CH₃), 28.9 (m; dppe), 33.7 (s; CH₃), 66.8 (bs; C-1 & C-3), 76.0 (s; CHCSH), 88.3 (bs; C-2), 110.0 – 135.0 (m; Aryl-C), 200.3 (s; C=O), 200.8 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.2, 87.5 (AB-System, J(A,B) = 26.4 Hz).

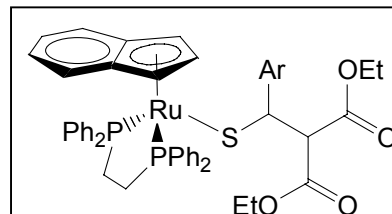
C₄₇H₃₉F₅O₂P₂RuS (925.9)

Ber. C 60.97, H 4.25, S 3.46

Gef. C 60.98, H 4.22, S 3.38

Versuch 59:

[IndRu(dppe){SCH(mde)(C₆H₅)}] (**45**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**11**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 41 mg (0.23 mmol) Na(mde) versetzt und 1.5 Stunden lang in THF gerührt.



Ausbeute 40 mg (0.045 mmol, 40%), rotbraunes Pulver, Schmp. 64 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.53 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 0.67 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 1.75 – 1.95 & 2.37 – 2.58 & 3.50 – 3.65 (m, 4H; dppe), 3.54 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, J(A,B) = 10.8 Hz, J(A,X) = J(B,X) = 7.12 Hz, 2H; CH₂), 3.71 – 3.84 (m, 3H; CH₂ & SCH), 4.12 (d, ³J(H,H) = 11.8 Hz, 1H; CHCSH), 4.16 (bs, 1H; H-1/3), 4.77 (bs, 1H; H-1/3), 5.45 – 5.47 (m, 1H; H-2), 6.67 – 8.09 (m, 29H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 13.7 (s; CH₃), 14.0 (s; CH₃), 23.7 (m; dppe), 28.8 (m; dppe), 45.6 (m; RuSC), 60.2 (s; CH₂), 60.4 (s; CH₂), 63.2 (s; CHCSH), 66.3 (bs; C-1/3), 68.1 (bd, ²J(P,C) = 11.0 Hz; C-1/3), 87.3 (d, ²J(P,C) = 2.14 Hz; C-2), 108.6 – 146.6 (m; Aryl-C), 166.7 (s; C=O), 169.0 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 77.5, 92.0 (AB-System, J(A,B) = 22.7 Hz).

C₄₉H₄₈O₄P₂RuS (896.0)

Ber. C 65.68, H 5.40, S 3.58

Gef. C 65.49, H 5.32, S 3.60

Versuch 60:

[IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-MeO-C₆H₄)}] (**46**): Eine Lösung von 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) in 10 ml THF wurden entsprechend Versuch 54 mit 40 mg (0.22 mmol) Na(mde) versetzt und 2.5 Stunden lang gerührt. Ausbeute 94 mg (0.101 mmol, 93%), rotbraunes Pulver, Schmp. 64 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.58 (t, ³J(H,H) = 7.08 Hz, 3H; CH₃), 0.67 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 1.73 – 1.95 & 2.36 – 2.60 (m, 3H; dppe), 3.29 (s, 3H; OCH₃), 3.58 (q, ³J(H,H) = 7.08 Hz, 2H; CH₂), 3.78 (d, ³J(H,H) = 11.8 Hz, 1H; SCH), 3.79 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, J(A,B) = 10.6 Hz, J(A,X) =

5. Experimenteller Teil

$J(B,X) = 7.12$ Hz, 2H; CH₂), 4.12 (d, $^3J(H,H) = 11.8$ Hz, 1H; CHCSH), 4.19 (bs, 1H; H-1/3), 4.85 (bs, 1H; H-1/3), 5.48 – 5.50 (m, 1H; H-2), 6.53 – 7.59 (m, 28H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 13.8$ (s; CH₃), 14.0 (s; CH₃), 23.8 (m; dppe), 28.8 (m; dppe), 45.2 (m; RuSC), 54.7 (s; OCH₃), 60.2 (s; CH₂), 60.3 (s; CH₂), 63.5 (s; CHCSH), 66.3 (bs; C-1/3), 68.2 (bd, $^2J(P,C) = 10.3$ Hz; C-1/3), 87.3 (d, $^2J(P,C) = 2.39$ Hz; C-2), 123.6 – 144.8 (m; Aryl-C), 166.8 (s; C=O), 169.0 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): $\delta = 77.7$, 91.9 (AB-System, $J(A,B) = 23.2$ Hz).

C₅₀H₅₀O₅P₂RuS (926.0)

Ber. C 64.85, H 5.44, S 3.46

Gef. C 64.70, H 5.32, S 3.50

Versuch 61:

[IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**47**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 40 mg (0.22 mmol) Na(mde) versetzt und 1.5 Stunden lang gerührt. Ausbeute 74 mg (0.080 mmol, 73%), rotbraunes Pulver, Schmp. 57 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): $\delta = 0.79$ (t, $^3J(H,H) = 7.08$ Hz, 3H; CH₃), 0.83 (vt, $^3J(H,H) = 7.12$ Hz, $^3J(H,H) = 7.12$ Hz, 3H; CH₃), 2.49 – 2.84 & 3.10 – 3.25 (m, 4H; dppe), 3.66 (q, $^3J(H,H) = 7.08$ Hz, 2H; CH₂), 3.77 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, $J(A,B) = 10.6$ Hz, $J(A,X) = J(B,X) = 7.12$ Hz, 2H; CH₂), 4.24 (bs, 1H; H-1/3), 4.44 (bs, 1H; H-1/3), 5.67 – 5.69 (m, 1H; H-2), 6.45 – 7.94 (m, 28H; Aryl-H). Aufgrund von Signalüberlagerungen war eine eindeutige Zuordnung der Signale der SCH und CHCSH Protonen nicht möglich.

¹³C-NMR (100.6 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): $\delta = 14.3$ (s; CH₃), 15.6 (s; CH₃), 28.7 (dd, $^1J(P,C) = 37.9$ Hz, $^2J(P,C) = 18.9$ Hz; dppe), 54.6 (m; RuSC), 60.7 (s; CH₂), 60.9 (s; CH₂), 63.9 (s; CHCSH), 66.4 (bs; C-1/3), 69.2 (m; C-1/3), 87.9 (m; C-2), 124.1 – 136.4 (m; Aryl-C), 166.8 (s; C=O), 168.4 (s; C=O). Aufgrund von Signalüberlagerungen mit dem Lösungsmittel war das zweite Methylenkohlenstoffatom von dppe nicht erkennbar.

³¹P-NMR (162.0 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): $\delta = 77.2$, 90.1 (AB-System, $J(A,B) = 24.7$ Hz).

C₄₉H₄₇ClO₄P₂RuS (930.4)

Ber. C 63.25, H 5.09, S 3.45

Gef. C 63.30, H 5.17, S 3.39

Versuch 62:

[IndRu(dppe){SCH(mde)(*p*-NO₂-C₆H₄)}] (**48**): 100 mg (0.11 mmol)
 [IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 39 mg (0.22 mmol) Na(mde) versetzt und drei Stunden lang gerührt. Ausbeute 83 mg (0.088 mmol, 81%), rotbraunes Pulver, Schmp. 55 °C (Zers.).

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.53 (vt, ³J(H,H) = 7.10 Hz, ³J(H,H) = 7.10 Hz, 3H; CH₃), 0.67 (vt, ³J(H,H) = 7.10 Hz, ³J(H,H) = 7.10 Hz, 3H; CH₃), 1.75 – 1.85 & 2.35 – 2.50 (m, 4H; dppe), 3.52 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, J(A,B) = 10.8 Hz, J(A,X) = J(B,X) = 7.10 Hz, 2H; CH₂), 3.65 – 3.80 (m, 3H; CH₂ & SCH), 3.92 (d, ³J(H,H) = 11.6 Hz, 1H; CHCSH), 4.14 (s, 1H; H-1/3), 4.54 (s, 1H; H-1/3), 5.34 – 5.36 (m, 1H; H-2), 6.59 – 8.07 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 13.7 (s; CH₃), 13.9 (s; CH₃), 23.9 (dd, ¹J(P,C) = 30.2 Hz, ²J(P,C) = 11.3 Hz; dppe), 28.6 (dd, ¹J(P,C) = 35.2 Hz, ²J(P,C) = 12.8 Hz; dppe), 44.9 (m; RuSC), 60.5 (s; CH₂), 60.6 (s; CH₂), 62.7 (s; CHCSH), 66.5 (s; C-1/3), 67.4 (d, ²J(P,C) = 10.3 Hz; C-1/3), 87.3 (s; C-2), 122.4 – 148.1 (m; Aryl-C), 166.5 (s; C=O), 168.5 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 77.6, 91.0 (AB-System, J(A,B) = 24.3 Hz).

C₄₉H₄₇NO₆P₂RuS (941.0)

Ber. C 62.54, H 5.03, N 1.49, S 3.41

Gef. C 62.30, H 5.09, N 1.50, S 3.45

Versuch 63:

[IndRu(dppe){SCH(mde)(C₆F₅)}] (**49**): 100 mg (0.10 mmol)
 [IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**15**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 38 mg (0.21 mmol) Na(mde) versetzt und 1.5 Stunden lang gerührt. Ausbeute 97 mg (0.099 mmol, 96%), rotbraunes Pulver, Schmp. 56 °C (Zers.).

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.68 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 0.79 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 1.73 – 2.00 & 2.44 – 2.66 (m, 4H; dppe), 3.67 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, J(A,B) = 10.8 Hz, J(A,X) = J(B,X) = 7.12 Hz, 2H; CH₂), 4.03 (AB-Teil eines ABX₃-Systems, J(A,B) = 10.8 Hz, J(A,X) = J(B,X) = 7.12 Hz, 2H; CH₂), 4.42 (d, ³J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; SCH), 4.57 (d, ³J(H,H) = 11.2 Hz, 1H; CHCSH), 4.65 (bs, 1H; H-1/3), 4.98 (bs, 1H; H-1/3), 5.38 – 5.40 (m, 1H; H-2), 6.77 – 7.80 (m, 24H; Aryl-H).

5. Experimenteller Teil

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 13.6 (s; CH_3), 14.0 (s; CH_3), 41.6 (s; RuSC), 60.6 (s; CH_2), 60.9 (s; CH_2), 61.1 (s; CHCSH), 66.5 (bs; C-1/3), 67.4 (m; C-1/3), 88.6 (s; C-2), 123.5 – 134.6 (m; Aryl-C), 167.2 (s; C=O), 167.2 (s; C=O). Die Signale der dppe-Methylenkohlenstoffatome konnten nicht gefunden werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 20 °C): δ = 84.7, 85.0 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.5$ Hz).

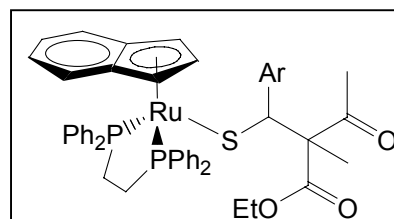
$\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{F}_5\text{O}_4\text{P}_2\text{RuS}$ (896.0)

Ber. C 59.69, H 4.40, S 3.25

Gef. C 59.78, H 4.31, S 3.19

Versuch 64:

[IndRu(dppe){SCH(maese)(C_6H_5)}] (**50**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(dppe){SCH(C_6H_5)}]PF₆ (**11**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 38 mg (0.23 mmol) Na(maese) versetzt und drei Stunden lang gerührt.



Dabei entstanden die beiden Diastereomere im

Verhältnis 68:32. Ausbeute 80 mg (0.091 mmol, 80%), rotbraunes Pulver, Schmp. 56 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 0.99 (vt, $^3J(\text{H,H}) = 7.15$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.15$ Hz, 3H; CH_3), 1.13 (s, 3H; CCH_3), 1.73 – 1.85 (m, 1H; dppe), 1.78 (s, 3H; COCH_3), 2.31 – 2.96 (m, 1H; dppe), 3.16 – 3.29 (m, 1H; dppe), 3.74 – 3.86 (m, 2H; OCH_2), 3.78 (s, 1H; SCH), 4.09 – 4.11 (m, 1H; H-1/3), 4.20 – 4.22 (m, 1H; H-1/3), 5.50 – 5.52 (m, 1H; H-2), 6.65 – 8.11 (m, 29H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 14.3 (s; OCH_2CH_3), 16.3 (s; CCH_3), 25.9 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 32.9$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 11.4$ Hz; dppe), 27.5 (s; COCH_3), 27.8 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 34.9$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz; dppe), 50.7 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 6.45$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 1.46$ Hz; RuSC), 60.7 (s; OCH_2), 66.1 (s; C-1/3), 67.6 (s; CCH_3), 68.9 (m; C-1/3), 88.3 (s; C-2), 123.6 – 159.3 (m; Aryl-C), 171.3 (s; COOEt), 204.5 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 81.1, 88.9 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 28.3$ Hz).

Diastereomer 2:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 0.88 (vt, $^3J(\text{H,H}) = 7.10$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.10$ Hz, 3H; CH_3), 1.19 (s, 3H; CCH_3), 1.71 (s, 3H; COCH_3), 1.73 – 1.85 (m, 1H; dppe), 2.31 – 2.96 (m, 1H; dppe), 3.16 – 3.29 (m, 1H; dppe), 3.72 (bs, 1H; SCH), 3.74 – 3.86 (m, 2H; OCH_2), 4.09 – 4.11 (m, 1H; H-1/3), 4.78 – 4.80 (m, 1H; H-1/3), 5.68 – 5.70 (m, 1H; H-2), 6.65 – 8.11 (m, 29H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 14.3 (s; OCH_2CH_3), 14.6 (s; CCH_3), 25.9 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 32.9$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 11.4$ Hz; dppe), 27.8 (dd, $^1J(\text{P,C}) = 34.9$ Hz, $^2J(\text{P,C}) = 12.4$ Hz; dppe), 28.6 (s; COCH_3), 51.8 (dd, $^3J(\text{P,C}) = 7.22$ Hz, $^3J(\text{P,C}) = 2.18$ Hz; RuSC), 61.0 (s; OCH_2), 65.7 (s; C-1/3), 69.2 (m; C-1/3), 69.5 (s; CCH_3), 88.1 (s; C-2), 123.6 – 159.3 (m; Aryl-C), 172.1 (s; COOEt), 203.9 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (202.5 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 79.6, 90.3 (AB-System, $J(\text{A,B}) = 24.6$ Hz).

$\text{C}_{49}\text{H}_{48}\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (880.0)

Ber. C 66.88, H 5.50, S 3.64

Gef. C 66.73, H 5.53, S 3.70

Versuch 65:

[IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-MeO- C_6H_4)}] (**51**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO- C_6H_4)}]PF₆ (**12**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 37 mg (0.22 mmol) Na(maese) versetzt und drei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 62:38. Ausbeute 76 mg (0.084 mmol, 76%), rotbraunes Pulver, Schmp. 68 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

$^1\text{H-NMR}$ (500.1 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 0.75 (vt, $^3J(\text{H,H}) = 7.00$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.00$ Hz, 3H; CH_3), 1.68 (s, 3H; CCH_3), 1.70 – 1.94 (m, 1H; dppe), 1.97 (s, 3H; O=CCH_3), 2.24 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.85 – 2.98 (m, 1H; dppe), 3.38 (s, 3H; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 3.67 – 3.88 (m, 2H; OCH_2), 4.12 (s, 1H; SCH), 4.27 (bs, 1H; H-1/3), 4.56 (bs, 1H; H-1/3), 5.38 – 5.40 (m, 1H; H-2), 6.56 – 7.89 (m, 28H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (125.8 MHz, D_6 -Aceton, 20 °C): δ = 14.0 (s; OCH_2CH_3), 16.4 (s; CCH_3), 24.9 (m; dppe), 27.7 (m; dppe), 29.4 (s; COCH_3), 49.6 (m; RuSC), 54.7 (s; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$), 60.2 (s; OCH_2), 66.2 (s; C-1/3), 67.1 (s; CCH_3), 68.3 (d, $^2J(\text{P,C}) = 8.64$

Hz; C-1/3), 87.6 (s; C-2), 122.7 – 146.4 (m; Aryl-C), 171.1 (s; COOEt), 204.7 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 80.9, 90.1 (AB-System, $J(A,B) = 25.7$ Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 0.85 (vt, $^3J(H,H) = 7.10$ Hz, $^3J(H,H) = 7.10$ Hz, 3H; CH₃), 1.70 – 1.94 (m, 1H; dppe), 1.73 (s, 3H; CCH₃), 1.85 (s, 3H; COCH₃), 2.24 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.85 – 2.98 (m, 1H; dppe), 3.36 (s, 3H; C₆H₄OCH₃), 3.67 – 3.88 (m, 2H; OCH₂), 4.00 (s, 1H; SCH), 4.20 (bs, 1H; H-1/3), 4.59 (bs, 1H; H-1/3), 5.49 – 5.51 (m, 1H; H-2), 6.56 – 7.89 (m, 28H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

¹³C-NMR (125.8 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 13.9 (s; OCH₂CH₃), 15.3 (s; CCH₃), 24.9 (m; dppe), 27.5 (s; COCH₃), 27.7 (m; dppe), 50.8 (m; RuSC), 54.9 (s; C₆H₄OCH₃), 60.9 (s; OCH₂), 66.0 (s; C-1/3), 68.8 (d, $^2J(P,C) = 9.13$ Hz; C-1/3), 69.1 (s; CCH₃), 87.8 (s; C-2), 122.7 – 146.4 (m; Aryl-C), 170.3 (s; COOEt), 203.3 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 80.9, 91.2 (AB-System, $J(A,B) = 24.2$ Hz).

C₅₀H₅₀O₄P₂RuS (910.0)

Ber. C 65.99, H 5.54, S 3.52

Gef. C 65.87, H 5.49, S 3.50

Versuch 66:

[IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**52**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 36 mg (0.22 mmol) Na(maese) versetzt und drei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 53:47. Ausbeute 90 mg (0.098 mmol, 90%), rotbraunes Pulver, Schmp. 96 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 0.72 (vt, $^3J(H,H) = 7.10$ Hz, $^3J(H,H) = 7.10$ Hz, 3H; CH₃), 1.56 (s, 3H; CCH₃), 1.61 – 1.89 (m, 1H; dppe), 1.88 (s, 3H; COCH₃), 2.20 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.76 – 2.88 (m, 1H; dppe), 3.26 – 3.31 (m, 1H;

dppe), 3.61 – 3.80 (m, 2H; OCH₂), 4.07 (s, 1H; SCH), 4.25 (bs, 1H; H-1/3), 4.44 (bs, 1H; H-1/3), 5.31 – 5.33 (m, 1H; H-2), 6.73 – 7.81 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 12.7 (s; OCH₂CH₃), 16.1 (s; CCH₃), 24.9 (m; dppe), 28.1 (m; dppe), 29.3 (s; COCH₃), 49.2 (dd, ³J(P,C) = 4.72 Hz, ³J(P,C) = 2.24 Hz; RuSC), 60.4 (s; OCH₂), 66.2 (s; C-1/3), 66.5 (s; CCH₃), 67.8 (d, ²J(P,C) = 8.83 Hz; C-1/3), 87.6 (s; C-2), 121.8 – 144.1 (m; Aryl-C), 170.9 (s; COOEt), 204.6 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 80.7, 88.5 (AB-System, J(A,B) = 27.1 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 0.71 (vt, ³J(H,H) = 7.10 Hz, ³J(H,H) = 7.10 Hz, 3H; CH₃), 1.58 (s, 3H; CCH₃), 1.61 – 1.89 (m, 1H; dppe), 1.75 (s, 3H; COCH₃), 2.20 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.76 – 2.88 (m, 1H; dppe), 3.26 – 3.31 (m, 1H; dppe), 3.61 – 3.80 (m, 2H; OCH₂), 3.94 (s, 1H; SCH), 4.18 (bs, 1H; H-1/3), 4.44 (bs, 1H; H-1/3), 5.39 – 5.41 (m, 1H; H-2), 6.73 – 7.81 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 14.2 (s; OCH₂CH₃), 15.4 (s; CCH₃), 24.9 (m; dppe), 27.5 (s; COCH₃), 28.1 (m; dppe), 50.3 (d, ³J(P,C) = 5.08 Hz; RuSC), 60.3 (s; OCH₂), 66.3 (s; C-1/3), 68.2 (d, ²J(P,C) = 9.77 Hz; C-1/3), 68.7 (s; CCH₃), 87.8 (s; C-2), 121.8 – 144.1 (m; Aryl-C), 171.8 (s; COOEt), 203.1 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, D₆-Aceton, 20 °C): δ = 79.6, 90.0 (AB-System, J(A,B) = 24.7 Hz).

C₄₉H₄₇ClO₃P₂RuS (914.4)

Ber. C 64.36, H 5.18, S 3.51

Gef. C 64.28, H 5.27, S 3.55

Versuch 67:

[IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-NO₂-C₆H₄)}] (**53**): 100 mg (0.11 mmol)
 [IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 36 mg (0.22 mmol) Na(maese) versetzt und drei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 58:42. Ausbeute 83 mg (0.090 mmol, 83%), rotbraunes Pulver, Schmp. 52 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.85 (vt, ³J(H,H) = 7.10 Hz, ³J(H,H) = 7.10 Hz, 3H; CH₃), 1.50 (s, 3H; CCH₃), 1.62 – 1.95 (m, 1H; dppe), 1.78 (s, 3H; COCH₃), 2.19 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.65 – 2.81 (m, 1H; dppe), 3.10 – 3.22 (m, 1H; dppe), 3.56 – 3.90 (m, 2H; OCH₂), 4.13 (s, 1H; SCH), 4.23 (bs, 1H; H-1/3), 4.30 (bs, 1H; H-1/3), 5.26 – 5.28 (m, 1H; H-2), 6.68 – 7.97 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 13.9 (s; OCH₂CH₃), 16.1 (s; CCH₃), 25.0 (m; dppe), 27.4 (m; dppe), 27.9 (s; COCH₃), 49.4 (m; RuSC), 60.9 (s; OCH₂), 66.2 (s; C-1/3), 67.4 (m; C-1/3), 69.0 (s; CCH₃), 87.5 (s; C-2), 120.6 – 146.6 (m; Aryl-C), 170.3 (s; COOEt), 201.9 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 80.5, 90.1 (AB-System, J(A,B) = 23.6 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.72 (vt, ³J(H,H) = 7.10 Hz, ³J(H,H) = 7.10 Hz, 3H; CH₃), 1.49 (s, 3H; CCH₃), 1.62 – 1.95 (m, 1H; dppe), 1.72 (s, 3H; COCH₃), 2.19 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.65 – 2.81 (m, 1H; dppe), 3.10 – 3.22 (m, 1H; dppe), 3.56 – 3.90 (m, 2H; OCH₂), 3.99 (s, 1H; SCH), 4.16 (bs, 1H; H-1/3), 4.26 (bs, 1H; H-1/3), 5.32 – 5.34 (m, 1H; H-2), 6.68 – 7.97 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 13.9 (s; OCH₂CH₃), 15.6 (s; CCH₃), 25.0 (m; dppe), 27.4 (m; dppe), 29.3 (s; COCH₃), 50.2 (m; RuSC), 60.5 (s; OCH₂), 66.3 (s; C-1/3), 67.5 (m; C-1/3), 68.6 (s; CCH₃), 87.6 (s; C-2), 120.6 – 146.6 (m; Aryl-C), 170.7 (s; COOEt), 204.5 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 80.2, 89.2 (AB-System, J(A,B) = 24.9 Hz).

C₄₉H₄₇NO₅P₂RuS (925.0)

Ber. C 63.63, H 5.12, N 1.51, S 3.47

Gef. C 63.60, H 5.17, N 1.49, S 3.50

Versuch 68:

[IndRu(dppe){SCH(maese)(C₆F₅)}] (**54**): 100 mg (0.10 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**15**) wurden analog zu Versuch 54 mit 34 mg (0.21 mmol) Na(maese) versetzt und 1.5 Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 56:44. Ausbeute 91 mg (0.094 mmol, 91%), rotbraunes Pulver, Schmp. 124 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 0.85$ (vt, $^3J(\text{H,H}) = 7.12$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.12$ Hz, 3H; CH_3), 1.71 – 1.89 (m, 1H; dppe), 1.78 (s, 3H; COCH_3), 2.12 (d, $^6J(\text{P,H}) = 1.92$ Hz, 3H; CCH_3), 2.21 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.60 – 2.76 (m, 1H; dppe), 3.73 – 3.90 (m, 2H; OCH_2), 4.39 (bs, 1H; SCH), 4.77 (bs, 1H; H-1/3), 4.95 (bs, 1H; H-1/3), 5.23 – 5.25 (m, 1H; H-2), 6.79 – 7.71 (m, 24H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 13.9$ (s; OCH_2CH_3), 25.3 (m; dppe), 27.0 (m; dppe), 27.9 (s; COCH_3), 29.4 (s; CCH_3), 43.9 (m; RuSC), 60.9 (s; OCH_2), 66.4 (s; C-1/3), 67.5 (m; C-1/3), 66.7 (s; CCH_3), 89.1 (s; C-2), 122.7 – 143.5 (m; Aryl-C), 171.3 (s; COOEt), 201.9 (s; C=O).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 82.3, 86.4$ (AB-System, $J(\text{A,B}) = 27.6$ Hz).

Diastereomer 2:

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 0.81$ (vt, $^3J(\text{H,H}) = 7.12$ Hz, $^3J(\text{H,H}) = 7.12$ Hz, 3H; CH_3), 1.43 (s, 3H; COCH_3), 1.62 (d, $^6J(\text{P,H}) = 4.00$ Hz, 3H; CCH_3), 1.71 – 1.89 (m, 1H; dppe), 2.21 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.60 – 2.76 (m, 1H; dppe), 3.73 – 3.90 (m, 2H; OCH_2), 4.80 – 4.82 (m, 2H; SCH & H-1/3), 4.97 (bs, 1H; H-1/3), 5.35 – 5.37 (m, 1H; H-2), 6.79 – 7.71 (m, 24H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 13.7$ (s; OCH_2CH_3), 18.7 (s; CCH_3), 21.4 (s; COCH_3), 25.3 (m; dppe), 27.0 (m; dppe), 41.9 (m; RuSC), 60.8 (s; OCH_2), 66.1 (s; C-1/3), 68.3 (m; C-1/3), 88.9 (s; C-2), 122.7 – 143.5 (m; Aryl-C), 170.3 (s; O=COEt), 204.1 (s; C=O). Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom dieses Diastereomers konnte nicht gefunden werden.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6 , 20 °C): $\delta = 84.0, 85.7$ (AB-System, $J(\text{A,B}) = 26.6$ Hz).

$\text{C}_{49}\text{H}_{43}\text{F}_5\text{O}_3\text{P}_2\text{RuS}$ (969.9)

Ber. C 60.68, H 4.47, S 3.31

Gef. C 60.80, H 4.39, S 3.29

Versuch 69:

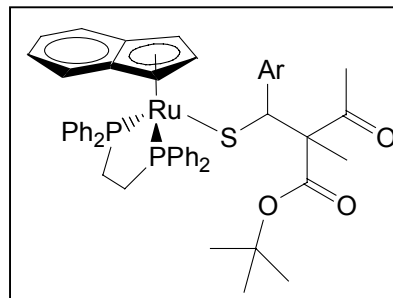
$[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{maest})(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$ (**55**): 100 mg (0.11 mmol)
 $[\text{IndRu}(\text{dppe})\{\text{SCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]\text{PF}_6$ (**11**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 44 mg (0.23 mmol) $\text{Na}(\text{maest})$ versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden

5. Experimenteller Teil

die beiden Diastereomere im Verhältnis 83:17. Ausbeute 30 mg (0.033 mmol, 29%), rotbraunes Pulver, Schmp. 74 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.70 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.87 (m, 1H; dppe), 1.85 (s, 3H; COCH₃), 2.34 – 2.62 (m, 1H; dppe), 3.40 – 3.55 (m, 1H; dppe), 3.97 (s, 1H; SCH), 4.08 (bs, 1H; H-1/3), 4.36 (bs, 1H; H-1/3), 5.50 – 5.52 (m, 1H; H-2), 6.73 – 7.95 (m, 29H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.



¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.9 (s; CCH₃), 24.5 (m; dppe), 27.5 (s; COCH₃), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 28.8 (m; dppe), 51.0 (m; RuSC), 65.5 (s; C-1/3), 68.8 (d, ²J(P,C) = 10.3 Hz; C-1/3), 69.3 (s; CCH₃), 79.8 (s; C(CH₃)₃), 87.7 (s; C-2), 122.5 – 145.6 (m; Aryl-C), 171.3 (s; COOR), 203.3 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.7, 90.7 (AB-System, J(A,B) = 24.4 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.59 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.87 (m, 1H; dppe), 1.82 (s, 3H; COCH₃), 2.34 – 2.62 (m, 1H; dppe), 3.40 – 3.55 (m, 1H; dppe), 4.03 (s, 1H; SCH), 4.21 (bs, 1H; H-1/3), 4.41 (bs, 1H; H-1/3), 5.36 – 5.38 (m, 1H; H-2), 6.73 – 7.95 (m, 29H; Aryl-H). Das Signal des vierten dppe-Methylenprotons konnte nicht eindeutig zugewiesen werden.

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 17.8 (s; CCH₃), 24.5 (m; dppe), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 27.9 (s; COCH₃), 28.8 (m; dppe), 50.3 (m; RuSC), 66.1 (s; C-1/3), 69.1 (m; C-1/3), 67.8 (s; CCH₃), 79.9 (s; C(CH₃)₃), 122.5 – 145.6 (m; Aryl-C), 169.7 (s; COOR), 202.1 (s; C=O). Das Signal für C-2 dieses Diastereomers konnte nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.1, 90.0 (AB-System, J(A,B) = 25.6 Hz).

C₅₁H₅₂O₃P₂RuS (908.0)

Ber. C 67.46, H 5.77, S 3.53

Gef. C 67.30, H 5.81, S 3.60

Versuch 70:

[IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-MeO-C₆H₄)}] (**56**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 43

mg (0.22 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 56:44. Ausbeute 40 mg (0.043 mmol, 39%), rotbraunes Pulver, Schmp. 57 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.16 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.60 (s, 3H; CCH₃), 1.74 – 1.88 (m, 1H; dppe), 1.82 (s, 3H; COCH₃), 2.29 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.93 – 3.05 (m, 1H; dppe), 3.38 (s, 3H; OCH₃), 3.40 – 3.55 (m, 1H; dppe), 4.05 (s, 1H; SCH), 4.26 (bs, 1H; H-1/3), 4.53 (bs, 1H; H-1/3), 5.37 – 5.39 (m, 1H; H-2), 6.81 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 17.7 (s; CCH₃), 27.6 (s; COCH₃), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 49.8 (m; RuSC), 54.7 (s; OCH₃), 66.3 (s; C-1/3), 67.8 (s; CCH₃), 68.8 (d, ²J(P,C) = 9.75 Hz; C-1/3), 79.8 (s; C(CH₃)₃), 87.7 (s; C-2), 123.3 – 146.9 (m; Aryl-C), 171.4 (s; COOR), 203.5 (s; C=O). Die Signale für die dppe-Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.6, 89.6 (AB-System, J(A,B) = 25.9 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.17 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.72 (s, 3H; CCH₃), 1.74 – 1.88 (m, 1H; dppe), 1.89 (s, 3H; COCH₃), 2.29 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.93 – 3.05 (m, 1H; dppe), 3.36 (s, 3H; OCH₃), 3.40 – 3.55 (m, 1H; dppe), 3.96 (s, 1H; SCH), 4.11 (bs, 1H; H-1/3), 4.53 (bs, 1H; H-1/3), 5.52 – 5.54 (m, 1H; H-2), 6.81 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 15.9 (s; CCH₃), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 27.9 (s; COCH₃), 50.6 (m; RuSC), 54.7 (s; OCH₃), 65.6 (s; C-1/3), 68.3 (d, ²J(P,C) = 8.09 Hz; C-1/3), 69.5 (s; CCH₃), 79.7 (s; C(CH₃)₃), 87.8 (d, ²J(P,C) = 2.15 Hz; C-2), 123.3 – 146.9 (m; Aryl-C), 169.7 (s; COOR), 202.1 (s; C=O). Die Signale für die dppe-Kohlenstoffatome konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.9, 90.6 (AB-System, J(A,B) = 23.8 Hz).

C₅₂H₅₄O₄P₂RuS (938.1)

Ber. C 66.58, H 5.80, S 3.42

Gef. C 66.45, H 5.77, S 3.35

Versuch 71:

[IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**57**): 100 mg (0.11 mmol)
[IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 42 mg (0.22 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 81:19. Ausbeute 80 mg (0.085 mmol, 78%), rotbraunes Pulver, Schmp. 68 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.13 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.57 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.85 (m, 1H; dppe), 1.80 (s, 3H; COCH₃), 2.30 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.80 – 2.95 (m, 1H; dppe), 3.29 – 3.41 (m, 1H; dppe), 3.89 (s, 1H; SCH), 4.07 (bs, 1H; H-1/3), 4.37 (bs, 1H; H-1/3), 5.43 – 5.45 (m, 1H; H-2), 6.70 – 7.82 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 16.1 (s; CCH₃), 24.5 (dd, ¹J(P,C) = 30.2 Hz, ²J(P,C) = 11.7 Hz; dppe), 27.6 (s; COCH₃), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 28.5 (dd, ¹J(P,C) = 35.1 Hz, ²J(P,C) = 12.9 Hz; dppe), 50.2 (d, ³J(P,C) = 5.07 Hz; RuSC), 65.7 (s; C-1/3), 68.3 (d, ²J(P,C) = 9.93 Hz; C-1/3), 69.1 (s; CCH₃), 80.0 (s; C(CH₃)₃), 87.7 (s; C-2), 123.8 – 145.2 (m; Aryl-C), 169.7 (s; COOR), 202.1 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.8, 90.1 (AB-System, J(A,B) = 23.8 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.15 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.51 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.85 (m, 1H; dppe), 1.82 (s, 3H; COCH₃), 2.30 – 2.60 (m, 1H; dppe), 2.80 – 2.95 (m, 1H; dppe), 3.29 – 3.41 (m, 1H; dppe), 4.02 (s, 1H; SCH), 4.25 (bs, 1H; H-1/3), 4.42 (bs, 1H; H-1/3), 5.30 – 5.32 (m, 1H; H-2), 6.70 – 7.82 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 17.1 (s; CCH₃), 24.5 (dd, ¹J(P,C) = 30.2 Hz, ²J(P,C) = 11.7 Hz; dppe), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 27.9 (s; COCH₃), 28.5 (dd, ¹J(P,C) = 35.1 Hz, ²J(P,C) = 12.9 Hz; dppe), 49.9 (m; RuSC), 66.4 (s; C-1/3), 67.3 (s; CCH₃), 67.8 (d, ²J(P,C) = 7.95 Hz; C-1/3), 80.0 (s; C(CH₃)₃), 87.7 (s; C-2), 123.8 – 145.2 (m; Aryl-C), 170.5 (s; COOR), 204.6 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.5, 89.1 (AB-System, J(A,B) = 25.1 Hz).

C₅₁H₅₁ClO₃P₂RuS (942.5)

Ber. C 64.99, H 5.45, S 3.40

Gef. C 64.80, H 5.52, S 3.39

Versuch 72:

[IndRu(dppe){SCH(maest)(*p*-NO₂-C₆H₄)}] (**58**): 100 mg (0.11 mmol)
 [IndRu(dppe){SCH(*p*-NO₂-C₆H₄)}]PF₆ (**14**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 42 mg (0.22 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 75:25. Ausbeute 50 mg (0.052 mmol, 49%), rotbraunes Pulver, Schmp. 44 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.12 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.49 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.88 (m, 1H; dppe), 1.82 (s, 3H; COCH₃), 2.25 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.70 – 2.85 (m, 1H; dppe), 3.20 – 3.30 (m, 1H; dppe), 3.95 (s, 1H; SCH), 4.02 (bs, 1H; H-1/3), 4.15 (bs, 1H; H-1/3), 5.35 – 5.37 (m, 1H; H-2), 6.67 – 8.01 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 16.3 (s; CCH₃), 24.5 (m; dppe), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 27.9 (s; COCH₃), 28.9 (m; dppe), 50.0 (m; RuSC), 65.8 (s; C-1/3), 67.8 (d, ²J(P,C) = 10.5 Hz; C-1/3), 68.9 (s; CCH₃), 80.9 (s; C(CH₃)₃), 87.5 (s; C-2), 121.8 – 153.0 (m; Aryl-C), 170.8 (s; COOR), 203.0 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.5, 89.6 (AB-System, J(A,B) = 24.3 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.12 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.46 (s, 3H; CCH₃), 1.75 – 1.88 (m, 1H; dppe), 1.77 (s, 3H; COCH₃), 2.25 – 2.55 (m, 1H; dppe), 2.70 – 2.85 (m, 1H; dppe), 3.20 – 3.30 (m, 1H; dppe), 4.08 (s, 1H; SCH), 4.24 (bs, 1H; H-1/3), 4.30 (bs, 1H; H-1/3), 5.25 – 5.27 (m, 1H; H-2), 6.67 – 8.01 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 24.5 (m; dppe), 27.5 (s; COCH₃), 27.7 (s; C(CH₃)₃), 28.9 (m; dppe), 121.8 – 153.0 (m; Aryl-C), 170.3 (s; COOR), 204.5 (s; C=O). Die übrigen Signale dieses Diastereomers konnten nicht detektiert werden.

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.0, 88.8 (AB-System, J(A,B) = 26.1 Hz).

C₅₁H₅₁NO₅P₂RuS (953.0)

Ber. C 64.27, H 5.39, N 1.47, S 3.36

Gef. C 64.01, H 5.42, N 1.44, S 3.40

Versuch 73:

[IndRu(dppe){SCH(maest)(C₆F₅)}] (**59**): 100 mg (0.10 mmol)
 [IndRu(dppe){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**15**) wurden analog zu Versuch 54 mit 40 mg (0.21 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die

5. Experimenteller Teil

beiden Diastereomere im Verhältnis 89:11. Ausbeute 63 mg (0.063 mmol, 61%), rotbraunes Pulver, Schmp. 38 °C (Zers.). Für beide Diastereomere konnten nur wenige NMR-Signale eindeutig zugeordnet werden.

Diastereomer 1:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.30 (s, 9H; C(CH₃)₃), 1.35 (s, 3H; CCH₃), 1.71 – 1.89 (m, 1H; dppe), 1.82 (s, 3H; COCH₃), 2.21 – 2.57 (m, 1H; dppe), 4.26 (s, 1H; SCH), 4.79 (bs, 1H; H-1/3), 4.90 (bs, 1H; H-1/3), 5.23 – 5.25 (m, 1H; H-2), 6.81 – 7.80 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 22.2 (s; CCH₃), 25.5 (m; dppe), 27.8 (s; C(CH₃)₃), 27.9 (s; COCH₃), 29.5 (m; dppe), 43.8 (m; RuSC), 66.1 (s; C-1/3), 67.5 (m; C-1/3), 66.4 (s; CCH₃), 80.3 (s; C(CH₃)₃), 89.1 (s; C-2), 122.2 – 142.5 (m; Aryl-C), 171.7 (s; COOR), 206.4 (s; C=O).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 82.3, 86.3 (AB-System, *J*(A,B) = 27.3 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.71 – 1.89 (m, 1H; dppe), 2.21 – 2.57 (m, 1H; dppe), 4.18 (s, 1H; SCH), 4.88 (bs, 1H; H-1/3), 4.92 (bs, 1H; H-1/3), 5.37 – 5.39 (m, 1H; H-2), 6.81 – 7.80 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 25.5 (m; dppe), 27.6 (s; C(CH₃)₃), 28.1 (s; COCH₃), 29.5 (m; dppe), 122.2 – 142.5 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 84.9 (AB-System, teilweise verdeckt, *J*(A,B) = 20.1 Hz).

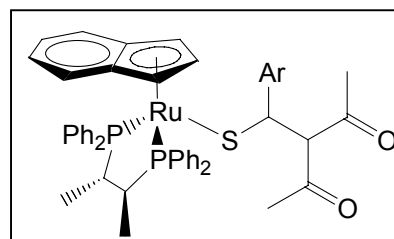
C₅₁H₄₇F₅O₃P₂RuS (998.0)

Ber. C 61.38, H 4.75, S 3.21

Gef. C 61.45, H 4.63, S 3.19

Versuch 74:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(acac)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**60**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) wurden analog zu Versuch 54 mit 26 mg (0.21 mmol) Na(acac) versetzt und zwei Stunden lang in THF gerührt. Dabei entstanden die beiden



Diastereomere im Verhältnis 87:13. Ausbeute 80 mg (0.089 mmol, 84%), rotbraunes Pulver, Schmp. 95 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 1.00 – 1.06 (m, 3H; PCHCH₃), 1.30 (dd, ³J(P,H) = 11.9 Hz, ³J(H,H) = 6.84 Hz, 3H; PCHCH₃), 1.63 (s, 3H; CH₃), 2.00 (s, 3H; CH₃), 3.09 – 3.21 (m, 1H; PCH), 3.58 – 3.68 (m, 1H; PCH), 3.83 (d, ³J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; SCH), 4.11 (bs, 1H; H-1/3), 4.39 (d, ³J(H,H) = 12.0 Hz, 1H; CHCSH), 4.66 (bs, 1H; H-1/3), 4.80 – 4.83 (m, 1H; H-2), 6.72 – 7.91 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 16.9 (dd, ²J(P,C) = 12.0 Hz, ³J(P,C) = 4.89 Hz; PCHCH₃), 18.8 (dm, ²J(P,C) = 13.6 Hz; PCHCH₃), 27.7 (s; CH₃), 34.0 (s; CH₃), 41.0 (m; PCH), 63.3 (m; SCH), 66.9 (m; PCH & C-1/3), 69.3 (m; C-1/3), 79.1 (s; CHCSH), 90.3 (s; C-2), 122.9 – 145.1 (m; Aryl-C), 200.4 (s; C=O), 202.9 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.6, 93.1 (AB-System, J(A,B) = 29.2 Hz).

Diastereomer 2:

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 82.9, 87.5 (AB-System, J(A,B) = 43.2 Hz).

C₄₉H₄₇ClO₂P₂RuS (898.4)

Ber. C 65.51, H 5.27, S 3.57

Gef. C 65.34, H 5.32, S 3.66

Versuch 75:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(acac)(C₆F₅)}] (**61**): 100 mg (0.10 mmol)
[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**18**) wurden analog zu Versuch 54 mit 24 mg (0.20 mmol) Na(acac) versetzt und zwei Stunden lang in THF gerührt. Dabei entstanden die beiden Diastereomere im Verhältnis 73:27. Ausbeute 80 mg (0.083 mmol, 83%), rotbraunes Pulver, Schmp. 88 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.79 (dd, ³J(P,H) = 12.2 Hz, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 3H; PCHCH₃), 0.81 (dd, ³J(P,H) = 11.7 Hz, ³J(H,H) = 6.84 Hz, 3H; PCHCH₃), 1.75 (s, 3H; CH₃), 1.91 (s, 3H; CH₃), 2.04 – 2.13 (m, 1H; PCH), 2.66 – 2.74 (m, 1H; PCH), 3.84 (bs, 1H; H-1/3), 4.57 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; SCH), 4.58 – 4.60 (m, 1H; H-2), 4.72 (d, ³J(H,H) = 11.9 Hz, 1H; CHCSH), 4.89 (bs, 1H; H-1/3), 6.68 – 8.14 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 16.6 (dd, ²J(P,C) = 13.6 Hz, ³J(P,C) = 4.85 Hz; PCHCH₃), 18.4 (dm, ²J(P,C) = 13.3 Hz; PCHCH₃), 27.8 (s; CH₃), 34.3 (s; CH₃),

5. Experimenteller Teil

36.3 (m; SCH), 64.2 (m; C-1/3), 69.1 (m; C-1/3), 75.4 (m; CHCSH), 92.6 (m; C-2), 121.7 – 146.3 (m; Aryl-C), 200.5 (s; C=O), 201.3 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.8, 91.0 (AB-System, J(A,B) = 34.5 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.68 (dd, ³J(P,H) = 11.5 Hz, ³J(H,H) = 6.60 Hz, 3H; PCHCH₃), 1.58 (s, 3H; CH₃), 2.32 (s, 3H; CH₃), 4.11 (bs, 1H; H-1/3), 4.14 – 4.16 (m, 1H; H-2), 4.76 (d, ³J(H,H) = 11.6 Hz, 1H; SCH), 4.95 (d, ³J(H,H) = 11.6 Hz, 1H; CHCSH), 5.87 (bs, 1H; H-1/3), 6.68 – 8.14 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 27.3 (s; CH₃), 28.1 (s; CH₃), 121.7 – 146.3 (m; Aryl-C), 200.0 (s; C=O), 203.0 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.2, 85.8 (AB-System, J(A,B) = 49.9 Hz).

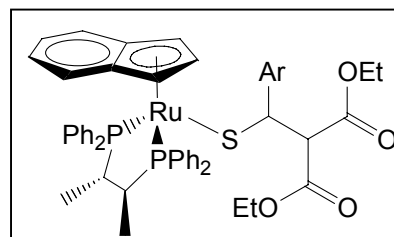
C₄₉H₄₃F₅O₂P₂RuS (953.9)

Ber. C 61.69, H 4.54, S 3.36

Gef. C 61.51, H 4.34, S 3.16

Versuch 76:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(mde)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**62**): 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) wurden entsprechend Versuch 54 mit 39 mg (0.21 mmol) Na(mde) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die beiden



Diastereomere im Verhältnis 80:20. Ausbeute 76 mg (0.079 mmol, 75%), rotbraunes Pulver, Schmp. 52 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 0.54 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 0.78 (vt, ³J(H,H) = 7.12 Hz, ³J(H,H) = 7.12 Hz, 3H; CH₃), 1.22 (dd, ³J(P,H) = 12.2 Hz, ³J(H,H) = 6.64 Hz, 3H; PCHCH₃), 1.40 (dd, ³J(P,H) = 11.8 Hz, ³J(H,H) = 6.44 Hz, 3H; PCHCH₃), 2.11 – 2.26 (m, 1H; PCH), 3.45 – 3.60 (m, 2H; CH₂), 3.61 – 3.75 (m, 1H; PCH), 3.90 – 4.05 (m, 3H; SCH & CH₂), 4.07 (bs, 1H; H-1/3), 4.15 (d, ³J(H,H) = 11.8 Hz, 1H; CHCSH), 4.69 (bs, 1H; H-1/3), 4.95 – 4.97 (m, 1H; H-2), 6.58 – 8.02 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 13.7 (s; CH₃), 14.0 (s; CH₃), 16.9 (dd, ²J(P,C) = 12.2 Hz, ³J(P,C) = 5.26 Hz; PCHCH₃), 19.1 (dm, ²J(P,C) = 14.8 Hz;

PCHCH₃), 38.5 (m; PCH), 41.3 (m; PCH), 44.0 (m; RuSC), 60.4 (s; CH₂), 60.5 (s; CH₂), 63.2 (s; CHCSH), 67.0 (s; C-1/3), 69.0 (s; C-1/3), 89.7 (s; C-2), 126.4 – 145.3 (m; Aryl-C), 166.7 (s; C=O), 168.6 (s; C=O).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.4, 94.0 (AB-System, J(A,B) = 27.4 Hz).

Diastereomer 2:

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 84.2, 89.2 (AB-System, J(A,B) = 39.4 Hz).

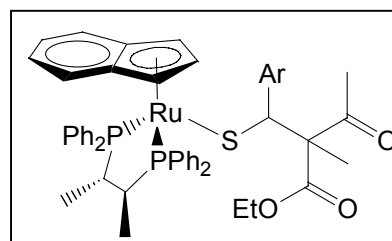
C₅₁H₅₁ClO₄P₂RuS (958.5)

Eine zufriedenstellende C,H-Analyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 77:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maese)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**63**):

100 mg (0.11 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) wurden analog zu Versuch 54 mit 35 mg (0.21 mmol) Na(maese) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die vier Diastereomere



im Verhältnis 54:29:17:0. Ausbeute 71 mg (0.075 mmol, 71%), rotbraunes Pulver, Schmp. 77 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.40 (bs, 1H; H-1/3), 4.66 (bs, 1H; H-1/3), 4.81 (s, 1H; SCH), 4.91 – 4.93 (m, 1H; H-2), 6.31 – 7.92 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 51.7 (m; RuSC), 70.2 (s; C-1/3), 88.8 (s; C-2), 122.6 – 146.6 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 85.9, 86.7 (AB-System, J(A,B) = 43.2 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.10 (bs, 1H; H-1/3), 4.20 – 4.22 (m, 1H; H-2), 4.24 (s, 1H; SCH), 4.69 (bs, 1H; H-1/3), 6.31 – 7.92 (m, 28H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 63.3 (m; RuSC), 65.9 (s; C-1/3), 68.8 (s; C-1/3), 95.6 (s; C-2), 122.6 – 146.6 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.2, 91.4 (AB-System, J(A,B) = 36.6 Hz).

Diastereomer 3:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.38 (bs, 1H; H-1/3), 4.64 (bs, 1H; H-1/3), 4.86 – 4.88 (m, 1H; H-2), 6.31 – 7.92 (m, 28H; Aryl-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 84.1, 92.2 (AB-System, J(A,B) = 33.2 Hz).

C₅₁H₅₁ClO₃P₂RuS (942.5)

Eine zufriedenstellende C,H-Analyse konnte nicht erhalten werden.

Versuch 78:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maese)(C₆F₅)}] (**64**): 100 mg (0.10 mmol)
[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**18**) wurden analog zu Versuch 54 mit 33 mg (0.20 mmol) Na(maese) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die vier Diastereomere im Verhältnis 36:32:19:13. Ausbeute 84 mg (0.084 mmol, 84%), rotbraunes Pulver, Schmp. 93 °C (Zers.).

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.12 (bs, 1H; H-1/3), 4.85 (s, 1H; SCH), 4.94 – 4.96 (m, 1H; H-2), 5.09 (bs, 1H; H-1/3), 6.45 – 7.98 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 42.1 (m; RuSC), 65.1 (s; C-1/3), 68.8 (s; C-1/3), 91.2 (s; C-2), 122.5 – 147.8 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.8, 94.2 (AB-System, J(A,B) = 32.7 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.34 (bs, 1H; H-1/3), 4.43 (bs, 1H; H-1/3), 5.21 (s, 1H; SCH), 5.41 – 5.43 (m, 1H; H-2), 6.45 – 7.98 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 43.5 (m; RuSC), 122.5 – 147.8 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 83.7, 86.8 (AB-System, J(A,B) = 46.4 Hz).

Diastereomer 3:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.09 (bs, 1H; H-1/3), 4.47 (bs, 1H; SCH), 4.96 – 4.98 (m, 1H; H-2), 5.23 (bs, 1H; H-1/3), 6.45 – 7.98 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 44.6 (m; RuSC), 66.0 (s; C-1/3), 68.1 (s; C-1/3), 90.9 (s; C-2), 122.5 – 147.8 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.3, 94.9 (AB-System, J(A,B) = 32.0 Hz).

Diastereomer 4:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.54 (bs, 1H; H-1/3), 4.57 (bs, 1H; H-1/3), 4.66 (bs, 1H; SCH), 4.98 – 5.00 (m, 1H; H-2), 6.45 – 7.98 (m, 24H; Aryl-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 84.7, 88.5 (AB-System, J(A,B) = 41.1 Hz).

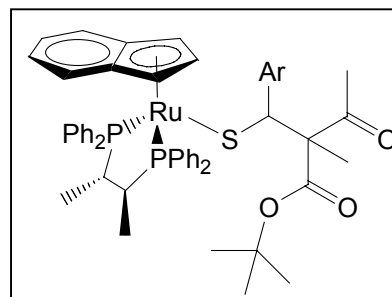
C₅₁H₄₇F₅O₃P₂RuS (998.0)

Ber. C 61.38, H 4.75, S 3.21

Gef. C 61.49, H 4.68, S 3.15

Versuch 79:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maest)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**65**):
 100 mg (0.11 mmol) [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**17**) wurden analog zu Versuch 54 mit 41 mg (0.21 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die vier Diastereomere im Verhältnis 45:35:15:5. Ausbeute 79 mg (0.081 mmol, 77%), rotbraunes Pulver, Schmp. 58 °C (Zers.).



Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 3.88 (bs, 2H; H-1/3), 4.71 – 4.73 (m, 1H; H-2), 4.87 (s, 1H; SCH), 6.61 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 81.7, 91.6 (AB-System, J(A,B) = 35.7 Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.13 (bs, 1H; H-1/3), 4.74 – 4.76 (m, 1H; H-2), 4.81 (s, 1H; SCH), 6.61 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 83.3, 93.0 (AB-System, J(A,B) = 31.3 Hz).

Diastereomer 3:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.18 (bs, 1H; H-1/3), 4.82 – 4.84 (m, 1H; H-2), 6.61 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

Diastereomer 4:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.39 (bs, 1H; H-1/3), 4.65 (bs, 1H; H-1/3), 4.89 – 4.91 (m, 1H; H-2), 6.61 – 7.98 (m, 28H; Aryl-H).

C₅₃H₅₅ClO₃P₂RuS (970.5)

Ber. C 65.59, H 5.71, S 3.30

Gef. C 65.55, H 5.77, S 3.38

Versuch 80:

[IndRu(CHIRAPHOS){SCH(maest)(C₆F₅)}] (**66**): 100 mg (0.10 mmol)
 [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**18**) wurden analog zu Versuch 54 mit 39 mg (0.20 mmol) Na(maest) versetzt und zwei Stunden lang gerührt. Dabei entstanden die vier Diastereomere im Verhältnis 36:29:27:8. Ausbeute 79 mg (0.077 mmol, 77%), rotbraunes Pulver, Schmp. 44 °C (Zers.).

5. Experimenteller Teil

Diastereomer 1:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.18 (bs, 1H; H-1/3), 4.35 (s, 1H; SCH), 4.95 (bs, 1H; H-2), 5.03 (bs, 1H; H-1/3), 6.21 – 8.11 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 44.9 (m; RuSC), 64.8 (s; C-1/3), 69.1 (s; C-1/3), 91.4 (s; C-2), 121.7 – 145.4 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 79.2, 93.8 (AB-System, $J(A,B) = 32.6$ Hz).

Diastereomer 2:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.09 (bs, 1H; H-1/3), 4.87 (s, 1H; SCH), 4.97 (bs, 1H; H-2), 5.25 (bs, 1H; H-1/3), 6.21 – 8.11 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 41.2 (m; RuSC), 66.0 (s; C-1/3), 68.1 (s; C-1/3), 90.3 (s; C-2), 121.7 – 145.4 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 78.3, 95.0 (AB-System, $J(A,B) = 32.2$ Hz).

Diastereomer 3:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.31 (bs, 1H; H-1/3), 4.43 (bs, 1H; H-1/3), 5.25 (bs, 1H; SCH), 5.60 (bs, 1H; H-2), 6.21 – 8.11 (m, 24H; Aryl-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 43.3 (m; RuSC), 63.2 (m; C-1/3), 75.0 (s; C-2), 121.7 – 145.4 (m; Aryl-C).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 83.4, 86.7 (AB-System, $J(A,B) = 47.3$ Hz).

Diastereomer 4:

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 4.50 (bs, 1H; SCH), 4.56 (bs, 1H; H-1/3), 4.59 (bs, 1H; H-1/3), 6.21 – 8.11 (m, 24H; Aryl-H).

³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆, 20 °C): δ = 84.5, 88.9 (AB-System, $J(A,B) = 40.1$ Hz).

C₅₃H₅₁F₅O₃P₂RuS (1026.1)

Ber. C 62.04, H 5.01, S 3.13

Gef. C 62.20, H 4.98, S 3.01

5.2.7 Versuche zur Darstellung von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen

Versuch 81:

Versuch zur Darstellung von [FluRu(PPh₃)₂Cl] (**67**) analog zu [IndRu(PPh₃)₂Cl].^[53]

Eine Lösung von 123 mg (2.20 mmol) Kaliumhydroxid in 20 ml Ethanol wurde in der Siedehitze zu einer Lösung von 2.20 g (2.30 mmol) [Ru(PPh₃)₃Cl₂] und 6.00 g (36.1 mmol) Fluoren in 40 ml Ethanol gegeben. Das Gemisch wurde vier Stunden unter

Rückfluss erhitzt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der rotbraune Feststoff wurde mit Dichlormethan extrahiert und beim Fällen mit Methanol konnte ein rotbrauner Feststoff isoliert werden. Dieser wurde abfiltriert, mit Methanol und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Im ^{31}P - und ^1H -NMR-Spektrum konnten nur Zersetzungsprodukte detektiert werden. Eine Reaktionsführung unter Mikrowellenbedingungen führte zum selben Ergebnis.

Versuch 82:

Versuch zur Darstellung von $[\text{FluRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**67**) nach dem Bayer-Patent.^[63]

Zu einer Lösung von 8.40 g (32.0 mmol) PPh_3 in 400 ml Ethanol wurde in der Siedehitze schnell hintereinander 2.00 g (9.64 mmol) RuCl_3 in 40 ml Ethanol und 4.00 g (24.1 mmol) Fluoren in 50 ml Ethanol gegeben und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der schwarze Rückstand filtriert, mit Ethanol, Diethylether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte sich, dass nur Zersetzungsprodukte entstanden waren.

Versuch 83:

Versuch zur Darstellung von $[\text{FluRu}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (**67**):

Eine Lösung von 0.84 g (4.11 mmol) FluK und 4.00 g (4.17 mmol) $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ in 50 ml Benzol wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand wurde mit Diethylether und Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum konnten NMR-spektroskopisch nur Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Versuch 84:

Versuch zur Darstellung von $[\text{FluRu}(\text{dppe})\text{Cl}]$ (**68**) nach dem Bayer-Patent.^[63]

Zu einer Lösung von 2.00 g (5.02 mmol) dppe in 200 ml Ethanol wurde in der Siedehitze schnell hintereinander 1.00 g (4.82 mmol) RuCl_3 in 20 ml Ethanol und 4.00 g (24.1 mmol) Fluoren in 50 ml Ethanol gegeben und drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der schwarze Rückstand filtriert, mit

Ethanol, Diethylether und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Bei der spektroskopischen Untersuchung zeigte sich, dass nicht $[\text{FluRu}(\text{dppe})\text{Cl}]$ (**68**), sondern $[\text{Ru}(\text{dppe})_2\text{Cl}_2]$ (**69**) entstanden war. Die spektroskopischen Daten entsprachen den in der Literatur angegebenen.^[64]

Versuch 85:

Versuche zur Darstellung von $[\text{FluRu}(\text{COD})\text{Cl}]$ (**70**):

a) Eine Lösung von 1.00 g (4.89 mmol) FluK und 0.82 g (2.93 mmol) $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_x$ in 100 ml THF wurde eine Stunde gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan extrahiert, filtriert, die Mutterlauge auf 5 ml eingengt und das Produkt durch Zugabe von 20 ml Diethylether und 20 ml Pentan ausgefällt. Der erhaltene Feststoff wurde mit Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

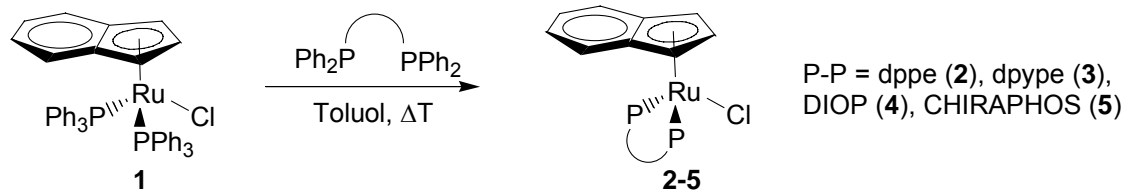
b) Eine Lösung von 1.13 g (5.68 mmol) FluK und 0.93 g (3.32 mmol) $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_x$ in 100 ml THF wurde drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Aufbereitung erfolgte wie in Versuch 6a.

In beiden Fällen konnte das gewünschte Produkt NMR-spektroskopisch nicht nachgewiesen werden.

6. Zusammenfassung

Der erste Teil der Arbeit beschreibt die Darstellung neuer achiraler und chiraler Indenyl-Ruthenium-Bis(phosphan)-Chloro-Komplexe, welche als Edukte für alle weiteren Umsetzungen dienen.

Gleichung 42:



Alle Verbindungen wurden NMR-spektroskopisch sowie kristallographisch charakterisiert. Kristallstrukturen konnten auch von zwei bereits bekannten Vertretern dieser Verbindungsklasse erhalten werden.

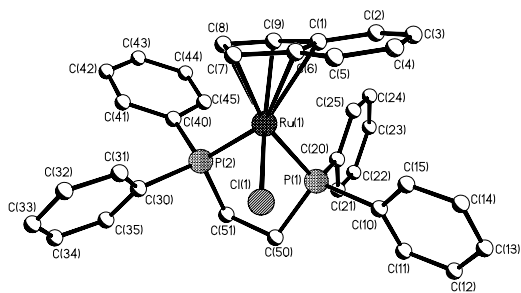


Abbildung 27: Struktur von **2**

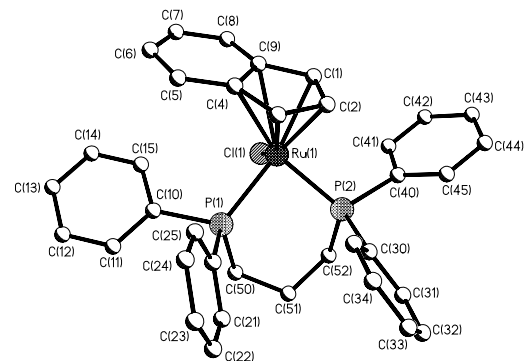


Abbildung 28: Struktur von **[IndRu(dppp)Cl]**

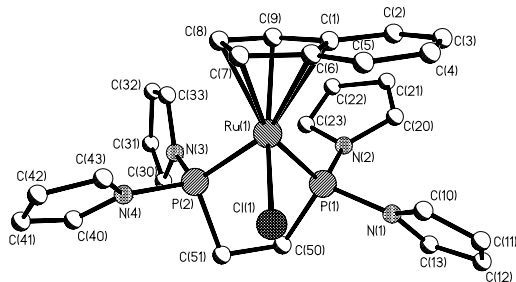


Abbildung 29: Struktur von **3**

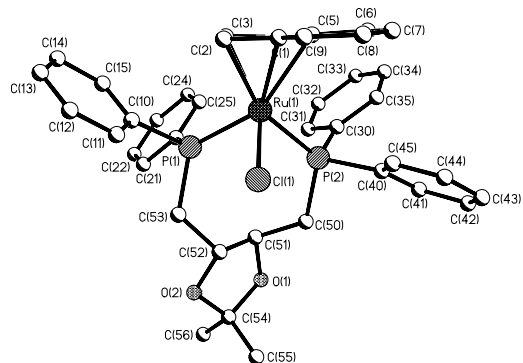


Abbildung 30: Struktur von **4**

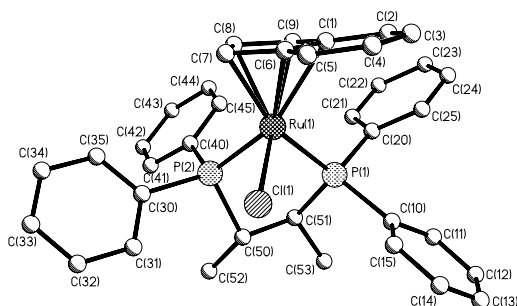
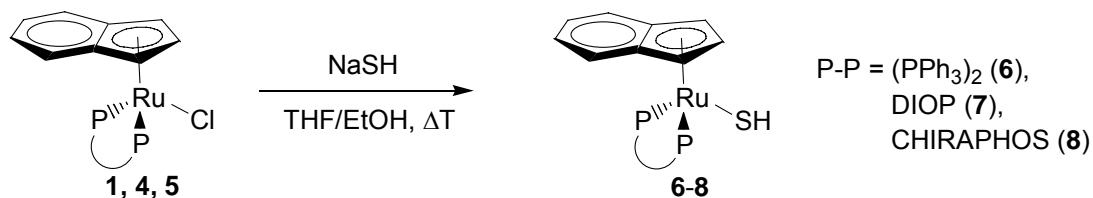


Abbildung 31: Struktur von **5**

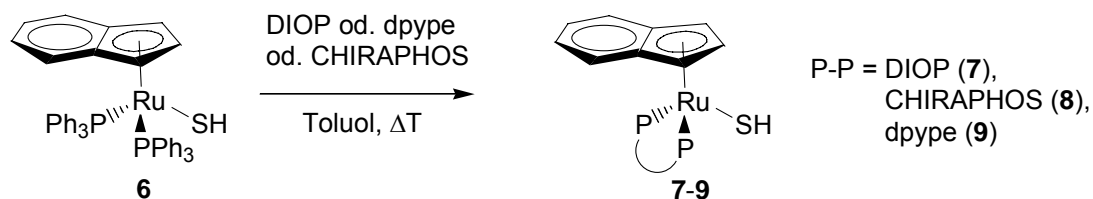
Außer **3** können alle Komplexe **1-5** mit Natriumhydrogensulfid zur Reaktion gebracht werden. Hierbei wird der Chloro-Ligand durch den Hydrogensulfid-Liganden ausgetauscht.

Gleichung 43:

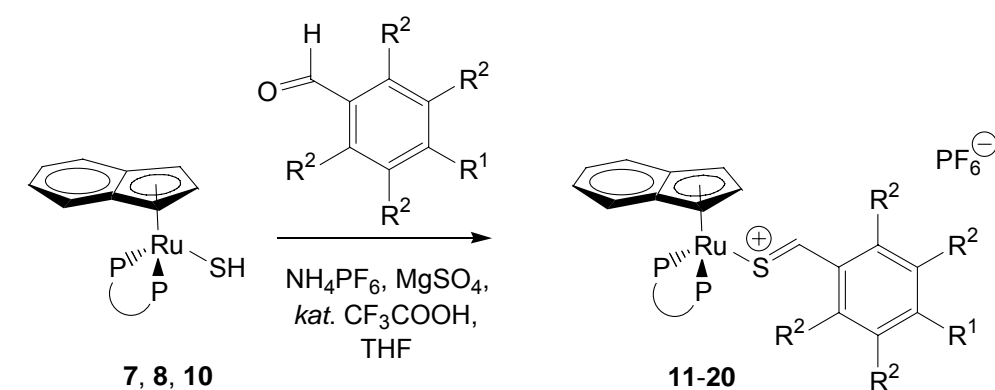


Verbindung **9** kann durch Umsetzung von **6** mit dpype erhalten werden. Auf diese Weise können auch **7** und **8** aus **6** und den entsprechenden Chelatphosphanen dargestellt werden, wodurch die Reaktionsdauer erheblich verkürzt wird.

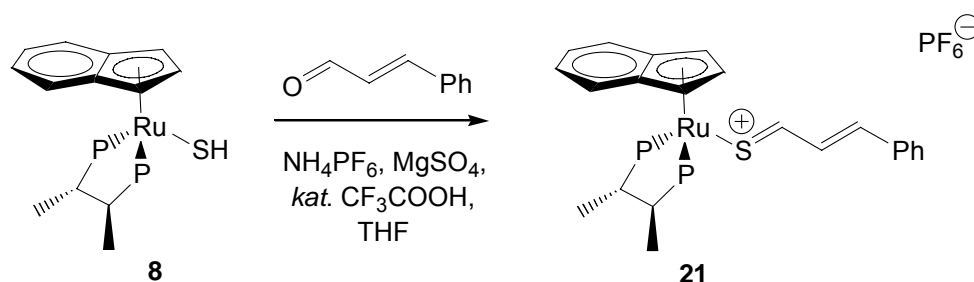
Gleichung 44:



Die so erhaltenen Hydrogensulfid-Komplexe reagieren säurekatalysiert mit verschiedenen Benzaldehyden und mit Zimtaldehyd zu den entsprechenden kationischen Thioaldehyd-Komplexen **11-21**.



	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
R ¹	H	OMe	Cl	NO ₂	F	H	Cl	F	H	Cl
R ²	H	H	H	H	F	H	H	F	H	H
P-P	dppe	dppe	dppe	dppe	dppe	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	DIOP	DIOP

Schema 6: Darstellung der Thioaldehyd-Komplexe **11-21**

Von einigen Thioaldehyd-Komplexen konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden. Kristallographische Befunde sprechen dafür, dass die Orientierung des Thioaldehyd-Liganden im Komplex bei einigen der Verbindungen durch Wasserstoffbrücken im Kristallverband bestimmt wird.

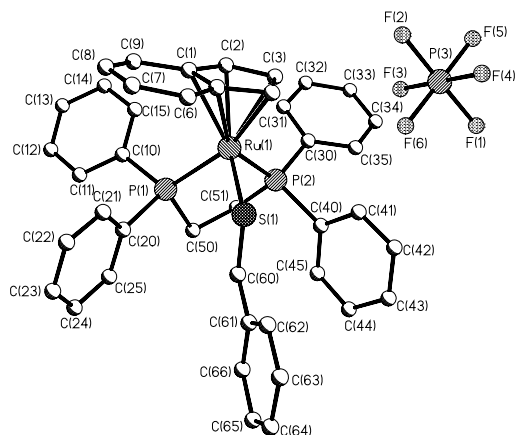


Abbildung 32: Struktur von 11

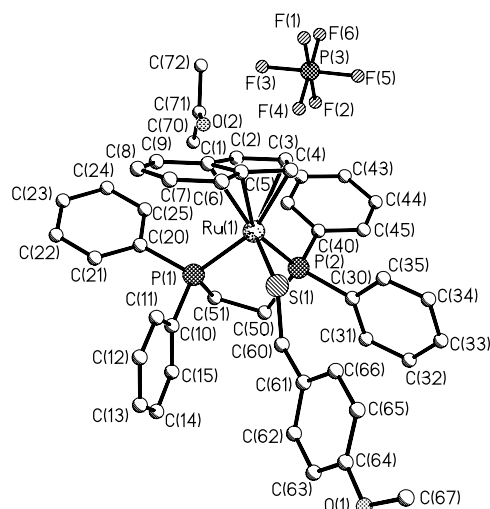


Abbildung 33: Struktur von 12

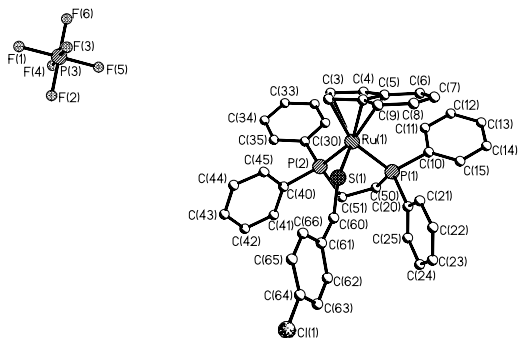


Abbildung 34: Struktur von 13

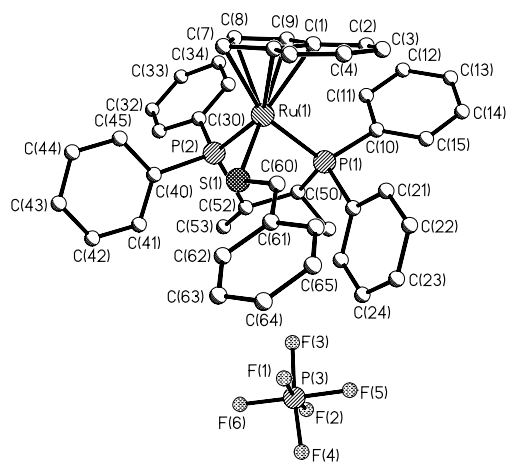


Abbildung 35: Struktur von 16a

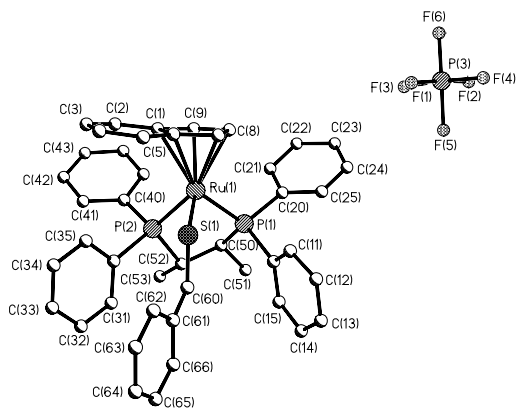


Abbildung 36: Struktur von 16b

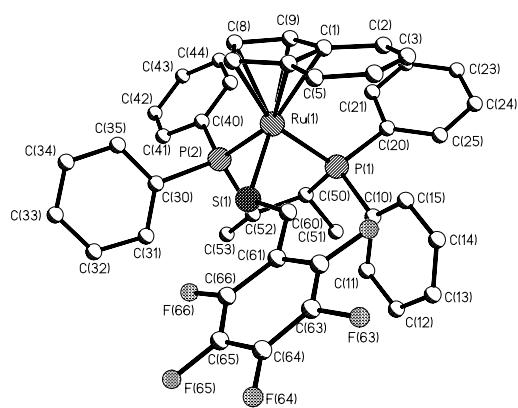


Abbildung 37: Struktur von 18

Von Verbindung **16** konnten Einkristalle von zwei verschiedenen Modifikationen (**16a**, **b**) erhalten werden, die sich hinsichtlich der Orientierung des Thiobenzaldehyd-Liganden deutlich unterscheiden (Abb. 35 und 36).

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen zur Reaktivität von Indenyl-Ruthenium-Thioaldehyd-Komplexen. Dazu wurden sowohl Hetero-Diels-Alder-Reaktionen als auch nucleophile Additionen durchgeführt. Bei Verwendung von Thiozimtaldehyd-Komplexen als Dien entstehen bei Umsetzung von **22** und **23** mit Acrolein die freien Thiopyrane **24** und **25** (Gleichung 45). Konfiguration und Konformation der Produkte konnten NMR-spektroskopisch aufgeklärt werden. Der ebenfalls gebildete Solvenskomplex **26** wurde NMR-spektroskopisch und kristallographisch charakterisiert.

Gleichung 45:

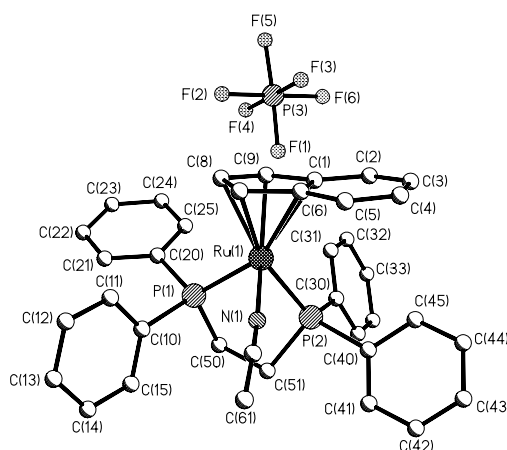
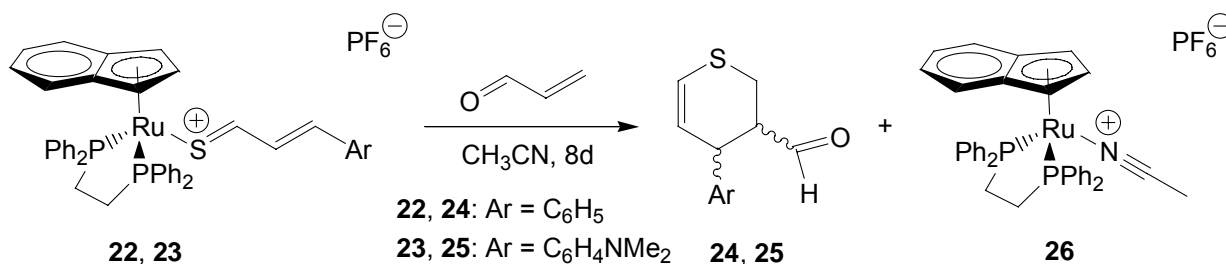
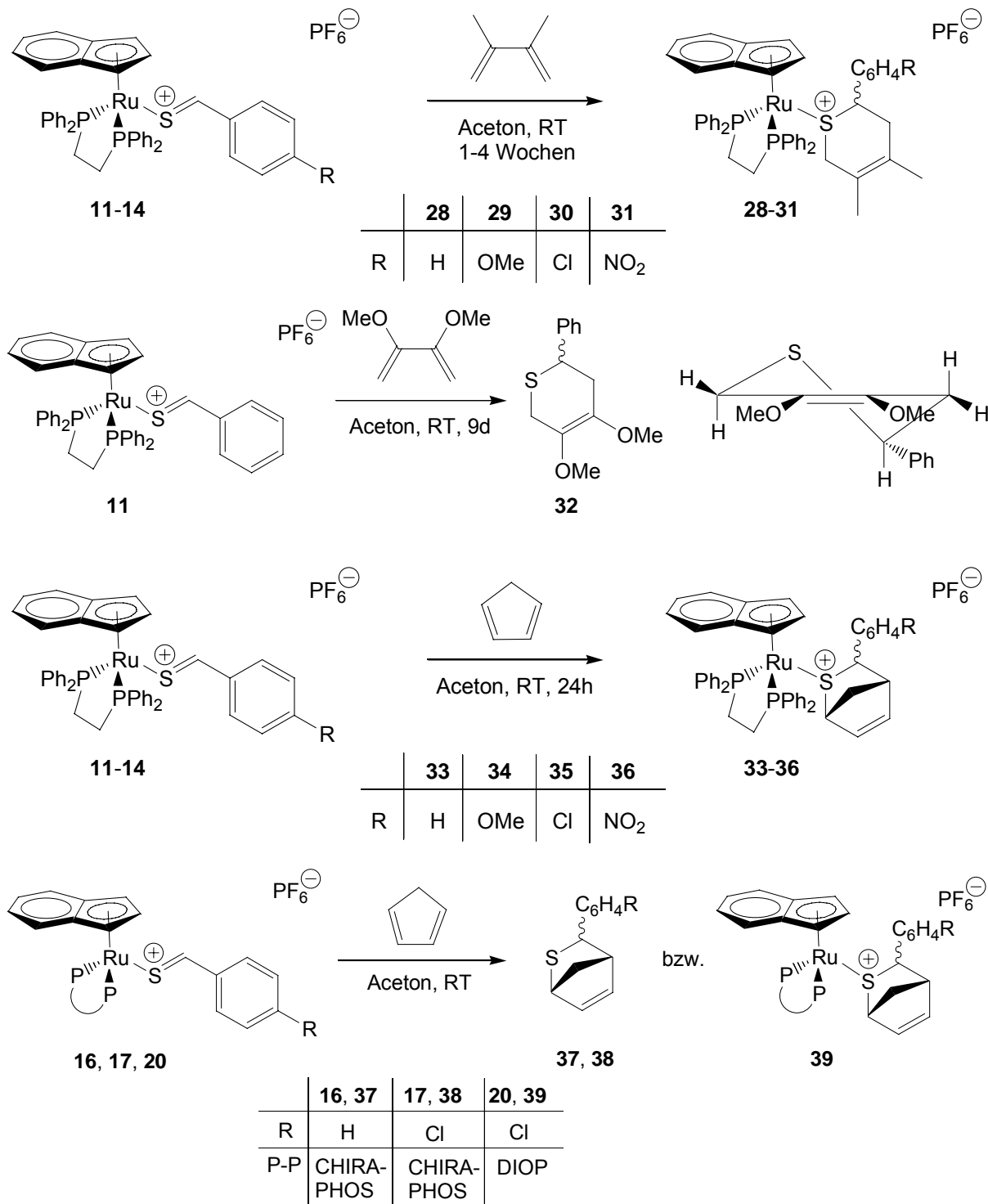


Abbildung 38: Struktur von **26**

Der chirale Thiozimtaldehyd-Komplex **21** reagiert mit Ethylvinylether oder Methacrolein nur unter Bildung von Zersetzungsprodukten.

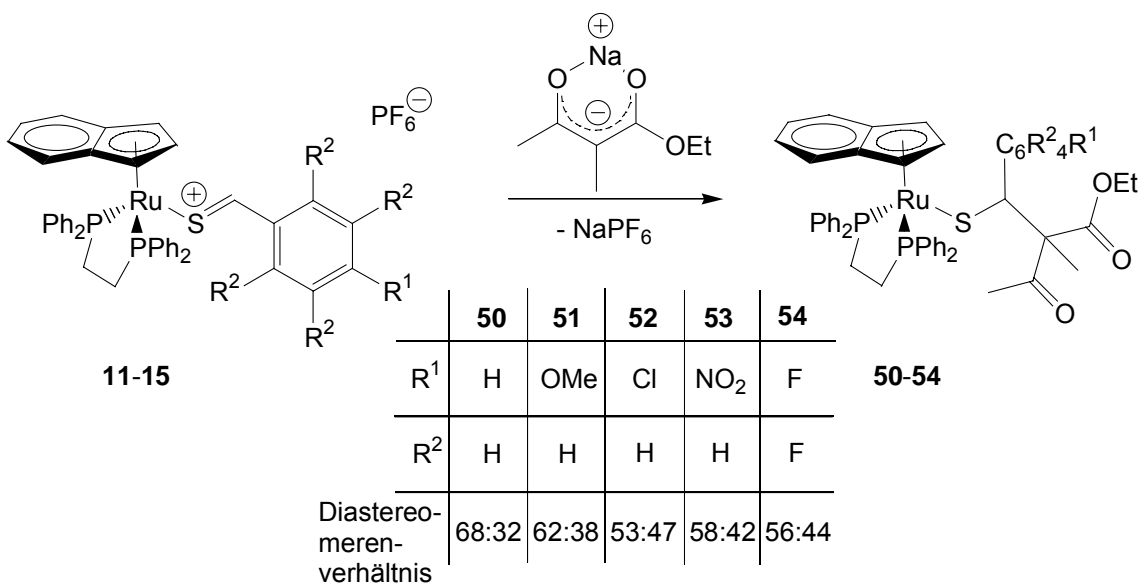
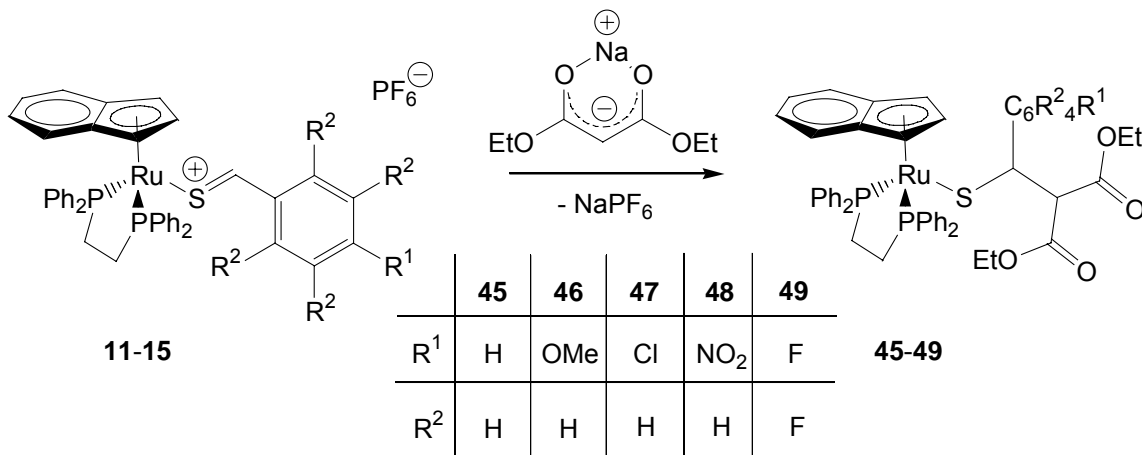
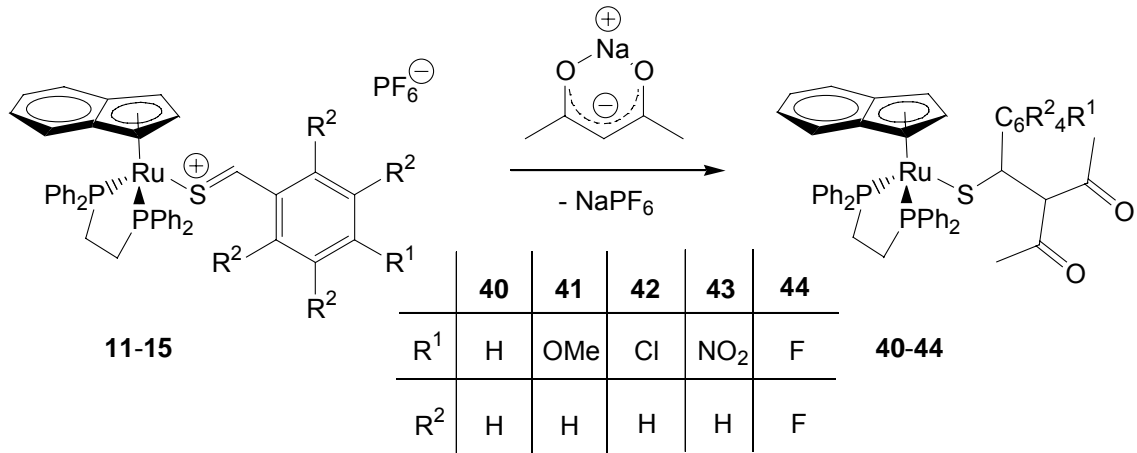
6. Zusammenfassung

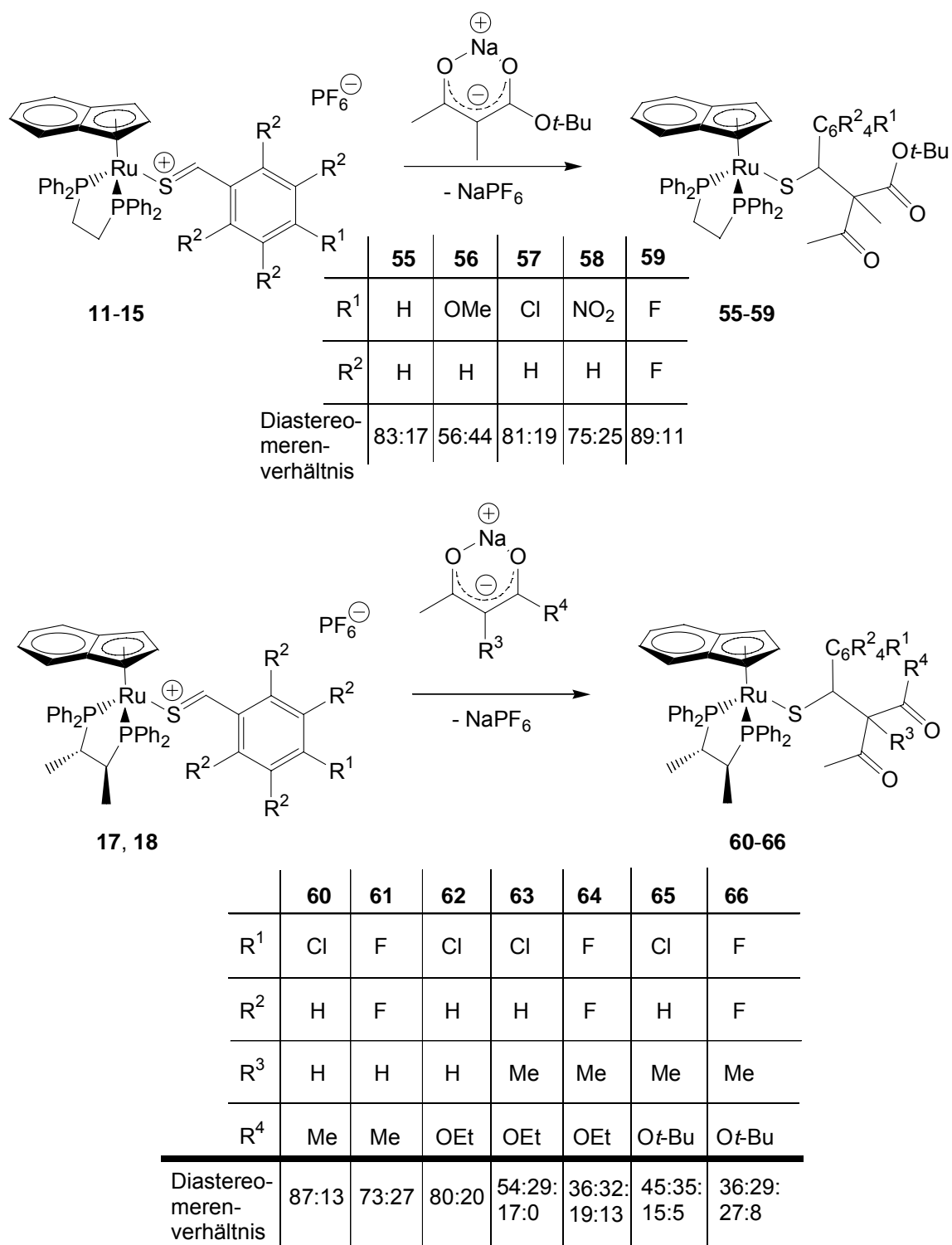
Verwendet man Thiobenzaldehyd-Komplexe als Dienophile, so erhält man in Abhängigkeit vom verwendeten Dien das freie oder metallkoordinierte Thiopyran als Produkt (Schema 7). Mit 2,3-Diphenylbuta-1,3-dien findet keine Reaktion statt.



Schema 7: HDA-Reaktionen der Thiobenzaldehyd-Komplexe

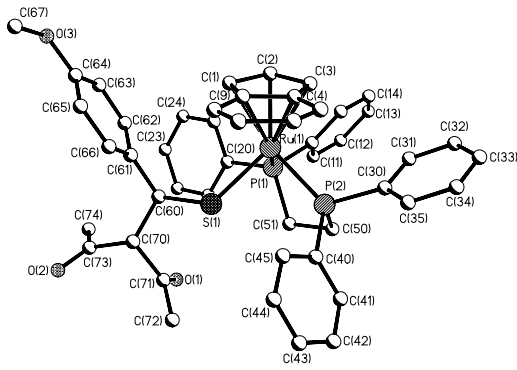
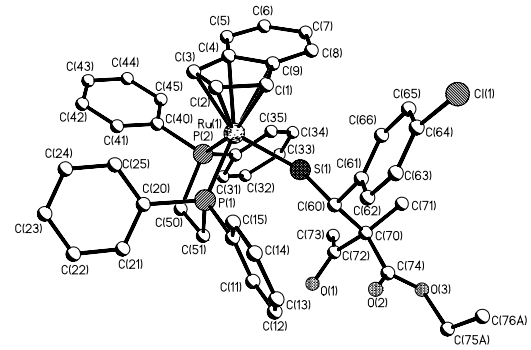
Die nucleophile Addition von Natriumsalzen C-H-acider Verbindungen liefert hochfunktionalisierte Thiolat-Komplexe. Die Additionsreaktion an der C=S-Funktion verläuft dabei ausschließlich carbophil (Schema 8).



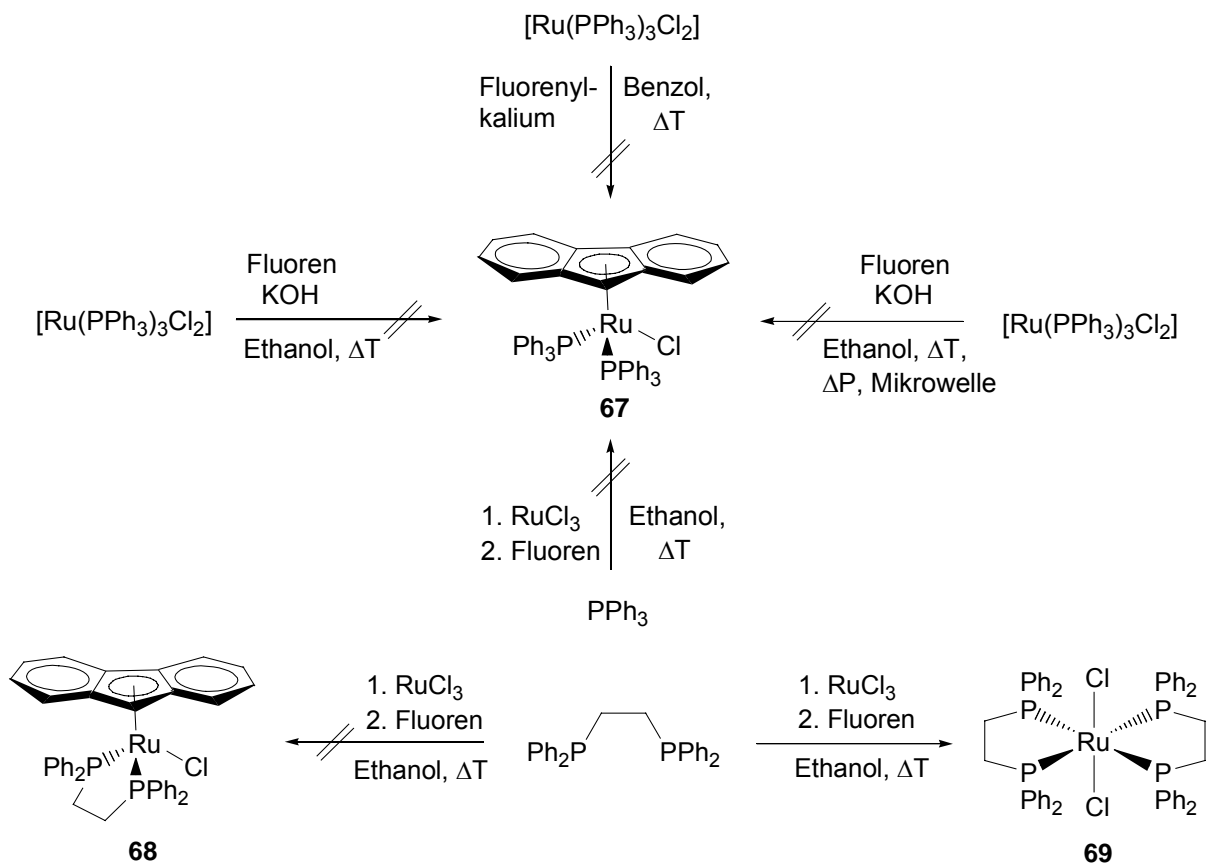


Schema 8: Nucleophile Additionen an Thiobenzaldehyd-Komplexe

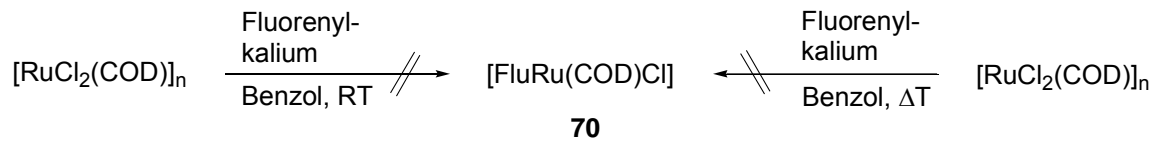
Der Indenylligand bietet in punkto Diastereoselektivitäten bei diesem Reaktionstyp offenbar keine Vorteile im Vergleich mit analogen Cyclopentadienyl-Komplexen. Auch der Einsatz eines chiralen Chelatphosphans führt zu keiner Steigerung der Selektivität. Von zwei Additionsprodukten konnten Kristallstrukturanalysen durchgeführt werden (Abb. 39 und 40).

Abbildung 39: Struktur von **41**Abbildung 40: Struktur von **52**

Der dritte und letzte Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit möglichen Wegen zur Darstellung von Fluorenyl-Ruthenium-Komplexen. Die Versuche zur Darstellung von **67**, **68** und **70** aus diversen Vorstufen und nach verschiedenen Methoden (Schema 9) schlugen alle fehl. Der Versuch zur Darstellung von **68** aus RuCl_3 und dppe führte zur Bildung von **69**, welches kristallographisch charakterisiert werden konnte (Abb. 41).



6. Zusammenfassung



Schema 9: Durchgeführte Versuche zur Darstellung von **67**, **68** und **70**

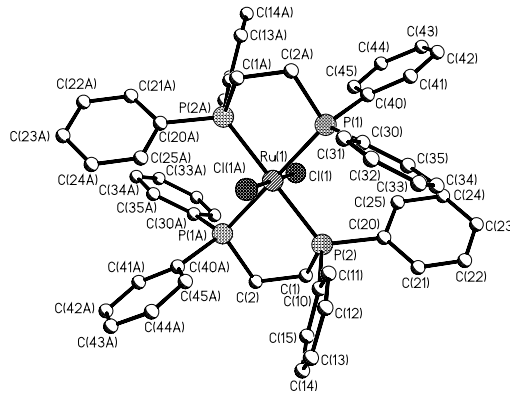
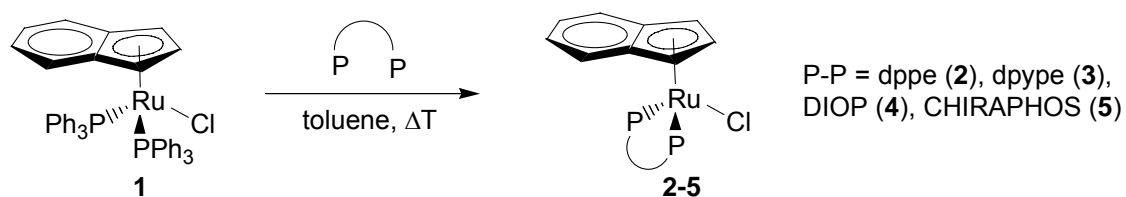


Abbildung 41: Struktur von **69**

6. Summary

The first part of the present work deals with the synthesis of new achiral and chiral indenyl ruthenium bis(phosphine) chloro complexes. These serve as precursors for all further reactions.

Equation 42:



All compounds were characterized by NMR spectroscopy and X-ray structure determination. In addition, crystal structures were obtained for two known complexes of this type.

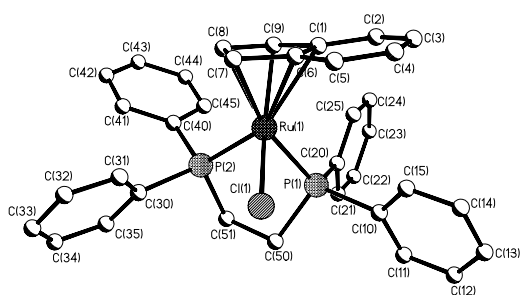


Figure 27: Structure of **2**

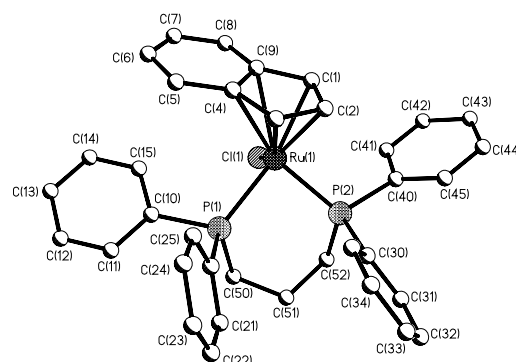
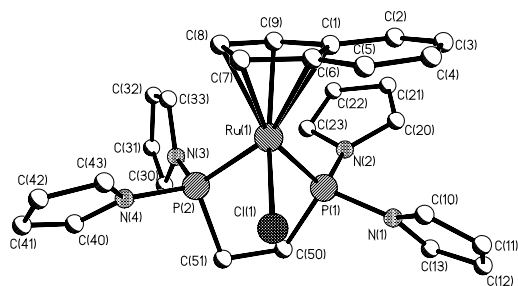
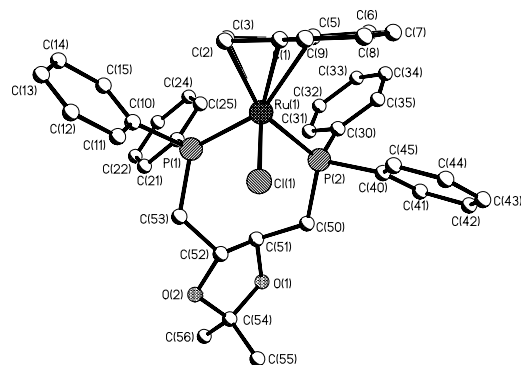
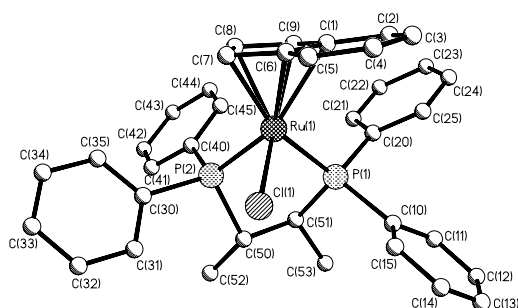
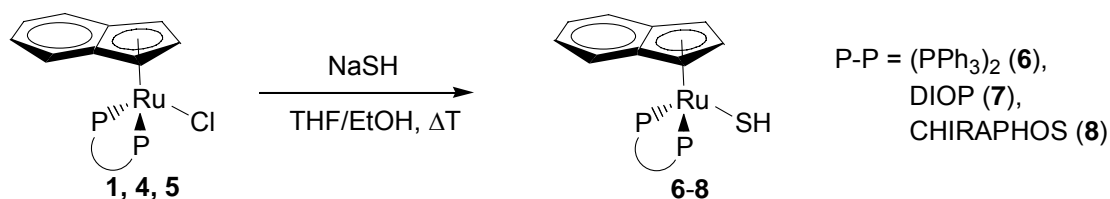


Figure 28: Structure of
[IndRu(dppe)Cl]

Figure 29: Structure of **3**Figure 30: Structure of **4**Figure 31: Structure of **5**

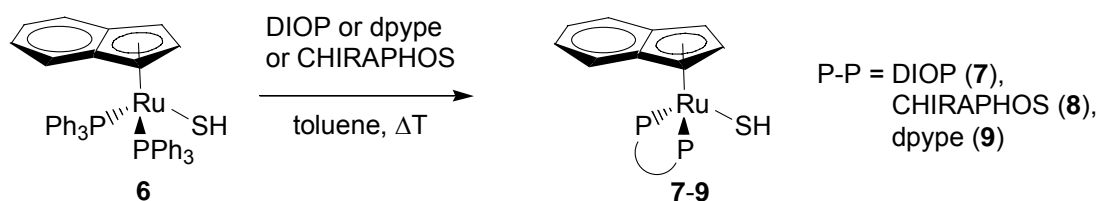
With the exception of **3**, the chloro complexes react with NaSH to give the corresponding hydrogen sulfide complexes.

Equation 43:

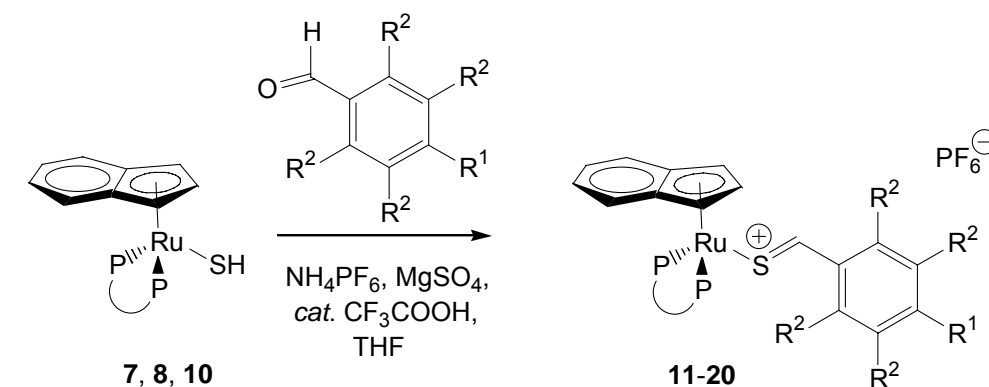


Alternatively, the hydrogen sulfide complexes are obtained using **6** as starting material. All chelating phosphines tested in this work easily replace the two PPh₃ ligands. Compared to the nucleophilic substitution reaction shown above, this phosphine exchange reaction is not only faster but also allows the isolation of the otherwise inaccessible complex **9**.

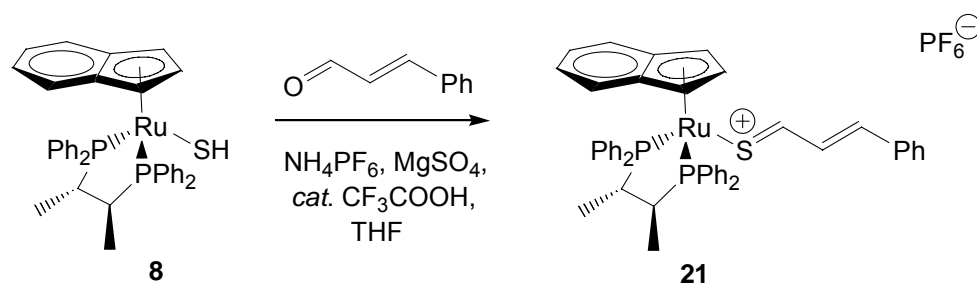
Equation 44:



The hydrogen sulfide complexes thus obtained react in the presence of catalytic amounts of trifluoroacetic acid with various benzaldehydes and with cinnamaldehyde. The resulting cationic thioaldehyde complexes can be isolated in almost quantitative yields.



	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
R ¹	H	OMe	Cl	NO ₂	F	H	Cl	F	H	Cl
R ²	H	H	H	H	F	H	H	F	H	H
P-P	dppe	dppe	dppe	dppe	dppe	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	CHIRAPHOS	DIOP	DIOP



Scheme 6: Synthesis of the thioaldehyde complexes 11-21

Several of these products could be analysed by X-ray diffraction. According to the crystallographic data, it seems feasible that the rotational orientation of the

6. Summary

thioaldehyde group in some of the examined crystals is mainly determined by the presence of hydrogen bonds.

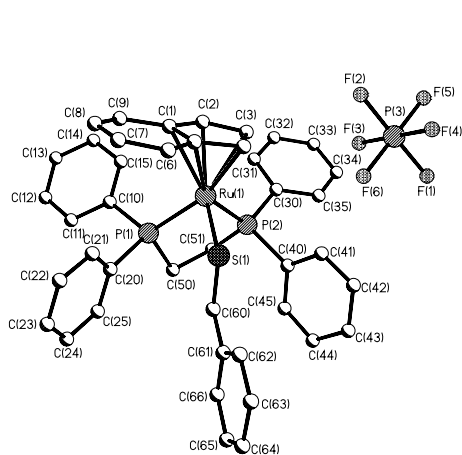


Figure 32: Structure of 11

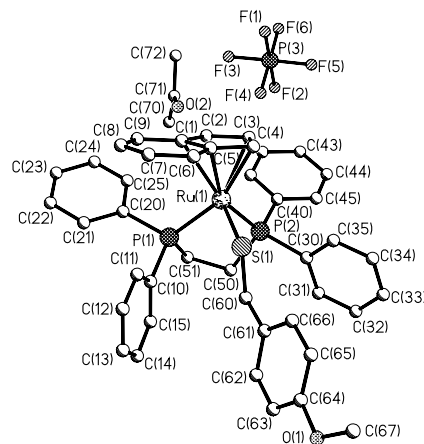


Figure 33: Structure of 12

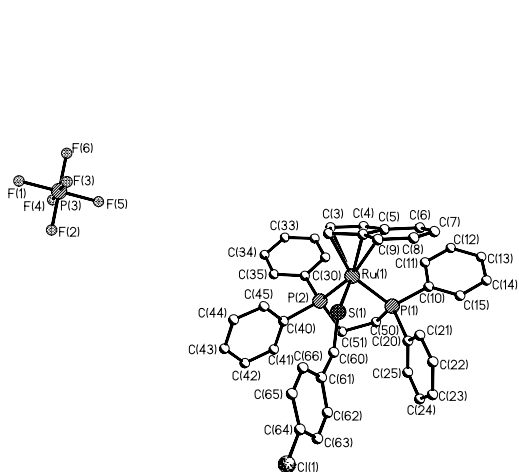


Figure 34: Structure of 13

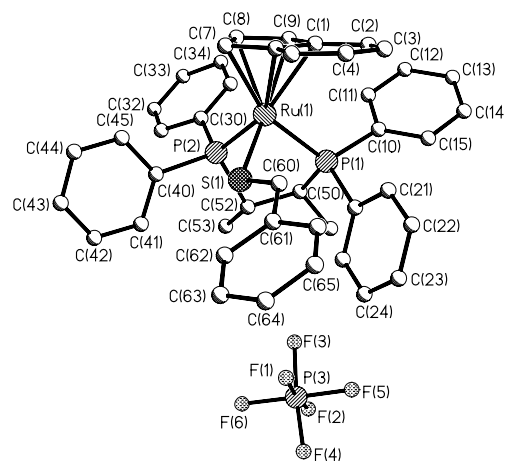


Figure 35: Structure of 16a

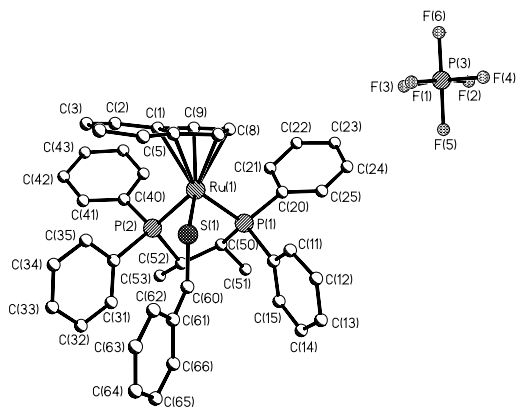


Figure 36: Structure of 16b

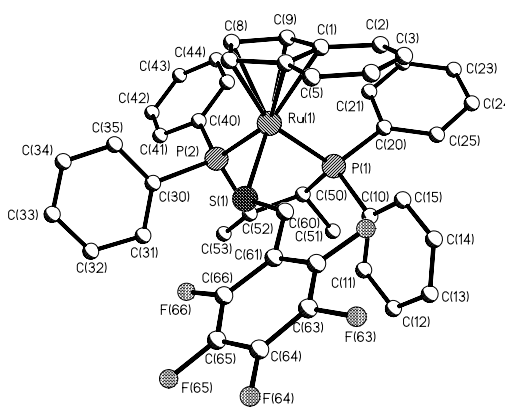
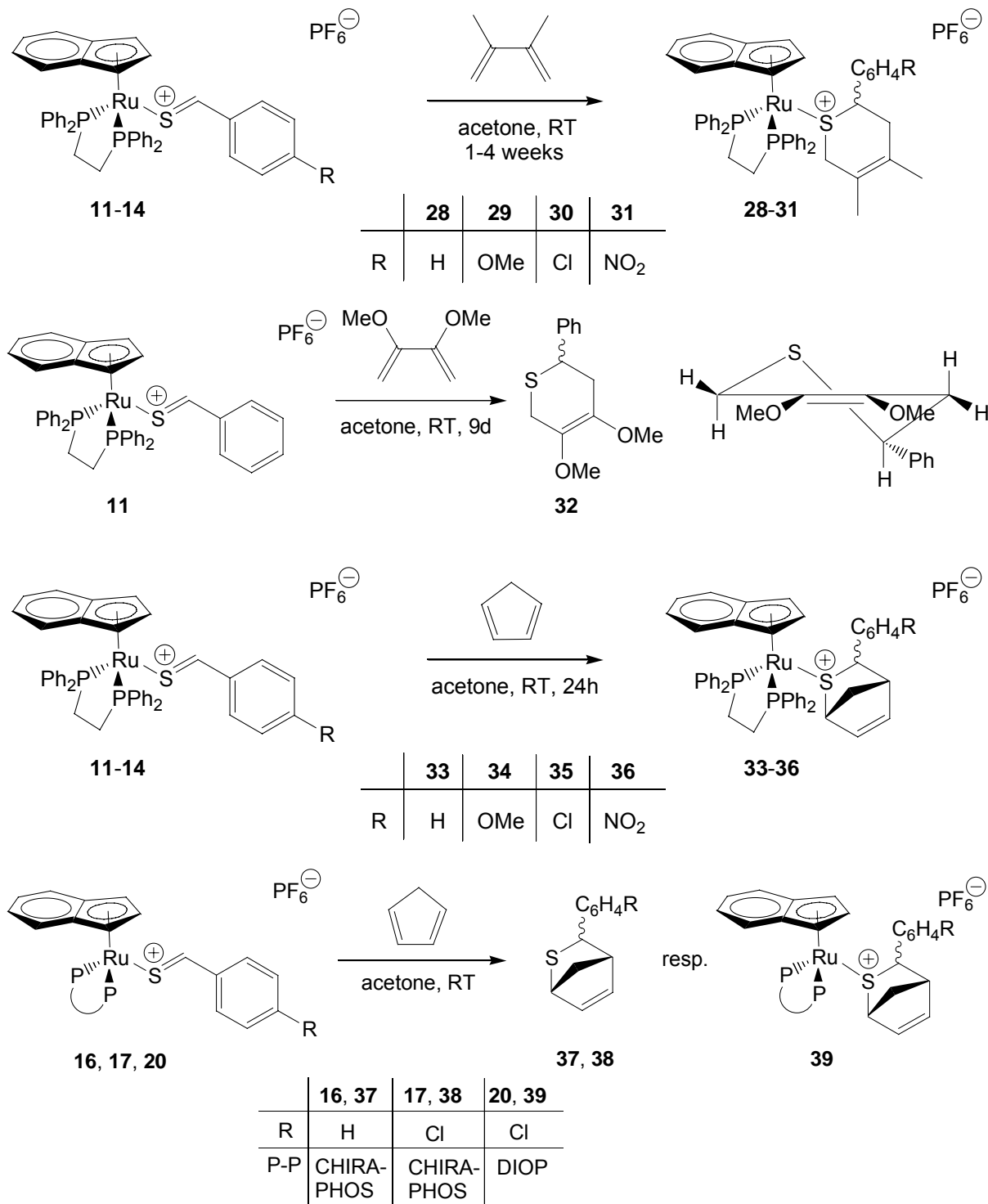


Figure 37: Structure of 18

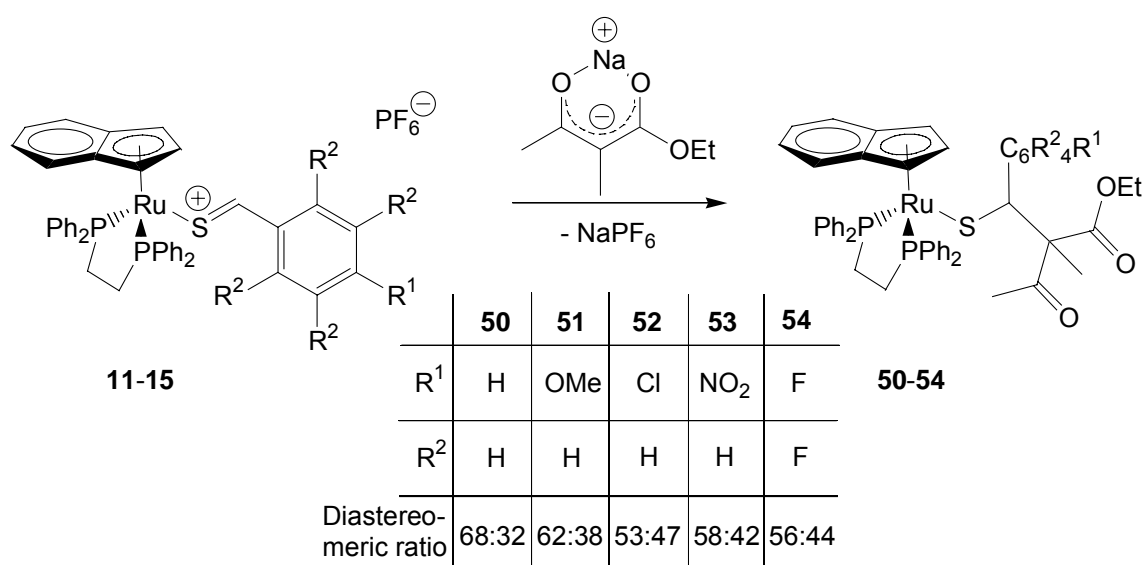
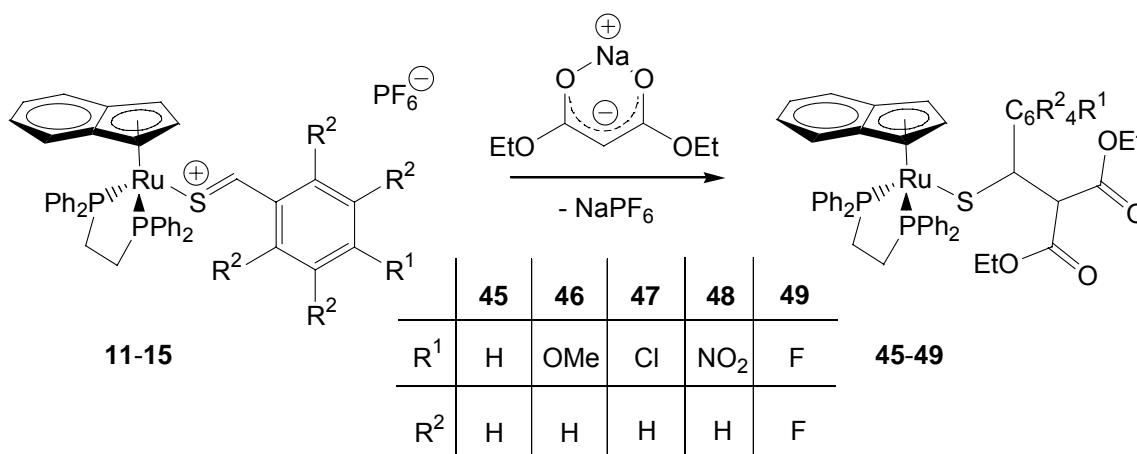
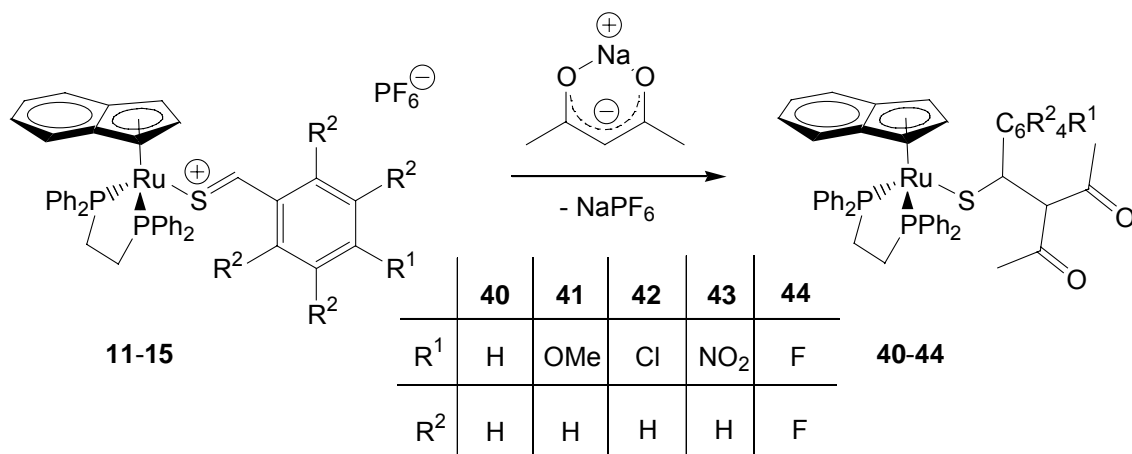
6. Summary

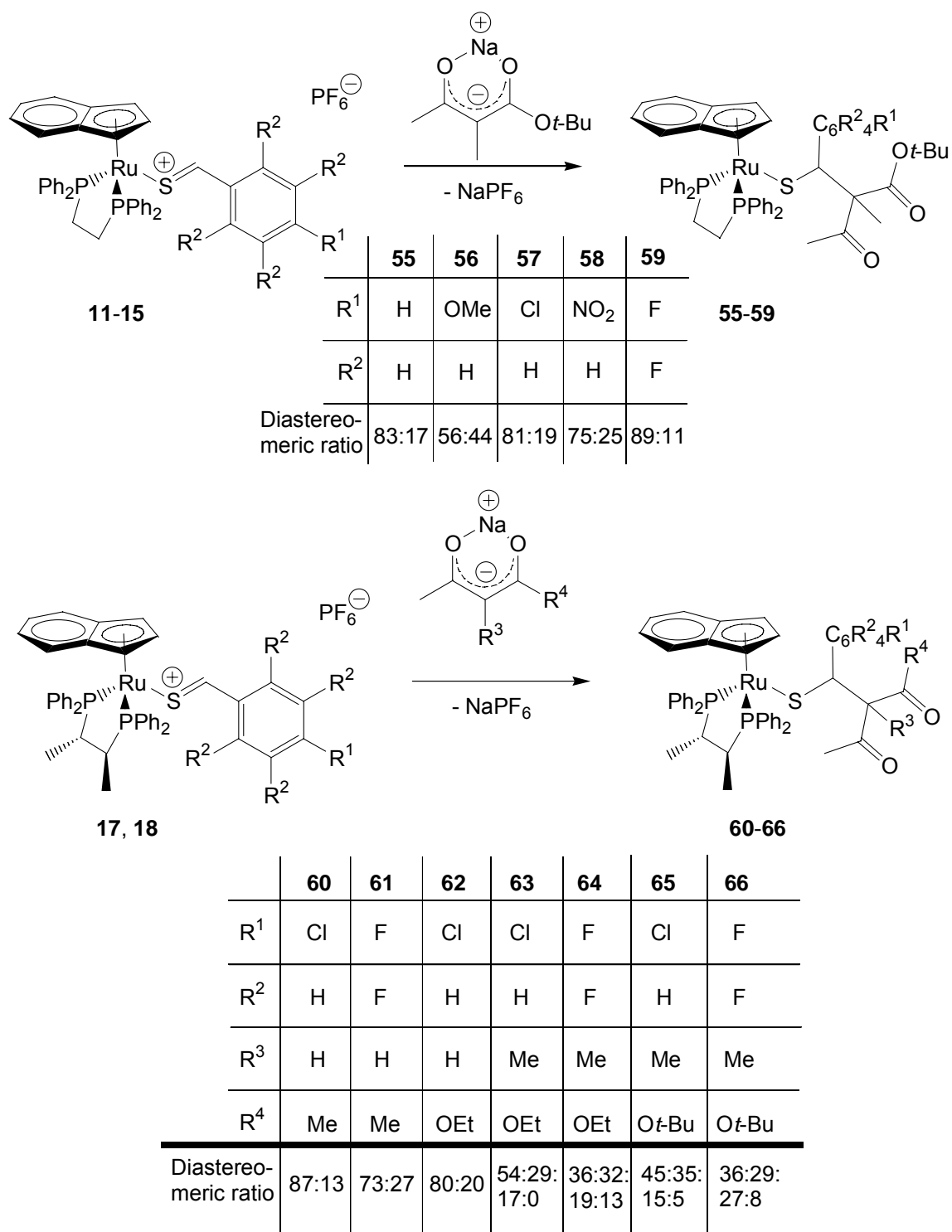
If thiobenzaldehyde complexes are used as dienophiles, either the free or the metal-coordinated thiopyrans are obtained, depending on the diene used (scheme 7). With 2,3-diphenylbuta-1,3-diene, no reaction takes place.



Scheme 7: HDA-reactions of the thiobenzaldehyde complexes

The nucleophilic addition of sodium salts derived from C-H-acidic compounds leads to highly functionalized thiolate complexes. The nucleophiles selectively add onto the carbon atom of the C=S-moiety.





Scheme 8: Nucleophilic additions of the thio-benzaldehyde compounds

Compared to similar Cp complexes, the indenyl ligand does not seem to offer any advantages in this type of reaction regarding diastereoselectivity. Furthermore, the introduction of a chiral chelate phosphine did not improve the results. Two products were analysed by X-ray analysis (fig. 39 and 40).

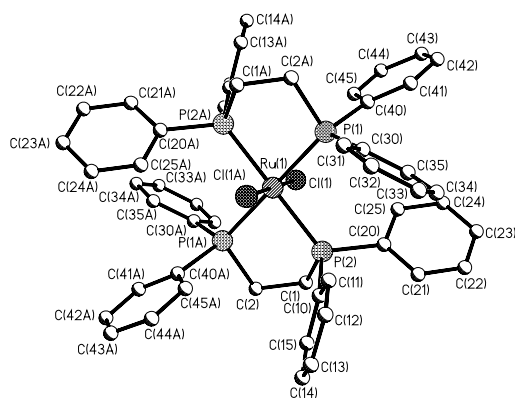


Figure 41: Structure of **69**

7. Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, 3th ed., B. G. Teubner, Stuttgart, **1993**, 562.
- [2] M. E. Rerek, L. N. Ji, F. Basolo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1208.
- [3] W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1413.
- [4] E. Campaigne, in *The Chemistry of the Carbonyl Group* (Ed.: S. Patai), Interscience, New York, **1966**, 917.
- [5] G. Bringmann, B. Schöner, O. Schupp, W. A. Schenk, I. Reuther, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. v. Schering, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 472, 275.
- [6] E. Campaigne, B. E. Edwards, *J. Org. Chem.* **1962**, 27, 3760.
- [7] H. Viola, H. Hartenhauer, R. Mayer, *Z. Chem.* **1988**, 28, 269.
- [8] E. Schaumann, in *The Chemistry of Double-Bonded Functional Groups, Vol. II* (Ed.: S. Patai), Wiley, New York, **1989**, 1269.
- [9] V. P. Rao, J. Chandrasekhar, V. Ramamurthy, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1988**, 647.
- [10] E. Vedejs, D. A. Perry, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6999.
- [11] R. B. Woodward, W. A. Ayer, J. M. Beaton, F. Bickelhaupt, R. Bonnet, P. Buchschader, G. L. Gloss, H. Dutler, J. Hannah, F. P. Hauck, S. Ito, A. Langemann, E. L. Goff, W. Leimgruber, W. Lwowski, J. Sauer, Z. Valenta, H. Volz, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3800.
- [12] R. Okazaki, A. Ishii, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1187.
- [13] R. Okazaki, A. Ishii, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 279.
- [14] R. Okazaki, N. Kumon, N. Inamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 5949.
- [15] N. Takeda, N. Tokitoh, R. Okazaki, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 62.
- [16] S. Bleisch, R. Mayer, *Chem. Ber.* **1967**, 93, 100.
- [17] D. Paquer, *Internat. J. Sulfur Chem. (B)* **1973**, 8, 173.
- [18] E. C. Corey, D. Seebach, R. Freedmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 89, 434.
- [19] S. M. Kenzie, D. H. Reid, *J. Chem. Soc. (C)* **1970**, 145.

- [20] I. Thomsen, K. Clausen, S. Scherbye, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 693.
- [21] B. S. Pederson, S. Scherbye, N. Nilsson, S. O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1978**, *87*, 223.
- [22] K. F. Wai, M. P. Sammei, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1991**, 183.
- [23] T. Saito, Y. Shundo, S. Kitazawa, S. Motoki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1992**, 600.
- [24] S. Sanchez, J. H. Bateson, P. J. O'Hanlon, T. Gallagher, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2781.
- [25] A. Degl'Innocenti, A. Capperucci, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2171.
- [26] A. Capperucci, A. Degl'Innocenti, A. Ricci, A. Mordini, G. Reginato, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7323.
- [27] J. E. Baldwin, R. C. G. Lopez, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1487.
- [28] E. Vedejs, J. G. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4617.
- [29] S. J. Collier, in *Science of Synthesis: Houben-Weyl methods of molecular transformations, Vol. 27* (Ed.: A. Padwa), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2004**, 177.
- [30] E. Vedejs, D. A. Perry, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2985.
- [31] A. Ishii, T. Ishida, N. Kumon, N. Fukuda, H. Oyama, N. Inamoto, F. Iwasaki, R. Okazaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 709.
- [32] G. M. Li, S. Niu, M. Segi, K. Tanaka, T. Nakajima, R. A. Zingaro, J. H. Reibenspies, M. B. Hall, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6601.
- [33] I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 6771.
- [34] I. T. Barnish, C. W. G. Fishwick, D. R. Hill, C. Szantay, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 4449.
- [35] H. Fischer, R. Stumpf, G. Roth, *Adv. Organomet. Chem.* **1999**, *43*, 125.
- [36] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *472*, 257.
- [37] N. Q. Mendez, A. M. Arif, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1507.
- [38] T. J. Collins, W. R. Roper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 901.
- [39] R. G. W. Gingerich, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 5604.
- [40] H. G. Raubenheimer, G. J. Kruger, C. F. Marais, J. T. Z. Hattingh, L. Linford, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *355*, 337.

- [41] M. Muraoka, T. Yamamoto, S. Ajimi, H. Yamaguchi, T. Koinuma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1994**, 667.
- [42] W. A. Schenk, T. Stur, E. Dombrowski, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 723.
- [43] W. A. Schenk, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 661, 129.
- [44] F. Fischer, Diplomarbeit, Universität Würzburg (Würzburg), **2003**.
- [45] W. A. Schenk, B. Vedder, C. Eichhorn, *Inorg. Chim. Act.* **2004**, 357, 1886.
- [46] F. Servatius, Dissertation, Universität Würzburg (Würzburg), **1997**.
- [47] C. Eichhorn, Dissertation, Universität Würzburg (Würzburg), **2003**.
- [48] T. Beucke, Dissertation, Universität Würzburg (Würzburg), **1996**.
- [49] M. Stemmler, Dissertation, Universität Würzburg (Würzburg), **2002**.
- [50] W. A. Schenk, T. Beucke, N. Burzlaff, M. Klüglein, M. Stemmler, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [51] M. Fink, Diplomarbeit, Universität Würzburg (Würzburg), **2004**.
- [52] P. S. Hallman, T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1970**, 12, 237.
- [53] L. A. Oro, M. A. Ciriano, M. Campo, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 289, 117.
- [54] M. P. Gamasa, J. Gimeno, C. Gonzalez-Bernardo, B. M. Martin-Vaca, *Organometallics* **1996**, 15, 302.
- [55] P. Alvarez, J. Gimeno, E. Lastra, S. Garcia-Granda, J. F. V. d. Maelen, M. Bassetti, *Organometallics* **2001**, 20, 3762.
- [56] T. Marder, J. C. Calabrese, D. C. Roe, T. H. Tulip, *Organometallics* **1987**, 6, 2012.
- [57] C. Bonifaci, A. Ceccon, S. Santi, C. Mealli, R. W. Zoellner, *Inorg. Chim. Act.* **1995**, 240, 541.
- [58] T. Stur, Dissertation, Universität Würzburg (Würzburg), **1992**.
- [59] H. Fischer, U. Gerbing, K. Treier, J. Hofmann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 725.
- [60] P. Crochet, B. Demerseman, M. I. Vallejo, M. P. Gamasa, J. Gimeno, J. Borge, S. Garcia-Granda, *Organometallics* **1997**, 16, 5406.
- [61] J. W. Faller, B. P. Patel, M. A. Albrizzio, M. Curtis, *Organometallics* **1999**, 18, 3096.
- [62] J. W. Faller, X. Liu, J. Parr, *Chirality* **2000**, 12, 325.
- [63] P. Fiedler, R. Braden, H. Buding, in *Ger. Offenl.*, DE3337294A1, Deutschland, **1985**, p. 29.

- [64] C. Chang, P. Ting, Y. Lin, G. Lee, Y. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 553, 417.
- [65] M. O. Albers, T. V. Ashworth, H. E. Oosthuizen, E. Singleton, *Inorg. Synth.* **1989**, 26, 68.
- [66] J. Shen, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1998**, 17, 3000.
- [67] G. Brauer, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke, Stuttgart, **1954**.
- [68] S. A. Butter, J. Chatt, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 185.
- [69] K. G. Moloy, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7696.
- [70] R. Meier, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1483.

8. Anhang

Struktur von [IndRu(dppe)Cl] (**2**) im Kristall

Tabelle 38: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **2**

Identification code	15fafil	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₁ ClP ₂ Ru	
Formula weight	650.06	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.2595(12) Å	α = 90°.
	b = 10.7393(10) Å	β = 108.039(2)°.
	c = 21.0498(19) Å	γ = 90°.
Volume	2850.1(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.515 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.780 mm ⁻¹	
F(000)	1328	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.18 mm ³	
Theta range for data collection	1.62 to 28.24°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	31452	
Independent reflections	6630 [R(int) = 0.0341]	
Completeness to theta = 28.24°	94.1 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6630 / 0 / 352	
Goodness-of-fit on F ²	1.068	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0298, wR2 = 0.0758	

R indices (all data)

R1 = 0.0323, wR2 = 0.0772

Largest diff. peak and hole

0.818 and -0.288 e.Å⁻³

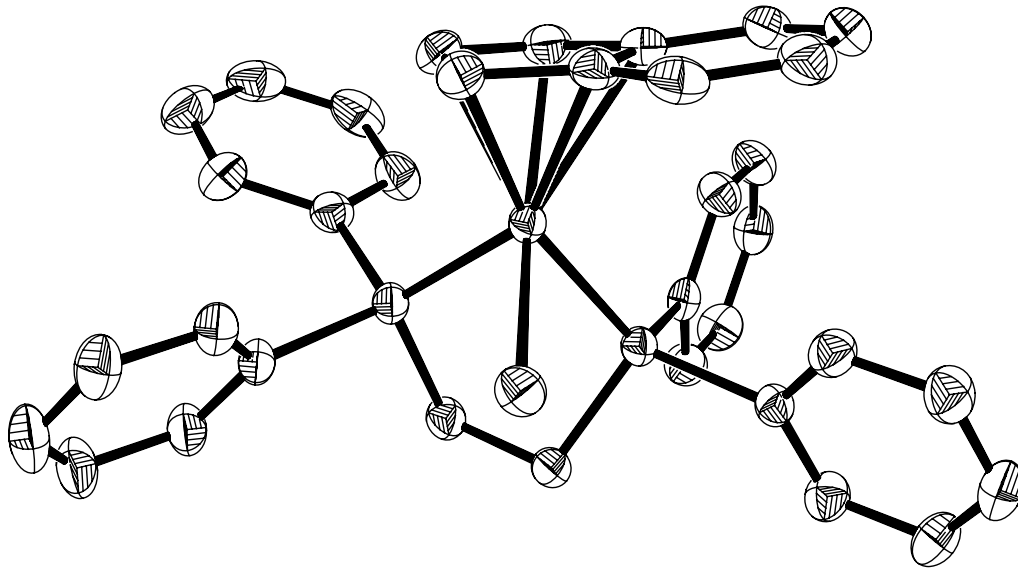


Abbildung 42: Schwingungsellipsoide für 2

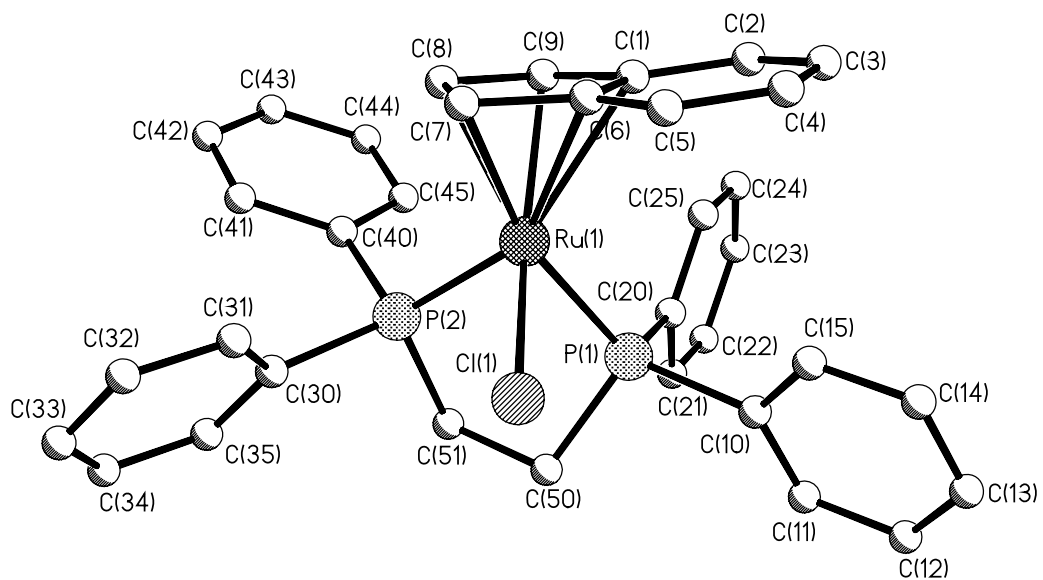


Abbildung 43: Nummerierung für 2

Struktur von [IndRu(dppp)Cl] im Kristall

Tabelle 39: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für [IndRu(dppp)Cl]

Identification code	09fafi1
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₃ ClP ₂ Ru
Formula weight	664.08
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 22.863(3) Å α = 90°. b = 11.4188(12) Å β = 107.388(2)°. c = 24.210(3) Å γ = 90°.
Volume	6031.6(11) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.739 mm ⁻¹
F(000)	2720
Crystal size	0.25 x 0.22 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	1.08 to 28.38°.
Index ranges	-30 ≤ h ≤ 28, -15 ≤ k ≤ 10, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	54258
Independent reflections	14956 [R(int) = 0.0984]
Completeness to theta = 28.38°	98.9 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	14956 / 0 / 721
Goodness-of-fit on F ²	1.027
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0691, wR2 = 0.1221
R indices (all data)	R1 = 0.1203, wR2 = 0.1366
Largest diff. peak and hole	1.711 and -0.755 e.Å ⁻³

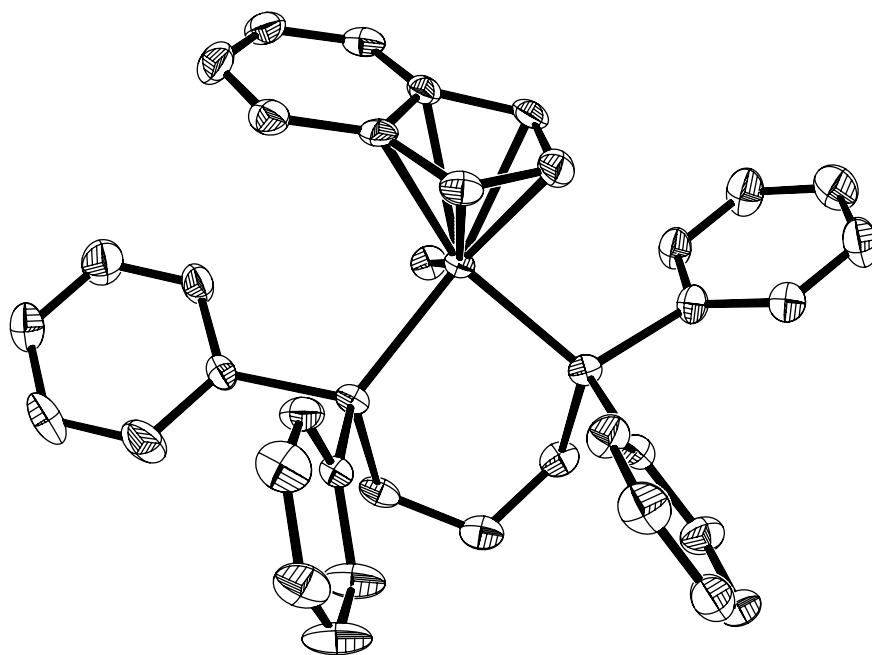


Abbildung 44: Schwingungsellipsoide für [IndRu(dppp)Cl]

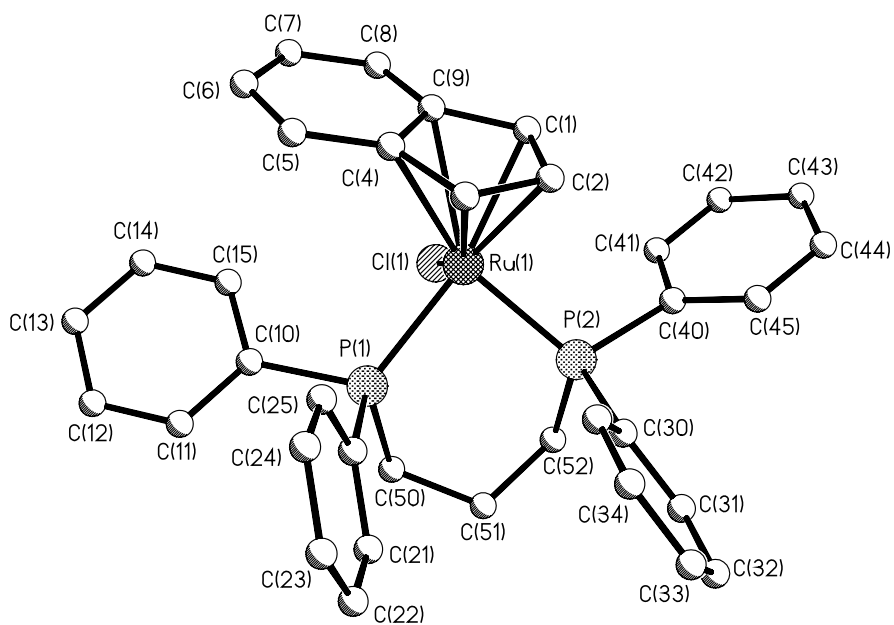


Abbildung 45: Nummerierung für [IndRu(dppp)Cl]

Struktur von [IndRu(dpype)Cl] (**3**) im KristallTabelle 40: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **3**

Identification code	10fafi1	
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₇ ClN ₄ P ₂ Ru	
Formula weight	605.99	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.4419(8) Å	α = 90°.
	b = 10.9293(7) Å	β = 92.3390(10)°.
	c = 17.4421(11) Å	γ = 90°.
Volume	2560.3(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.572 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.866 mm ⁻¹	
F(000)	1232	
Crystal size	0.2 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	2.20 to 28.28°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	57011	
Independent reflections	6053 [R(int) = 0.0336]	
Completeness to theta = 28.28°	95.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6053 / 0 / 316	
Goodness-of-fit on F ²	1.057	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0251, wR2 = 0.0625	
R indices (all data)	R1 = 0.0301, wR2 = 0.0645	
Largest diff. peak and hole	0.651 and -0.231 e.Å ⁻³	

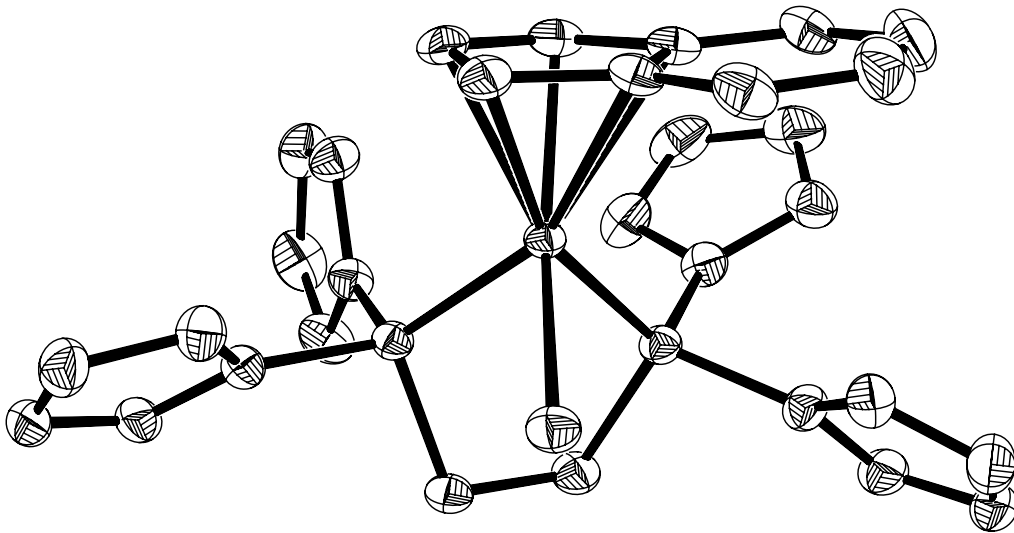


Abbildung 46: Schwingungsellipsoide für 3

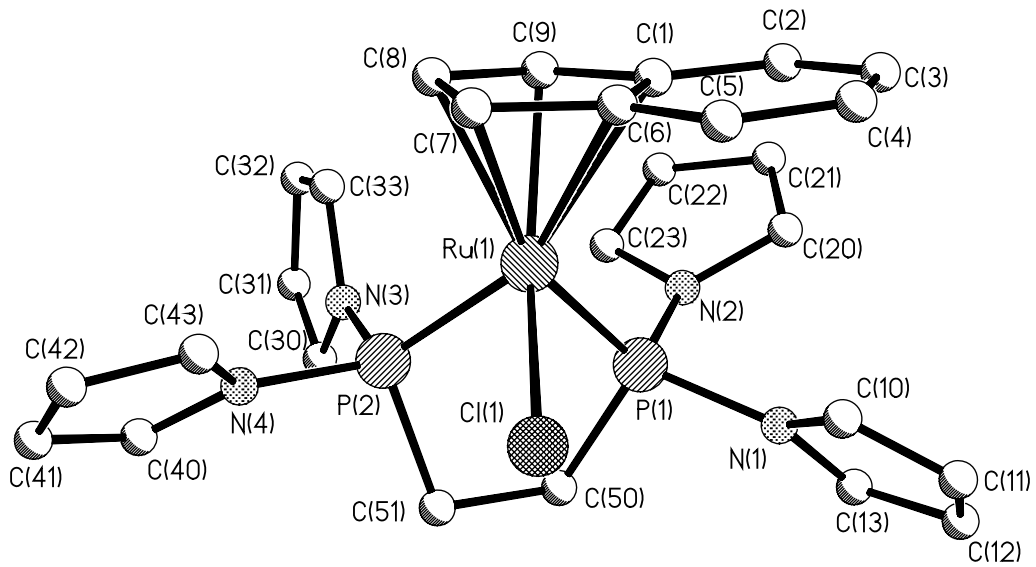


Abbildung 47: Nummerierung für 3

Struktur von [IndRu(DIOP)Cl] (**4**) im KristallTabelle 41: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **4**

Identification code	26fafil2
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₉ ClO ₂ P ₂ Ru
Formula weight	750.17
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 11.4274(7) Å α = 90°. b = 18.9957(11) Å β = 106.2360(10)°. c = 16.8264(10) Å γ = 90°.
Volume	3506.9(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.421 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.649 mm ⁻¹
F(000)	1544
Crystal size	0.23 x 0.21 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	1.65 to 28.40°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -22 ≤ l ≤ 22
Reflections collected	77768
Independent reflections	17538 [R(int) = 0.0853]
Completeness to theta = 28.40°	99.6 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	17538 / 1 / 854
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0585, wR2 = 0.1143
R indices (all data)	R1 = 0.0792, wR2 = 0.1217
Absolute structure parameter	-0.01(3)
Largest diff. peak and hole	1.046 and -0.637 e.Å ⁻³

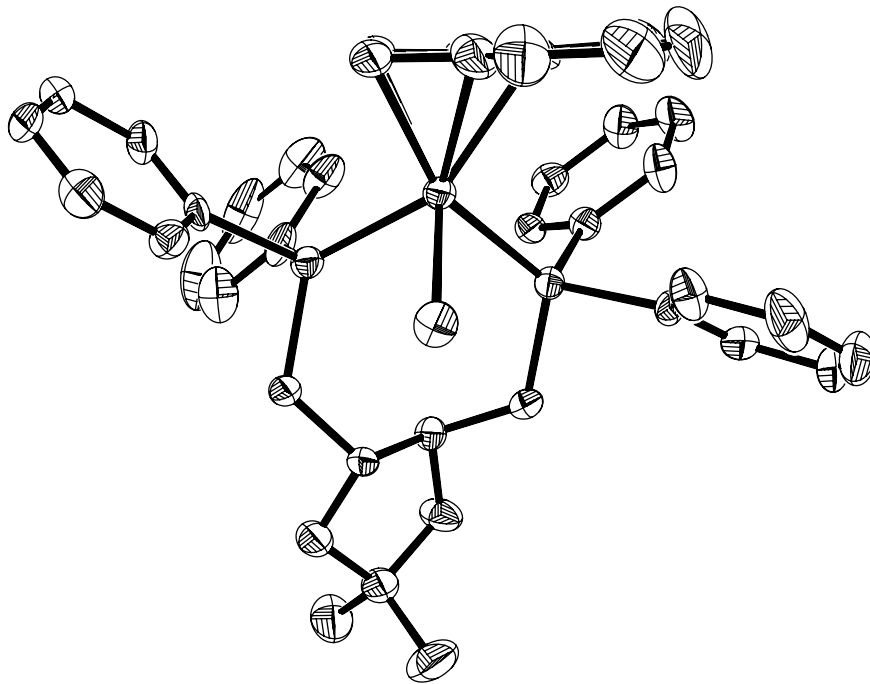


Abbildung 48: Schwingungsellipsoide für 4

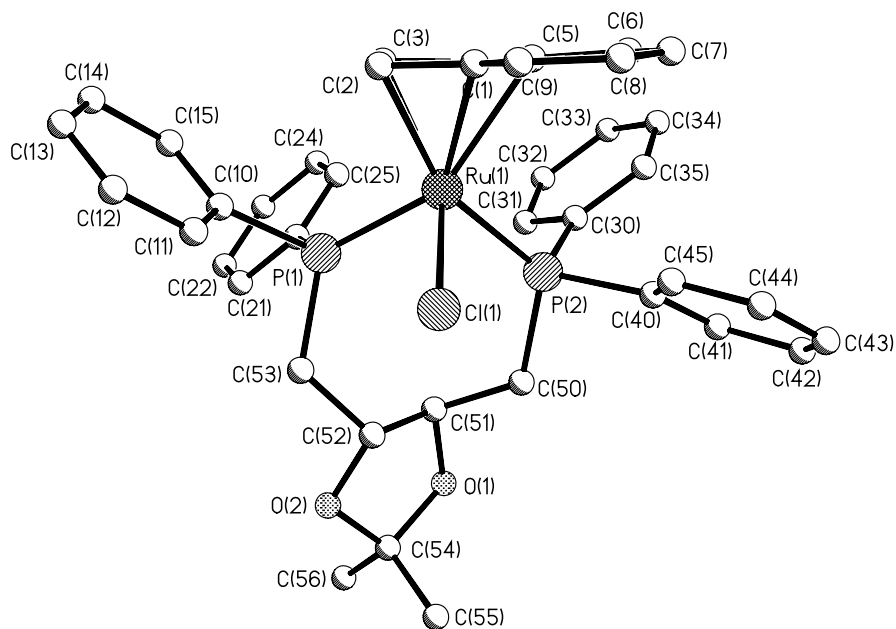


Abbildung 49: Nummerierung für 4

Struktur von [IndRu(CHIRAPHOS)Cl] (**5**) im KristallTabelle 42: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **5**

Identification code	16fafil
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₅ ClP ₂ Ru
Formula weight	678.11
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 9.8792(6) Å α = 90°. b = 16.4873(10) Å β = 113.6160(10)°. c = 10.4009(6) Å γ = 90°.
Volume	1552.23(16) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.451 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.720 mm ⁻¹
F(000)	696
Crystal size	0.22 x 0.19 x 0.17 mm ³
Theta range for data collection	2.14 to 28.41°.
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -21 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	31734
Independent reflections	7762 [R(int) = 0.0569]
Completeness to theta = 28.41°	99.7 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7762 / 1 / 372
Goodness-of-fit on F ²	1.067
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0382, wR2 = 0.0794
R indices (all data)	R1 = 0.0419, wR2 = 0.0809
Absolute structure parameter	0.00(2)
Largest diff. peak and hole	0.914 and -0.393 e.Å ⁻³

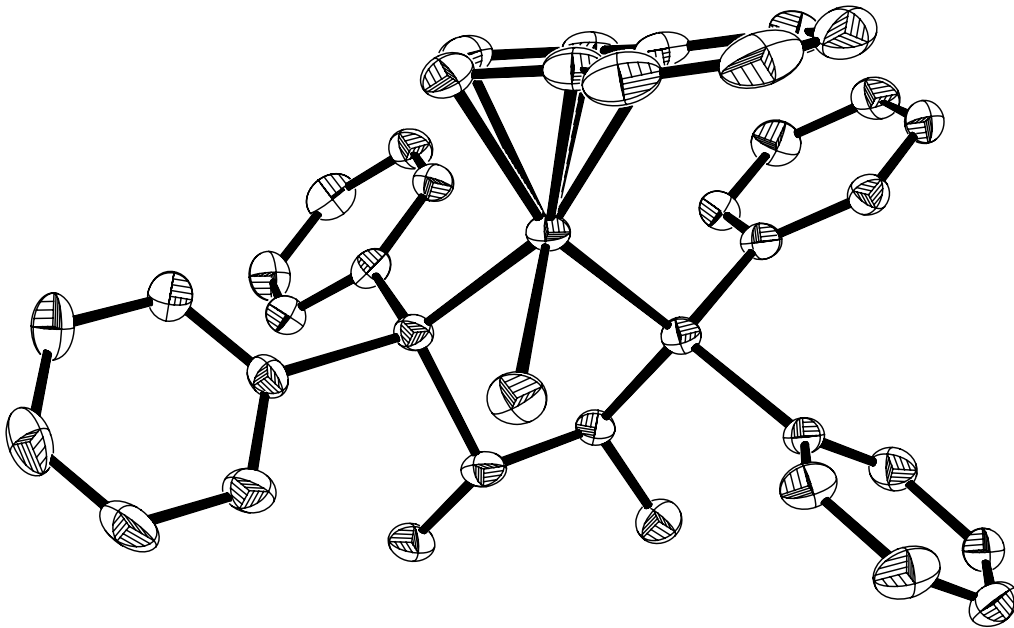


Abbildung 50: Schwingungsellipsoide für 5

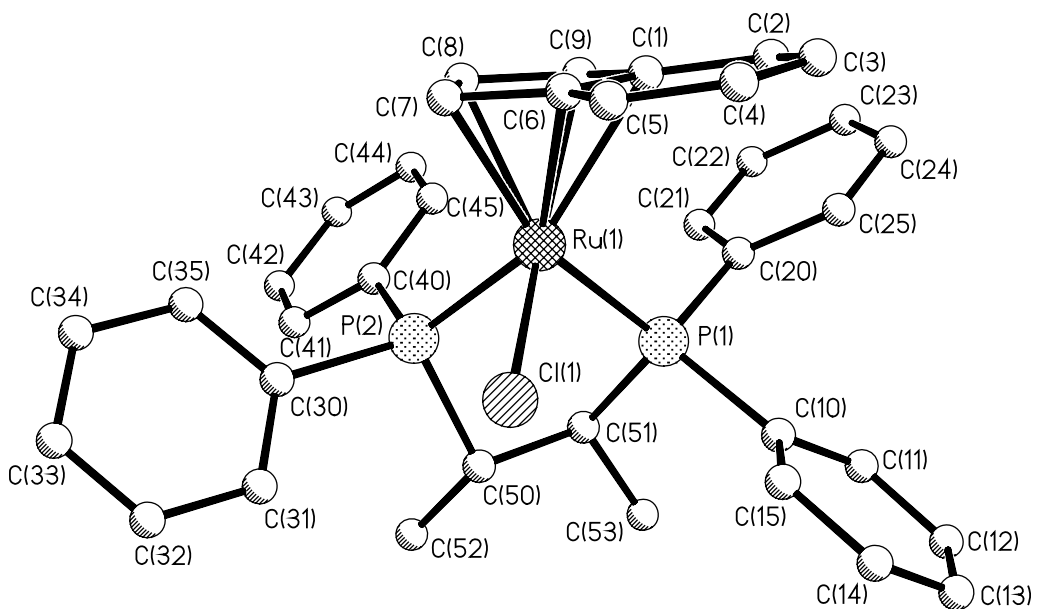


Abbildung 51: Nummerierung für 5

Struktur von [IndRu(dppe){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**11**) im KristallTabelle 43: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **11**

Identification code	25fafil
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₇ F ₆ P ₃ RuS x C ₅ H ₁₂
Formula weight	953.90
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/n
Unit cell dimensions	a = 11.5756(11) Å α = 90°. b = 19.1256(18) Å β = 100.382(2)°. c = 19.8876(17) Å γ = 90°.
Volume	4330.8(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.463 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.580 mm ⁻¹
F(000)	1960
Crystal size	0.27 x 0.25 x 0.23 mm ³
Theta range for data collection	2.08 to 28.40°.
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -25 ≤ k ≤ 25, -26 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	58098
Independent reflections	10769 [R(int) = 0.1322]
Completeness to theta = 28.40°	99.1 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10769 / 0 / 525
Goodness-of-fit on F ²	1.008
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0740, wR2 = 0.1803
R indices (all data)	R1 = 0.1499, wR2 = 0.2118
Largest diff. peak and hole	1.920 and -1.216 e.Å ⁻³

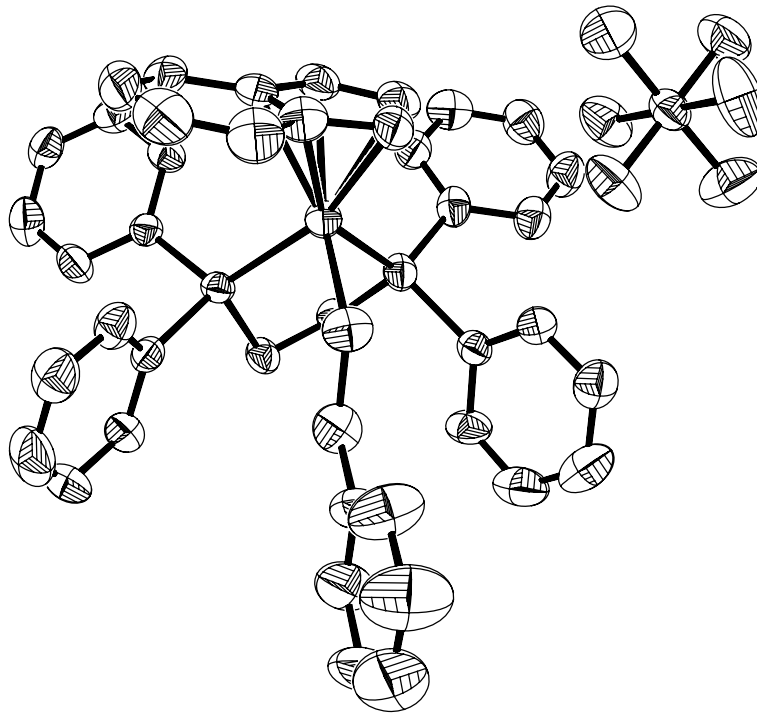


Abbildung 52: Schwingungsellipsoide für 11

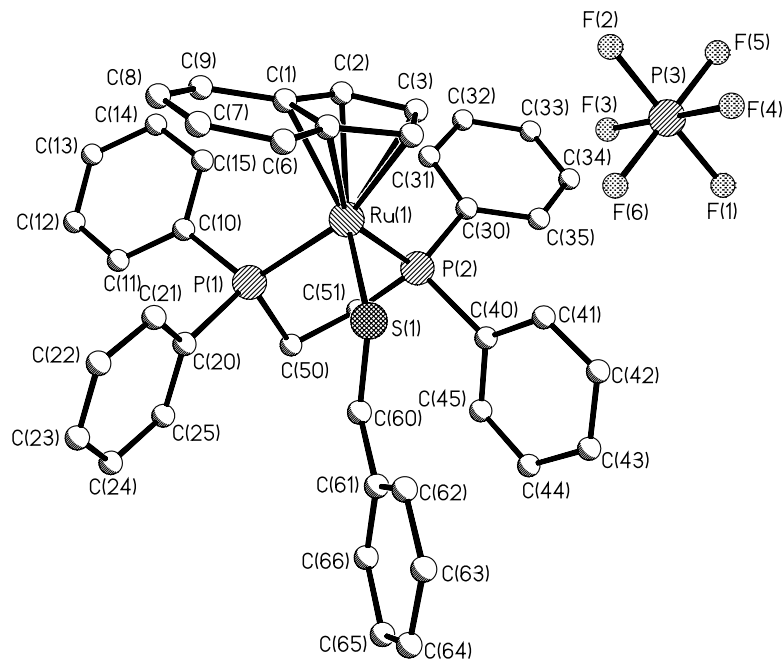


Abbildung 53: Nummerierung für 11

Struktur von [IndRu(dppe){SCH(*p*-MeO-C₆H₄)}]PF₆ (**12**) im Kristall

Tabelle 44: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **12**

Identification code	19fafi2	
Empirical formula	C ₄₃ H ₃₉ F ₆ OP ₃ RuS x C ₃ H ₆ O	
Formula weight	969.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.1595(10) Å	α = 90°.
	b = 20.1116(15) Å	β = 98.9580(10)°.
	c = 16.6305(12) Å	γ = 90°.
Volume	4347.7(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.482 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	
F(000)	1984	
Crystal size	0.29 x 0.27 x 0.25 mm ³	
Theta range for data collection	1.57 to 28.28°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 26, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	97270	
Independent reflections	10320 [R(int) = 0.0296]	
Completeness to theta = 28.28°	95.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10320 / 0 / 535	
Goodness-of-fit on F ²	1.063	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0308, wR2 = 0.0763	
R indices (all data)	R1 = 0.0330, wR2 = 0.0776	
Largest diff. peak and hole	0.646 and -0.324 e.Å ⁻³	

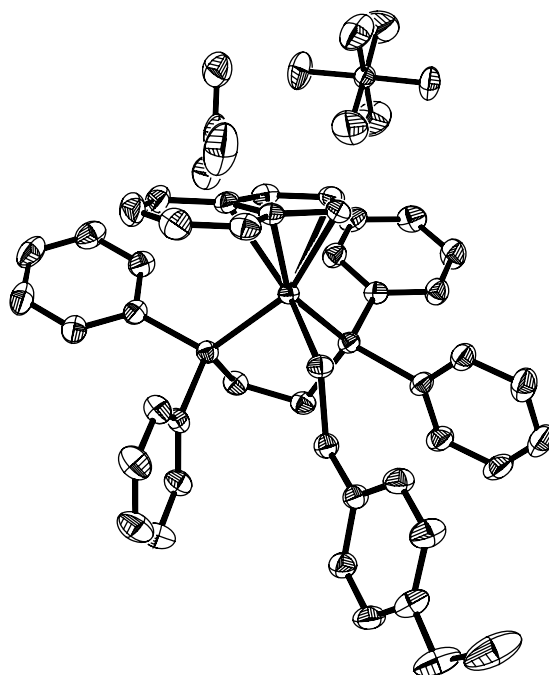


Abbildung 54: Schwingungsellipsoide für 12

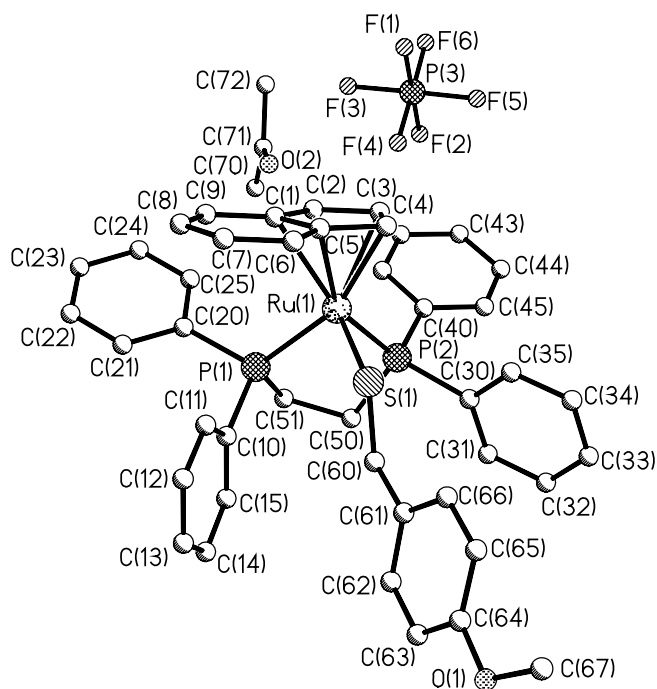


Abbildung 55: Nummerierung für 12

Struktur von [IndRu(dppe){SCH(*p*-Cl-C₆H₄)}]PF₆ (**13**) im KristallTabelle 45: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **13**

Identification code	22fafil	
Empirical formula	C ₄₂ H ₃₆ ClF ₆ P ₃ RuS x C ₃ H ₆ O	
Formula weight	974.28	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 13.0587(8) Å	α = 90°.
	b = 20.1664(13) Å	β = 98.5620(10)°.
	c = 16.6550(11) Å	γ = 90°.
Volume	4337.2(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.492 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.642 mm ⁻¹	
F(000)	1984	
Crystal size	0.3 x 0.3 x 0.3 mm ³	
Theta range for data collection	1.58 to 28.31°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 26, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	98702	
Independent reflections	10456 [R(int) = 0.0552]	
Completeness to theta = 28.31°	96.9 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10456 / 7 / 535	
Goodness-of-fit on F ²	1.040	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0345, wR2 = 0.0868	
R indices (all data)	R1 = 0.0494, wR2 = 0.0905	
Largest diff. peak and hole	0.656 and -0.484 e.Å ⁻³	

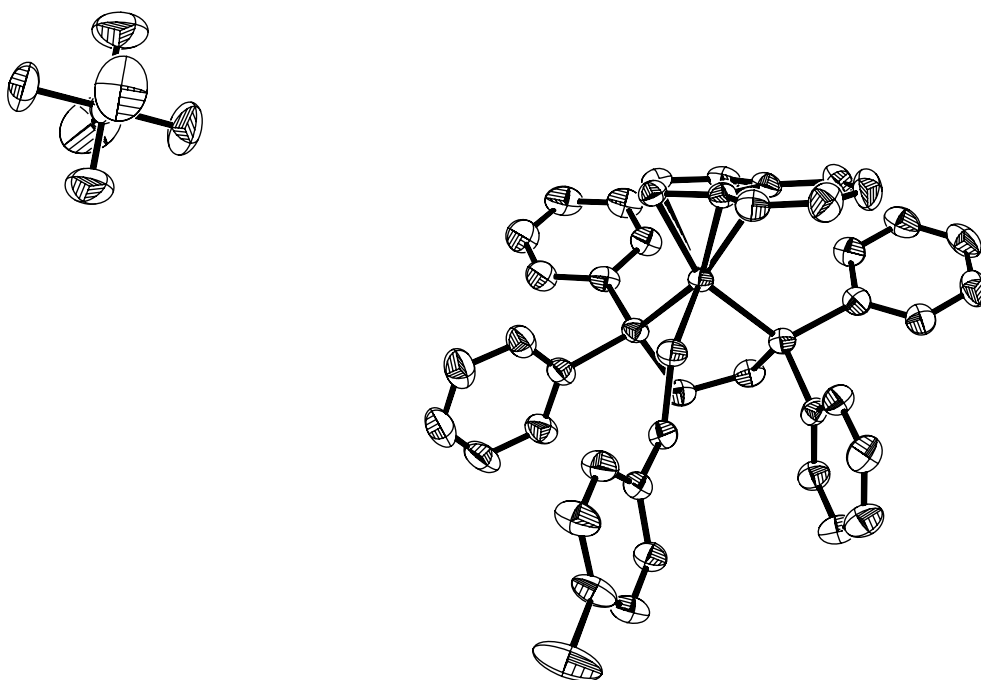


Abbildung 56: Schwingungsellipsoide für 13

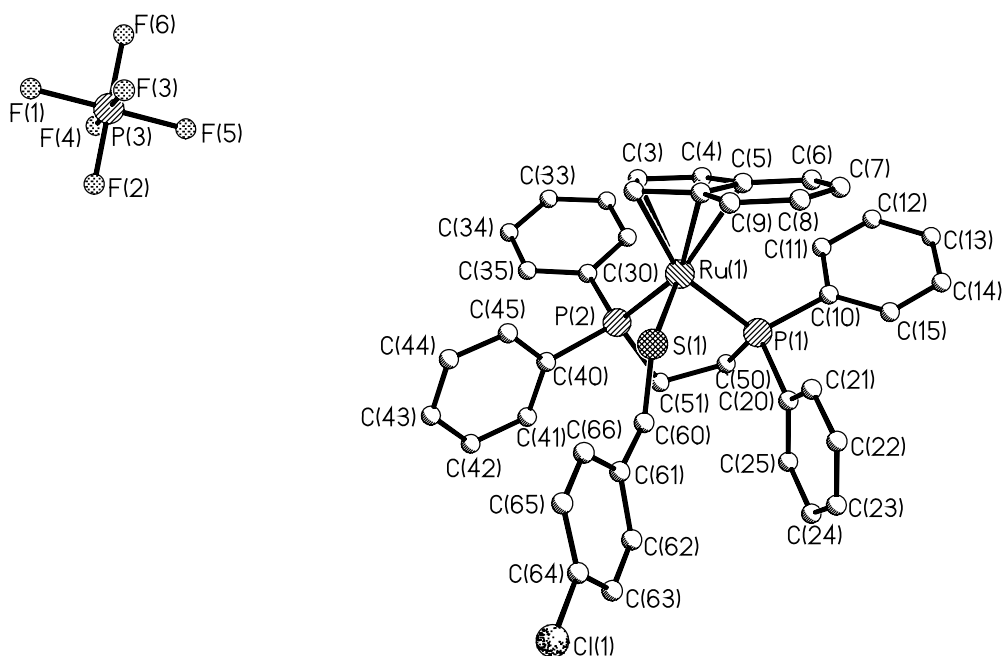


Abbildung 57: Nummerierung für 13

Struktur von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**16a**) im Kristall

Tabelle 46: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16a**

Identification code	30fafi_mk	
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₁ F ₆ P ₃ RuS	
Formula weight	909.81	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 13.1944(19) Å	α = 90°.
	b = 12.3537(18) Å	β = 111.248(3)°.
	c = 14.108(2) Å	γ = 90°.
Volume	2143.2(5) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.410 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.583 mm ⁻¹	
F(000)	928	
Crystal size	0.30 x 0.25 x 0.19 mm ³	
Theta range for data collection	1.66 to 26.22°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -15 ≤ k ≤ 14, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	22178	
Independent reflections	8444 [R(int) = 0.0641]	
Completeness to theta = 26.22°	99.4 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8444 / 1 / 468	
Goodness-of-fit on F ²	1.111	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0599, wR2 = 0.1472	
R indices (all data)	R1 = 0.0637, wR2 = 0.1493	
Absolute structure parameter	0.02(4)	
Largest diff. peak and hole	1.125 and -1.391 e.Å ⁻³	

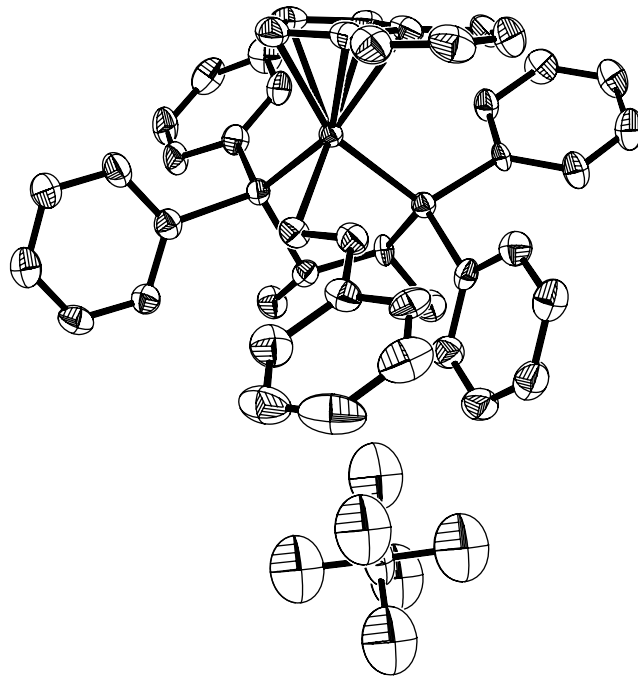


Abbildung 58: Schwingungsellipsoide für **16a**

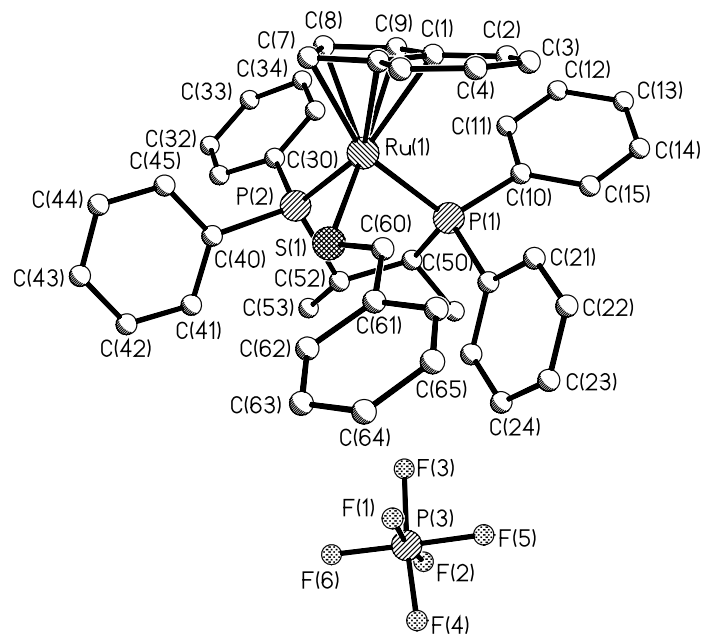


Abbildung 59: Nummerierung für **16a**

Struktur von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆H₅)}]PF₆ (**16b**) im Kristall

Tabelle 47: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16b**

Identification code	33fafil
Empirical formula	C ₄₄ H ₄₁ F ₆ P ₃ RuS
Formula weight	909.81
Temperature	193(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)
Unit cell dimensions	a = 16.8126(14) Å α = 90°. b = 11.3052(9) Å β = 94.938(2)°. c = 21.4844(18) Å γ = 90°.
Volume	4068.4(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.485 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.614 mm ⁻¹
F(000)	1856
Crystal size	0.22 x 0.20 x 0.15 mm ³
Theta range for data collection	0.95 to 28.42°.
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 15, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	41027
Independent reflections	20127 [R(int) = 0.0433]
Completeness to theta = 28.42°	99.3 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	20127 / 1 / 935
Goodness-of-fit on F ²	1.084
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0758, wR2 = 0.1776
R indices (all data)	R1 = 0.0903, wR2 = 0.1860
Absolute structure parameter	0.09(4)
Largest diff. peak and hole	1.667 and -1.047 e.Å ⁻³

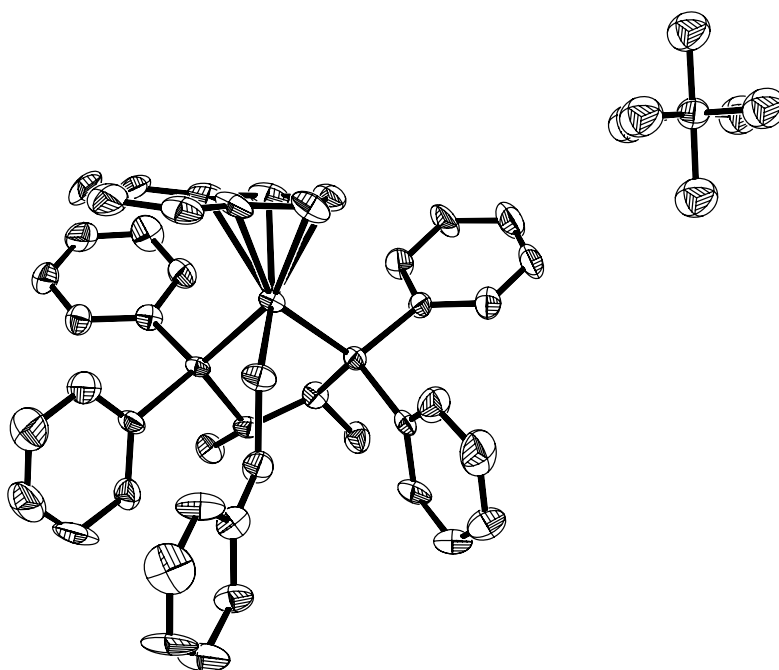


Abbildung 60: Schwingungsellipsoide für **16b**

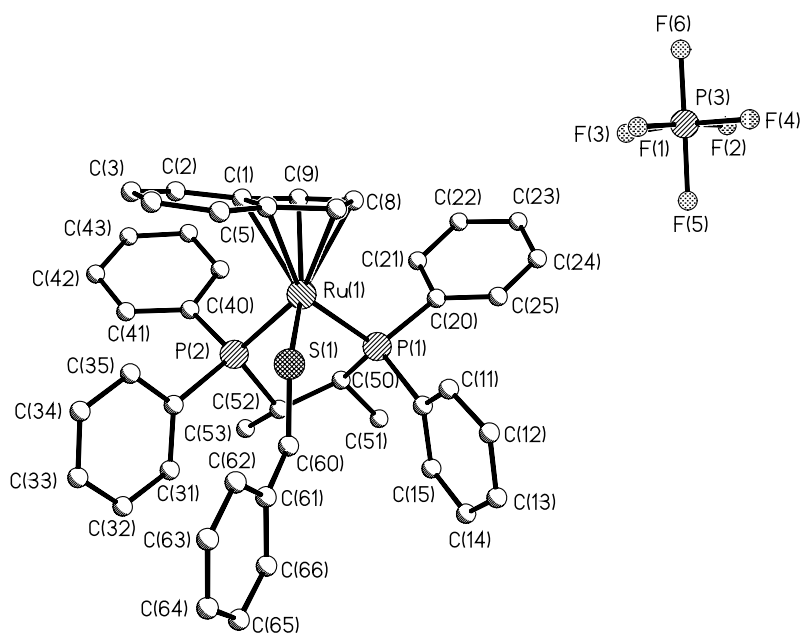


Abbildung 61: Nummerierung für **16b**

Struktur von [IndRu(CHIRAPHOS){SCH(C₆F₅)}]PF₆ (**18**) im Kristall

Tabelle 48: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **18**

Identification code	36fafil
Empirical formula	C ₄₄ H ₃₆ F ₁₁ P ₃ RuS x C ₃ H ₆ O
Formula weight	1057.85
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2(1)2(1)2(1)
Unit cell dimensions	a = 11.2864(19) Å α = 90°. b = 18.334(3) Å β = 90°. c = 21.920(4) Å γ = 90°.
Volume	4535.8(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.549 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.579 mm ⁻¹
F(000)	2144
Crystal size	0.38 x 0.28 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	1.45 to 28.43°.
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -23 ≤ k ≤ 23, -28 ≤ l ≤ 28
Reflections collected	74671
Independent reflections	10666 [R(int) = 0.0968]
Completeness to theta = 28.43°	95.5 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	10666 / 0 / 545
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0579, wR2 = 0.1571
R indices (all data)	R1 = 0.0911, wR2 = 0.1777
Absolute structure parameter	0.01(4)
Largest diff. peak and hole	1.861 and -1.228 e.Å ⁻³

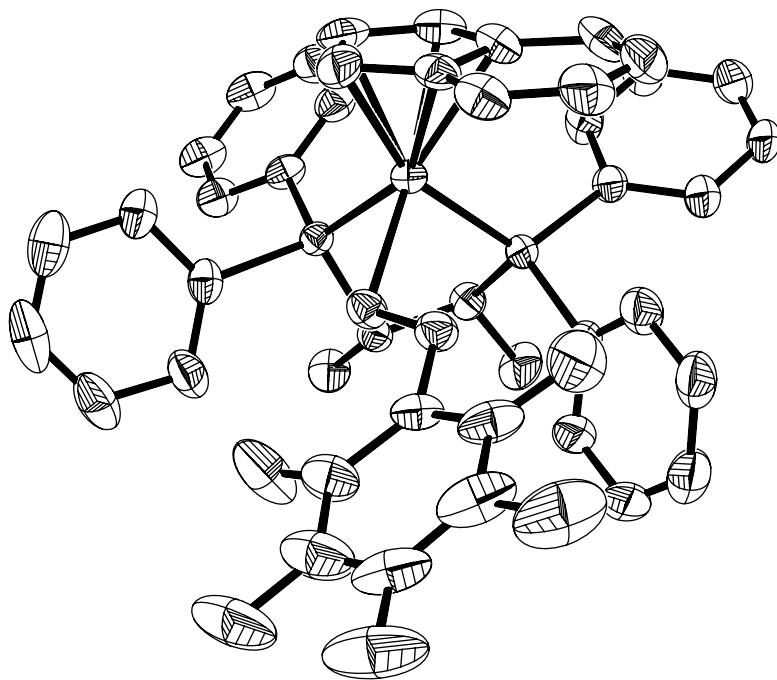


Abbildung 62: Schwingungsellipsoide für **18**

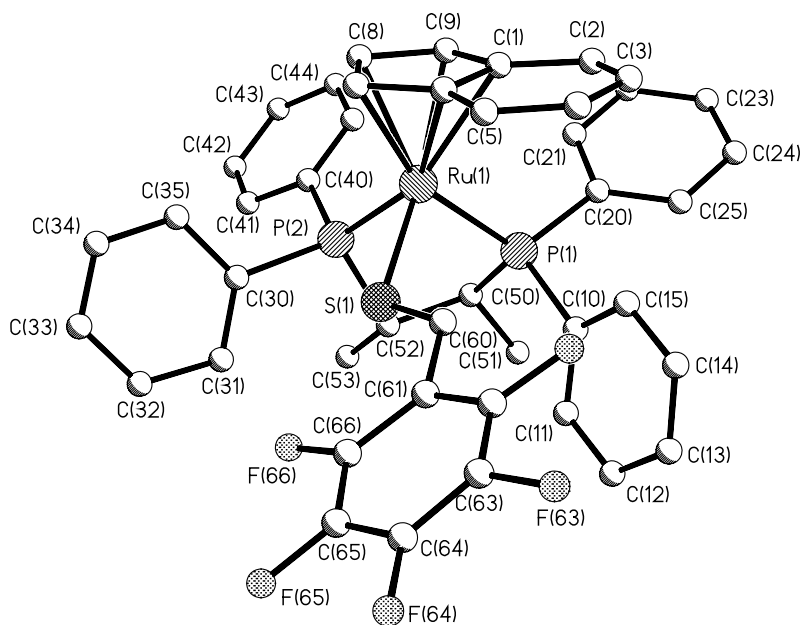


Abbildung 63: Nummerierung für **18**

Struktur von [IndRu(dppe)(NCMe)]PF₆ (**26**) im KristallTabelle 49: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **26**

Identification code	12fafi1	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ F ₆ NP ₃ Ru	
Formula weight	800.63	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 19.1505(12) Å	α = 90°.
	b = 9.1594(6) Å	β = 112.6490(10)°.
	c = 21.7670(14) Å	γ = 90°.
Volume	3523.6(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.509 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.641 mm ⁻¹	
F(000)	1624	
Crystal size	0.27 x 0.24 x 0.19 mm ³	
Theta range for data collection	1.91 to 28.37°.	
Index ranges	-25 ≤ h ≤ 25, -12 ≤ k ≤ 12, -29 ≤ l ≤ 29	
Reflections collected	73074	
Independent reflections	8799 [R(int) = 0.0801]	
Completeness to theta = 28.37°	99.7 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8799 / 0 / 434	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0589, wR2 = 0.1682	
R indices (all data)	R1 = 0.0832, wR2 = 0.1843	
Largest diff. peak and hole	5.501 and -0.527 e.Å ⁻³	

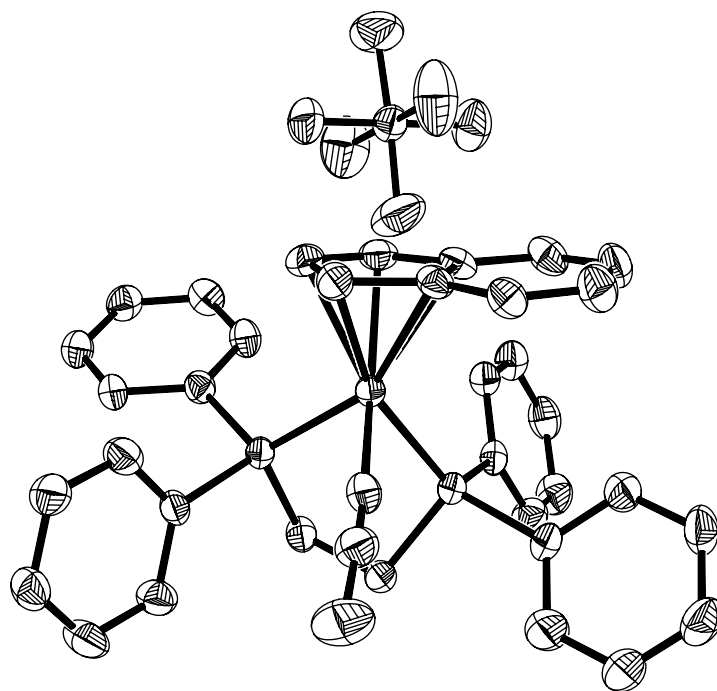


Abbildung 64: Schwingungsellipsoide für **26**

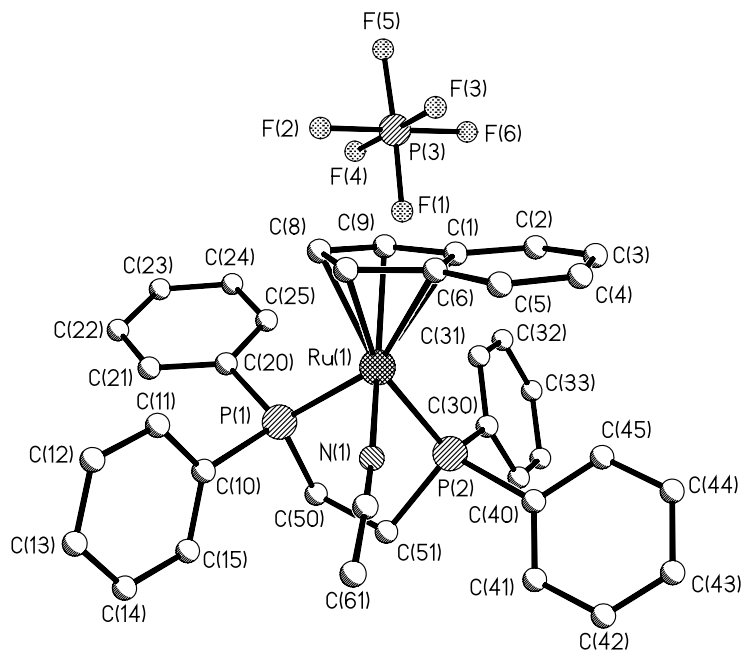


Abbildung 65: Nummerierung für **26**

Struktur von [IndRu{P(Ph)₂CH(CH₃)CH(CH₃)P(O)(Ph)₂}(PPh₃)]PF₆ im Kristall

Tabelle 50: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für
[IndRu{P(Ph)₂CH(CH₃)CH(CH₃)P(O)(Ph)₂}(PPh₃)]PF₆

Identification code	31fafil	
Empirical formula	C ₅₅ H ₅₀ F ₆ OP ₄ Ru	
Formula weight	1065.90	
Temperature	193(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)	
Unit cell dimensions	a = 9.9497(6) Å	α = 90°.
	b = 20.6497(12) Å	β = 106.0500(10)°.
	c = 13.5073(8) Å	γ = 90°.
Volume	2667.0(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.471 mm ⁻¹	
F(000)	1092	
Crystal size	0.24 x 0.1 x 0.1 mm ³	
Theta range for data collection	1.85 to 26.11°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 25, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	25512	
Independent reflections	10515 [R(int) = 0.0437]	
Completeness to theta = 26.11°	99.6 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10515 / 1 / 606	
Goodness-of-fit on F ²	1.035	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0432, wR2 = 0.0936	
R indices (all data)	R1 = 0.0473, wR2 = 0.0955	
Absolute structure parameter	0.00(2)	
Largest diff. peak and hole	0.852 and -0.412 e.Å ⁻³	

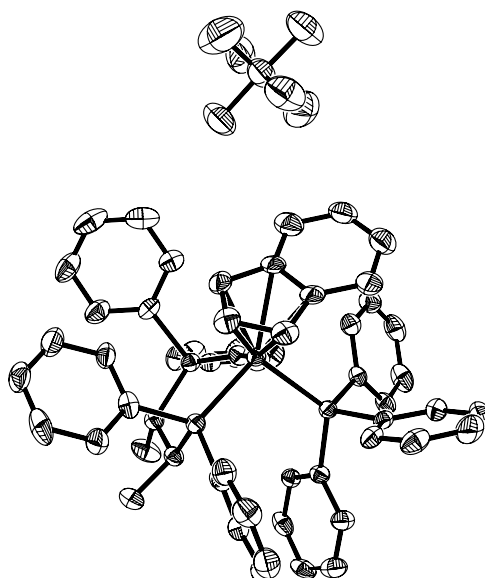


Abbildung 66: Schwingungsellipsoide für
[IndRu{P(Ph)₂CH(CH₃)CH(CH₃)P(O)(Ph)₂}(PPh₃)]PF₆

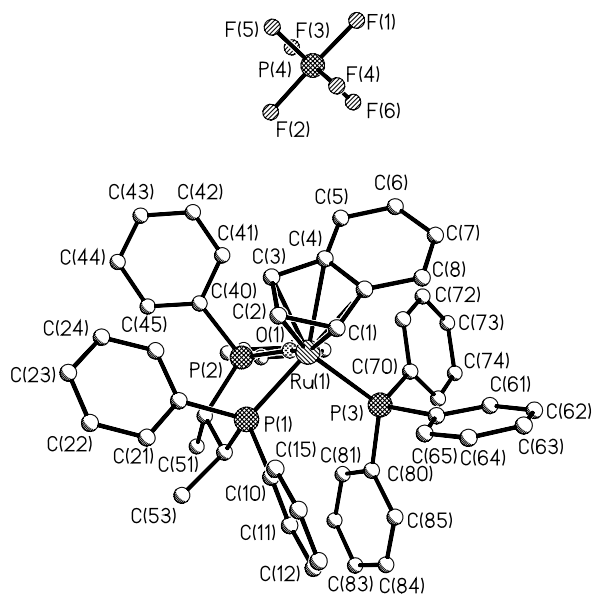


Abbildung 67: Nummerierung für
[IndRu{P(Ph)₂CH(CH₃)CH(CH₃)P(O)(Ph)₂}(PPh₃)]PF₆

Struktur von [IndRu(dppe){SCH(acac)(*p*-MeO-C₆H₄)}] (**41**) im Kristall

Tabelle 51: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **41**

Identification code	35fafil
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₆ O ₃ P ₂ RuS
Formula weight	865.92
Temperature	173(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca
Unit cell dimensions	a = 16.3931(19) Å α = 90°. b = 20.205(3) Å β = 90°. c = 26.930(3) Å γ = 90°.
Volume	8919.7(18) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.290 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.509 mm ⁻¹
F(000)	3584
Crystal size	0.29 x 0.25 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	1.51 to 26.18°.
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 20, -24 ≤ k ≤ 24, -31 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	98317
Independent reflections	8867 [R(int) = 0.0610]
Completeness to theta = 26.18°	99.2 %
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8867 / 0 / 499
Goodness-of-fit on F ²	1.205
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0448, wR2 = 0.1012
R indices (all data)	R1 = 0.0510, wR2 = 0.1042
Largest diff. peak and hole	0.673 and -0.404 e.Å ⁻³

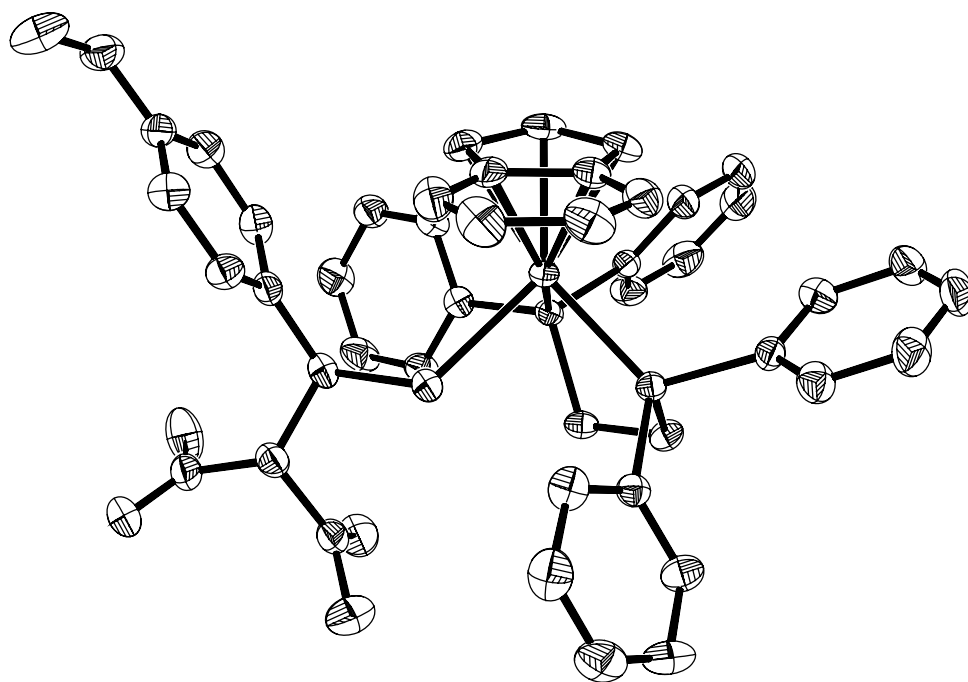


Abbildung 68: Schwingungsellipsoide für 41

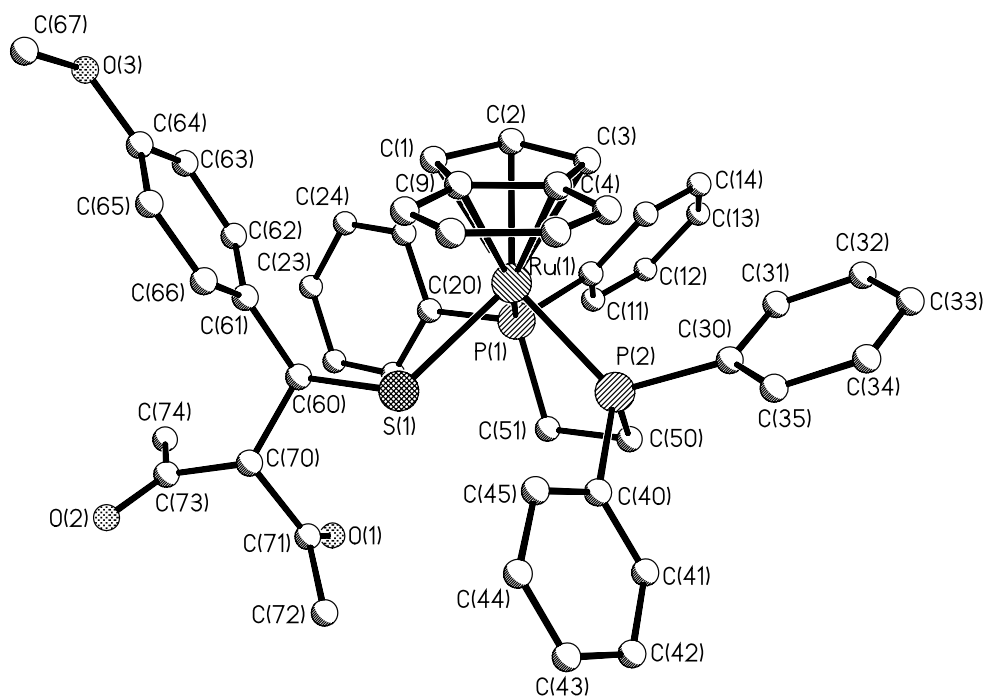


Abbildung 69: Nummerierung für 41

Struktur von [IndRu(dppe){SCH(maese)(*p*-Cl-C₆H₄)}] (**52**) im Kristall

Tabelle 52: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **52**

Identification code	34fafil2	
Empirical formula	C ₄₉ H ₄₇ ClO ₃ P ₂ RuS	
Formula weight	914.39	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.374(3) Å	α = 72.082(5)°.
	b = 13.496(4) Å	β = 82.188(5)°.
	c = 19.082(5) Å	γ = 79.115(5)°.
Volume	2247.9(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.351 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.566 mm ⁻¹	
F(000)	944	
Crystal size	0.19 x 0.10 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	1.67 to 26.13°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	47784	
Independent reflections	8897 [R(int) = 0.0389]	
Completeness to theta = 26.13°	99.3 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8897 / 1 / 525	
Goodness-of-fit on F ²	1.149	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0643, wR2 = 0.1771	
R indices (all data)	R1 = 0.0675, wR2 = 0.1795	
Largest diff. peak and hole	2.329 and -1.689 e.Å ⁻³	

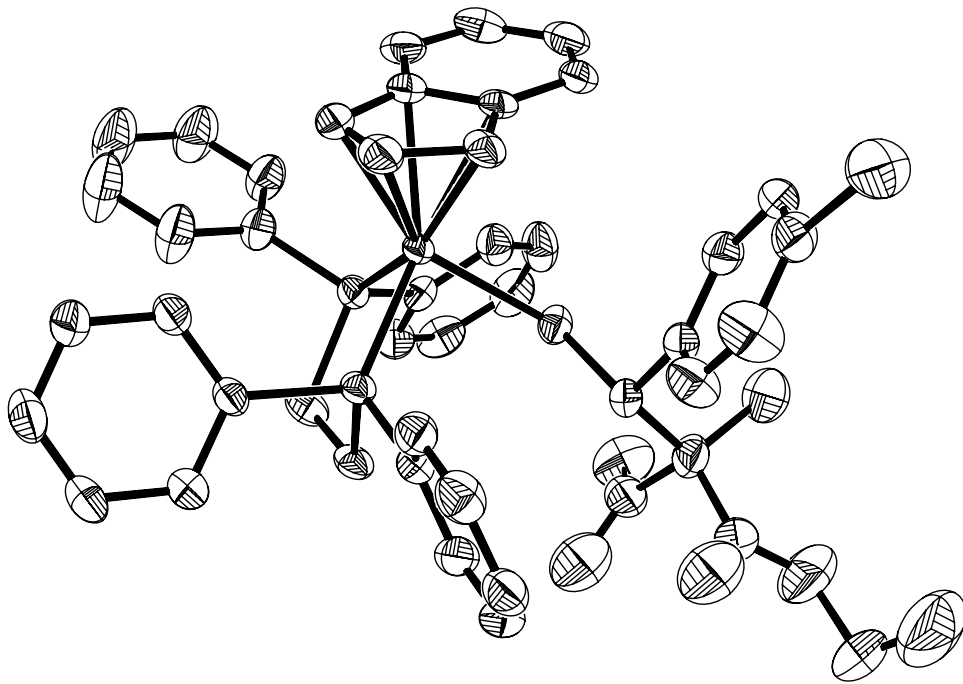


Abbildung 70: Schwingungsellipsoide für **52**

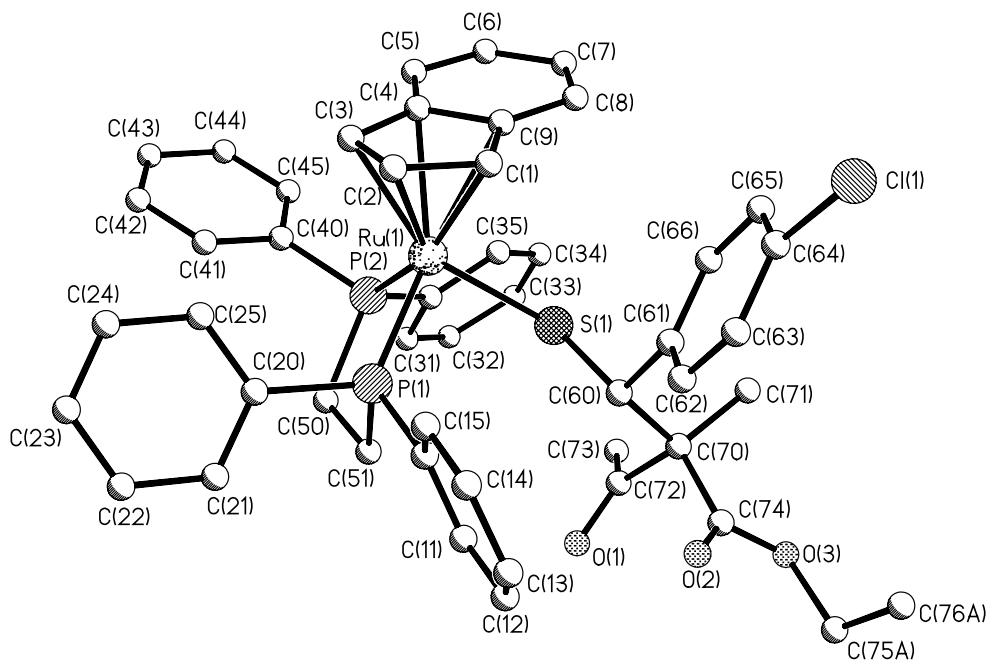


Abbildung 71: Nummerierung für **52**

Struktur von [Ru(dppe)₂Cl₂] (**69**) im KristallTabelle 53: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **69**

Identification code	11fafi1	
Empirical formula	C ₅₂ H ₄₈ Cl ₂ P ₄ Ru x C ₆ H ₆	
Formula weight	1046.86	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.1477(10) Å	α = 67.072(2)°.
	b = 10.4884(10) Å	β = 72.578(2)°.
	c = 12.8634(13) Å	γ = 83.706(2)°.
Volume	1203.0(2) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.445 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.610 mm ⁻¹	
F(000)	540	
Crystal size	0.25 x 0.20 x 0.17 mm ³	
Theta range for data collection	1.79 to 28.18°.	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	21075	
Independent reflections	5485 [R(int) = 0.0194]	
Completeness to theta = 28.18°	92.8 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.90 and 0.7124598	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5485 / 0 / 295	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0269, wR2 = 0.0732	
R indices (all data)	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0742	
Largest diff. peak and hole	0.595 and -0.503 e.Å ⁻³	

Lebenslauf

Frank Fischer geb. am 27.04.1976 in Würzburg

Schule:

1982 – 1986 Grundschule Markt Einersheim
1986 – 1995 Armin-Knab-Gymnasium in Kitzingen (Abitur Juni 1995)

Zivildienst:

09/1995 – 09/1996 Arbeiter-Samariter-Bund Würzburg

Studium:

10/1996 Aufnahme des Studiums der Chemie an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg
10/1999 Diplom-Vorprüfung
07/2002 Diplom-Hauptprüfung
09/2002 – 07/2003 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg unter Anleitung von Prof. Dr. W. A. Schenk zum Thema: „Indenyl-Halbsandwich-Komplexe des Rutheniums“
08/2003 – 03/2006 Anfertigung der vorliegenden Dissertation im gleichen Arbeitskreis

Studienbegleitende Tätigkeiten:

10/2001 – 07/2002 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
10/2002 – 06/2003 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg
08/2003 – 03/2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Würzburg, den

.....

(Frank Fischer)